



Vliv klimatu a UV záření na vlastnosti biokompozitů s odpadními plnivými

Bakalářská práce

Studijní program:

B2301 Strojní inženýrství

Studijní obor:

Strojní inženýrství

Autor práce:

Tereza Hujerová

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Katedra strojírenské technologie





Zadání bakalářské práce

Vliv klimatu a UV záření na vlastnosti biokompozitů s odpadními plnivý

Jméno a příjmení: **Tereza Hujerová**
Osobní číslo: S17000042
Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní obor: Strojní inženýrství
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: **2020/2021**

Zásady pro vypracování:

1. Rešerše kompozitních materiálů z hlediska typu plniva a matrice.
2. Problematika stárnutí plastů, vliv klimatu a UV záření na vlastnosti biopolymerů.
3. Příprava zkušebních vzorků pro vybranou biopolymerní matrici a odpadní plnivo.
4. Provedení experimentálních měření stárnutí.
5. Diskuze výsledků, závěr.

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

grafy, obrázky, tabulky
cca 35 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. Verze knihy: 15. Online: [Code Creator], 2015. ISBN 978-80-88058-66-3.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [3] MEISSNER, B. a ZILVAR, V. *Fyzika polymerů*. SNTL/ALFA, Praha 1987.
- [4] RITTER, Elizabeth, ed. *Thermoplastic composites: emerging technology, uses and prospects*. New York: Nova Publishers, 2017. ISBN 978-1-5361-0707-4.
- [5] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: Processing and Products*. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-26698-7.

Vedoucí práce:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
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 bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

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

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

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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 bakalářská 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 vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

28. června 2021

Tereza Hujerová

Vliv klimatu a UV záření na vlastnosti biokompozitů s odpadními plnivými

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá dopadem klimatických vlivů na stárnutí a změnu mechanických vlastností biopolymerních materiálů. Práce je rozdělena na teoretickou a experimentální část. Teoretická část je zaměřena na popis biopolymerů a částicových plniv používaných k přípravě biokompozitů. Dále obsahuje popis jednotlivých klimatických vlivů na stárnutí biopolymerů a klimatických zkoušek. Pro experimentální měření byla použita biopolymerní matrice PLA plněná kávovou sedlinou. Čistý biopolymer PLA i biokompozit PLA s kávovou sedlinou byly vystaveny zrychlenému stárnutí v solární klimatické komoře. Výsledky vlivu stárnutí na vlastnosti použitých materiálů byly hodnoceny pomocí ohybové, tahové a rázové zkoušky. Na závěr bylo provedeno i vizuální hodnocení.

Klíčová slova: biopolymery, kyselina polylactická, kávová sedlina, částicové plnivo, klimatická komora, stárnutí polymerů

The influence of climate and UV radiation on the properties of biocomposites with waste fillers

Annotation

This bachelor thesis deals with the impact of climatic influences on aging and change of mechanical properties of biopolymer materials. The thesis is divided into theoretical and experimental part. Theoretical part is focused on the description of biopolymers and particulate fillers used for preparation of biocomposites. It also contains a description of climatic influences on aging of biopolymers and description of climatic tests. A biopolymer matrix PLA filled with coffee grounds was used in experimental measurements. Both pure biopolymer PLA and biocomposite PLA filled with coffee grounds were subjected to accelerated aging in a solar climate chamber. Results of the aging effect on the material properties were evaluated using flexural, tensile and impact tests. Finally, also visual evaluation was accomplished.

Key words: biopolymers, polylactic acid, coffee grounds, particulate filler, climatic chamber, aging of biopolymers

Obsah

Seznam použitých zkratk	8
1 Úvod	10
2 Teoretická část	11
2.1 Polymery	11
2.2 Biopolymery	13
2.2.1 Biodegradabilní biopolymery	14
2.2.2 Oxodegradabilní bioplasty	15
2.3 Kompozity	15
2.3.1 Matrice	16
2.3.2 Plniva	17
2.4 Stárnutí polymerů a biopolymerů	19
2.4.1 Vliv světelného záření	20
2.4.2 Vliv kyslíku	21
2.4.3 Vliv ozonu	22
2.4.4 Vliv vody	22
2.4.5 Vliv teploty	22
2.4.6 Vliv atmosférických nečistot, abraze	23
2.5 Biodegradace polymerů a biopolymerů	23
2.6 Klimatické zkoušky a zkoušky odolnosti	24
2.6.1 Zkoušky přirozeného stárnutí	24
2.6.2 Zkoušky zrychleného stárnutí	26
3 Experimentální část	29
3.1 Matrice – biopolymer PLA	29
3.2 Plnivo – kávová sedlina	30
3.3 Příprava granulátu biokompozitu	31
3.4 Výroba zkušebních těles	32
3.5 Klima komora	33
3.6 Ohybová zkouška	35
3.7 Tahová zkouška	38
3.8 Rázová zkouška	41
3.9 Vizuální hodnocení	43
4 Vyhodnocení výsledků a diskuse	47
4.1 Ohybová zkouška	47
4.2 Tahová zkouška	48
4.3 Rázová zkouška Charpy	50

5	Závěr.....	52
6	POUŽITÁ LITERATURA.....	54

Seznam použitých zkratek

a_{cu}	rázová houževnatost Charpy pro tělesa bez vrubu	[kJ/m ²]
b	šířka	[mm]
E_c	rázová energie	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
h	tloušťka	[mm]
L_p	rozpětí mezi podpěrami	[mm]
T_f	teplota viskózního toku	[°C]
T_m	teplota tání	[°C]
v	zkušební rychlost	[mm/min]
ϵ_b	poměrné prodloužení při přetržení	[%]
σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
ASTM	American society for testing and materials	
C	uhlík	
D-OUT-F	outdoor long-term test, daytime humid climate	
H	vodík	
EP	epoxidová pryskyřice	
O	kyslík	
PE	polyetylen	
PEA	polyesteramid	
PF	fenolformaldehydová pryskyřice	
PHA	polyhydroxyalkanoát	
PHB	polyhydroxybutyrát	
PLA	kyselina polyléčná (polylactid acid)	

POE	polyoxyetylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
SEM	scanning electron microscope
TPE	termoplastické elastomery
UV	ultrafialové záření

1 Úvod

V posledních letech patří plasty mezi nejvíce se rozvíjející a rozšiřující se materiály. Staly se součástí každodenního života spotřebitelů i vhodným konstrukčním materiálem pro mnohá průmyslová odvětví. Svůj úspěch si získaly především kombinací svých výhodných vlastností, jako jsou nízká hmotnost, nenáročná zpracovatelnost, poměrně dobré mechanické vlastnosti, a především nízká cena výrobků. Problémem obrovského rozvoje a výroby plastů je jejich dopad na životní prostředí. Doba použitelnosti výrobků ze syntetických plastů je na rozdíl od jiných materiálů velmi nízká. Naopak materiál sám o sobě je biologicky nerozložitelný a hromadí se na skládkách a v oceánech. Recyklace a další zpracování již použitých plastů tvoří pouze malé procento celkové produkce. Neméně závažným problémem je vyčerpatelnost celosvětových zdrojů fosilních surovin – ropy, ze které se plasty vyrábí. Snahou je proto vytvořit alespoň částečně rozložitelné biopolymery a snížit tak i spotřebu všudypřítomné ropy.

Biopolymery a biokompozity mohou být za určitých podmínek zcela rozložitelné. Množství obsažené biosložky ovlivňuje rychlost degradace. Cílem je vytvořit materiál s ideálním množstvím biosložky tak, aby splňoval požadované mechanické vlastnosti a zároveň nedocházelo k degradaci materiálu v době používání výrobku.

Cílem této bakalářské práce je porovnat mechanické vlastnosti biopolymeru PLA a biokompozitu vyrobeného přidáním kávové sedliny do biopolymeru PLA. Oba materiály byly podrobeny zrychlenému stárnutí v klimatické komoře, bylo tedy možné porovnat mechanické vlastnosti zestárnutého materiálu s těmi původními. Změna mechanických vlastností po zestárnutí má zásadní vliv na výběr vhodného materiálu pro dané výrobky.

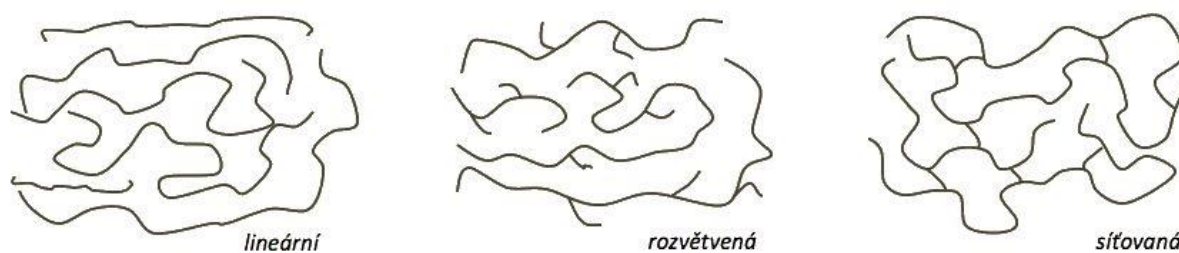
2 Teoretická část

Teoretická část této bakalářské práce se zabývá základním rozdělením a popisem polymerů a biopolymerů z hlediska jejich struktury a vlastností. Dále teoretická část obsahuje obecný pohled na kompozity, popis jednotlivých typů plniv a jejich vliv na vlastnosti kompozitů. Následně je uvedena kapitola související s hlavním tématem práce, a to vliv klimatu, UV záření a biodegradace na vlastnosti biokompozitů. Závěrem teoretické části je uveden popis a rozdělení zkoušek využívajících klimatu.

2.1 Polymery

Z hlediska chemického složení a struktury se většina polymerů řadí mezi organické látky, které mohou být přírodního nebo syntetického původu. Od ostatních organických látek se odlišují především stavbou molekuly. Základem tzv. makromolekuly jsou konstituční jednotky „mery“, které jsou pospojovány do dlouhých řetězců [1].

Řetězce makromolekul mohou být lineární, rozvětvené nebo síťované (viz obr. 2.1). Lineární polymery jsou tvořeny jednotkami se dvěma funkčními skupinami a neobsahují žádné boční řetězce. Rozvětvené polymery vznikají z vícefunkčních monomerů. Na základní řetězec se z boku navazují další jednotky a tvoří na něm větve, které zhoršují pohyblivost makromolekul. Síťované řetězce vznikají spojením sousedních řetězců příčnými vazbami vytvářejících síť. Vlastnosti těchto makromolekul závisí na hustotě zesíťování [1].



Obr. 2.1: Molekulární struktura polymerů [1]

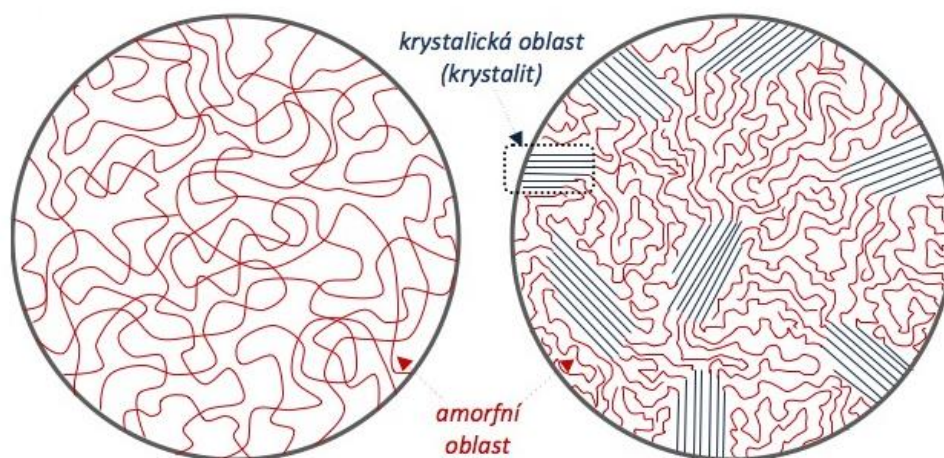
Tab. 2.1: Vlastnosti typů makromolekul [1]

LINEÁRNÍ	ROZVĚTVENÉ	SÍŤOVANÉ
vyšší hustota materiálu	nižší hustota materiálu	<i>Vlastnosti závisí na hustotě sítě. S vyšší hustotou sítě se materiál vyznačuje zejména:</i>
dobrá tekutost taveniny	nižší tekutost taveniny	
snadná krystalizace	nižší schopnost krystalizace	
vyšší pevnost	nižší pevnost	vysokou pevností
vyšší modul pružnosti	nižší modul pružnosti	vysokým modulem pružnosti
vyšší teplotní odolnost	nižší teplotní odolnost	vysokou teplotní odolností
nižší tažnost	vyšší tažnost	velmi nízkou tažností

Nejjednodušší rozdělení polymerů je na elastomery a plasty. Elastomery jsou vysoce elastické a běžně se dají velmi jednoduše zdeformovat, aniž by se trvale poškodily. Nejpočetnější skupinou elastomerů jsou kaučuky, ze kterých se vulkanizací vyrábí pryž [2].

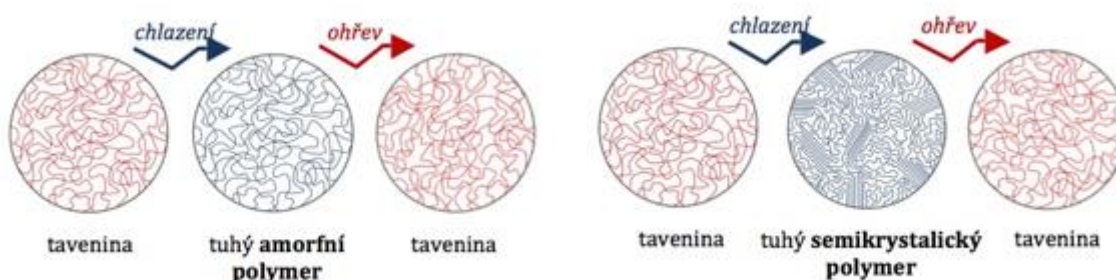
Plasty jsou za běžných podmínek tvrdé, křehké a vnější namáhání u nich většinou způsobuje trvalé deformace. Tvarovatelnosti se u nich dosahuje zvýšenou teplotou. Pokud je jejich změna mezi pevným a plastickým stavem opakovatelná, jedná se o termoplasty. V opačném případě se hovoří o tzv. reaktoplastech [2].

Termoplasty se dále rozdělují podle jejich nadmolekulární struktury na amorfní a semikrystalické. Amorfní termoplasty se vyznačují nepravidelným uspořádáním makromolekul v tuhém i tekutém stavu. Semikrystalické termoplasty mají v tuhém stavu makromolekuly částečně uspořádané. Jsou tvořeny amorfními oblastmi a krystalitami (viz obr. 2.2). Podíl krystalické složky ve struktuře se nazývá stupeň krystalinity [1].



Obr. 2.2: Nadmolekulární struktura polymerů; vlevo amorfní termoplasty, vpravo semikrystalické termoplasty [1]

Semikrystalické termoplasty přechází při zahřívání nad teplotou tání T_m do plastického stavu a lze je tvářet. U amorfních termoplastů dochází k přechodu do plastického stavu zahříváním nad teplotu viskózního toku T_f . Opětovným ochlazením přechází zpět do tuhého stavu. Při změně teploty nedochází k žádné chemické reakci ani ke změně struktury. Všechny změny mají pouze fyzikální charakter, proto lze změny mezi pevným a plastickým stavem opakovat teoreticky do nekonečna. Typickými zástupci termoplastů jsou např. polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyvinylchlorid (PVC) nebo polystyren (PS) [1].



Obr. 2.3: Změny uspořádání makromolekul polymerů při ohřevu a chlazení [1]

Reaktoplasty jsou tvarovatelné jen určitou dobu po zahřátí, protože následně dochází k chemické reakci a změně struktury na zesíťované makromolekuly. Tato nevratná reakce se nazývá vytvrzování. Reaktoplasty v nevytvrzeném stavu se obvykle nazývají pryskyřice, např. epoxidová pryskyřice (EP) nebo fenolformaldehydová pryskyřice (PF). Hotové výrobky se pak vyznačují vysokou tvrdostí, tuhostí a odolností [1].

Další skupinou jsou termoplastické elastomery (TPE), které jsou tvořeny měkkými segmenty elastomerů a tvrdými segmenty termoplastů. Tyto segmenty vytváří síť. Na rozdíl od elastomerů mohou přecházet do tekutého stavu a zpracovávat se podobně jako termoplasty. Výhodou TPE je nejenom možnost jejich vstřikováním na strojích pro termoplasty, ale také možnost recyklace [1].

2.2 Biopolymery

Biopolymery obsahují mimo ropy také další přísady, které zlepšují jejich rozložitelnost a zmírňují ekologickou zátěž a tím se liší od „klasických“ polymerů. Pojem biopolymer nebo bioplast obsahuje mnoho různorodých materiálů. Nazývají se tak jednak plasty vyrobené z biomasy jakožto obnovitelného zdroje, ale také plasty původem z ropy nebo obecně fosilní suroviny, které jsou biologicky odbouratelné [3].

Rozklad bioplastů může probíhat různými způsoby, mezi nejčastější patří biodegradace, OXO-degradace, chemodegradace, fotodegradace a další.

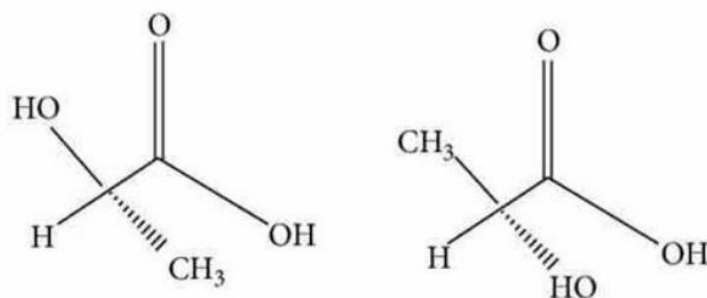
V dnešní době mají biodegradabilní plasty stále větší uplatnění. Využívají se v oblastech lékařství, potravinářství, zemědělství nebo pro výrobu netkaných textilií. V lékařství se vyrábí například kostní šrouby nebo nanočástice pro kontrolované uvolňování léčiv. V potravinářství je jejich význam ještě viditelnější. Nahrazují se běžné plasty pro výrobu jednorázových výrobků jako jsou tácky, kelímky, přístroje. Další oblastí jsou obalové materiály. V zemědělství to jsou kompostovací pytle nebo mulčovací folie. Limitujícím faktorem pro větší rozvoj bioplastů je především jejich cena, která je zatím stále vyšší než u běžných plastů [24].

2.2.1 Biodegradabilní biopolymery

Za biodegradabilní plasty jsou považovány ty, které jsou vyrobeny z přírodních surovin, jako jsou kukuřice, brambory, cukrová třtina, rýže, sója nebo mohou být produkovány bakteriemi. Samotná biodegradace je proces rozkladu způsobený biologickými činiteli [4], [5]. Tento proces ovlivňuje mnoho faktorů, jako jsou množství kyslíku, vlhkost půdy, množství živin, pH prostředí a okolní klima. Nejdůležitějším faktorem je ovšem teplota. Zvýšením teploty o pouhých 10 °C se rychlost biodegradace zdvojnásobí. Ideální teplotou pro proces biodegradace je rozmezí 18 až 35 °C. Dodržení vhodných podmínek je nutné pro udržení života a aktivity mikroorganismů. Největší účinnosti biodegradace je dosahováno při vlhkosti půdy v rozmezí 50-70 % a pH v rozmezí 6,5-8,5 [18].

Polylactic acid (PLA)

Kyselina polylactoná, vyráběná od roku 2003, je nejznámějším zástupcem bioplastů. Výchozí surovinou je cukr nebo škrob, který je v první fázi fermentován na izomery kyseliny mléčné, které se následně chemicky polymerují na makromolekuly. Vlastní polymerací vzniknou dva typy (izomery) PLA – L a D. Přidáním aditiv lze získat mnoho dalších typů pro rozdílné aplikace. Je zdravotně nezávadný, proto se kromě využití jako obalového materiálu uvažuje o uplatnění i v oblasti medicíny pro výrobu implantátů nebo nosičů. V roce 2020 dosáhla celosvětová výrobní kapacita hodnoty 950 tisíc tun/rok [6], [7].



Obr. 2.4: Strukturální jednotka PLA-L (vlevo) a PLA-D (vpravo) [18]

Polyhydroxyalkanoáty (PHA, PHB)

PHA jsou přírodní polymery produkované bakteriemi jako zásobárna uhlíku. Polyhydroxybutyrát (PHB), získaný už v roce 1926 z bakterie *Bacillus megaterium*, je svými mechanickými vlastnostmi velmi podobný polypropylenu používanému k výrobě potravinových obalů. Výhodou PHB je na rozdíl od polypropylenu jeho rozložitelnost [8].

Analytik výzkumu společnosti Frost & Sullivan věří, že biopolymery PHA a PHB mají potenciál nahradit až 50 % klasických polymerů z ropy v oblasti obalových materiálů [4].

2.2.2 Oxodegradabilní bioplasty

Jedná se klasické polymery vyrobené z ropy obohacené o speciální aditiva urychlující rozložitelnost. K rozkladu pak dochází pomocí chemické oxidace. Problémem je, že se tyto plasty nerozkládají na molekulární nebo polymerní úrovni, ale zůstávají po nich tzv. mikroplasty. Rostoucí množství nerozložených mikroplastů v přírodě může způsobit vážnou ekologickou hrozbu. Oxo-plasty jsou známé především díky výrobě sáčků na potraviny, tašek na odnos nákupu a pytlů na kompostování bioodpadů [9], [10].



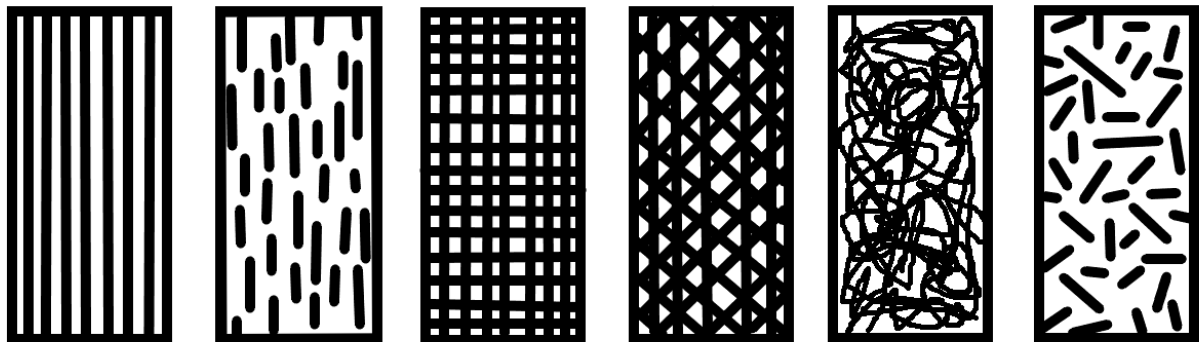
Obr. 2.5: Sáčky z oxo-plastů [31], [32]

2.3 Kompozity

Za kompozit je považován každý materiál, který je složen ze dvou nebo více materiálů, složek, lišících se svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, kdy výsledný produkt má lepší vlastnosti než každá z jeho složek. Jeden z materiálů plní funkci pojivové matrice a další (sekundární) materiály polymerních kompozitů jsou plniva. Jednotlivé materiály by měly být v objemu materiálu rovnoměrně rozloženy a vyskytovat se odděleně. Ve své podstatě se tedy jedná o heterogenní materiál. Pro použití kompozitu jako technického materiálu je však nutné kompozity považovat za homogenní materiál, což je z makroskopického hlediska možné.

Základní výhodou kompozitu je tzv. synergický efekt. Znamená to, že výsledné vlastnosti kompozitu jsou výrazně lepší, než by byl jejich prostý součet [11].

Kompozity lze dělit podle několika hledisek. Jedním z hledisek je dělení podle geometrického tvaru plnicích prvků. Rozlišujeme vláknové a částicové kompozity. Základní typy vláknových kompozitů jsou zobrazeny na obrázku 2.6. Dalším hlediskem je rozdělení podle typu matrice [12].



Obr. 2.6: Vláknové kompozity (zleva):

- Jednosměrná dlouhá vlákna
- Jednosměrná krátká vlákna
- Vícesměrné vyztužení
- Náhodná orientace vláken
- Náhodná orientace krátkých vláken [12]

2.3.1 Matrice

Pro výrobu kompozitů se využívají čtyři základní druhy matrice – kovová, polymerní, keramická a silikátová. Vzhledem k zadání bakalářské práce, kde matricí kompozitu byla biopolymerní matrice, se dále budu zabývat pouze polymerní matricí.

Hlavním materiálem pro výrobu kompozitů jsou pryskyřice. Nejčastěji používanou matricí kombinovanou především se skelnou výztuží jsou polyestery. Vyznačují se dobrými mechanickými, elektrickými i chemickými vlastnostmi. Další možností jsou epoxidy, které se obvykle kombinují s uhlíkovými nebo skelnými vlákny, jejichž podíl bývá vysoký. Vyznačují se svými elektroizolačními vlastnostmi a odolností proti vodě, kyselinám a rozpouštědlům. Metyl-metakrylátové pryskyřice se využívají pro výrobky vyžadující ohnivzdornost, protože se tyto pryskyřice dají naplnit retardéry hoření. Obvykle jsou používány v kombinaci s uhlíkovými vlákny. Vinylestery kombinují nejlepší vlastnosti polyesterů a epoxidů. Jsou velmi odolné v alkalickém i kyselém prostředí a vyznačují se vysokou tepelnou odolností. V kombinaci se skelnými vlákny je pak dosaženo i kvalitní tepelné a elektrické izolace [13].

Kromě reaktoplastických pryskyřic se používají i termoplastické a bioplastické matrice. Tento typ matrice má velký význam v aplikaci společně s částicovými plnivými. Na rozdíl od vláknových kompozitů, nese v případě částicových kompozitů většinu významných mechanických a fyzikálních vlastností matrice. Jako matrici lze využít většinu komerčně vyráběných termoplastů, jako jsou například PP, PE, PVC nebo PS [15].

2.3.2 Plniva

Plniva mohou být organického i anorganického původu a používají se ve formě prášku nebo částic malých rozměrů a ve formě vláken různé délky a uspořádání. Tato plniva mohou mít vyztužující nebo nevyztužující vliv na vlastnosti polymeru. Obecně lze říct, že polymery v čistém stavu často nesplňují požadované vlastnosti, takže tyto vlastnosti musíme upravit různými přísadami.

Mezi přísady polymerů patří tepelné stabilizátory, které zpomalují degradační procesy a zlepšují odolnost na vysoké teploty. Světelné stabilizátory zpomalují degradaci způsobenou důsledkem slunečního záření. Existují i další speciální stabilizátory zabraňující působení dalších vnějších přírodních vlivů jako jsou srážky, ozon nebo i mikroorganismy. Mezi přísady patří i barviva, která sice neovlivňují mechanické vlastnosti, ale dodávají výrobkům požadovaný barevný odstín. Opticky zjasňující látky zase pohlcují část UV záření a vytváří tak na pozorovatele dojem jasnější barvy. Maziva zjednodušují zpracování polymerů, zajišťují lepší tekutost taveniny snížením její viskozity, anebo usnadňují vyjímání výrobku z formy. Mimo to příznivě ovlivňují i některé vlastnosti výrobků jako jsou vzhled, tepelná a světelná stabilita, případně odolnost vůči povětrnostním vlivům. Další skupinou jsou změkčovadla, která zvyšují vnitřní pohyblivost makromolekul. Následkem je zlepšená ohebnost, rázová houževnatost a tekutost taveniny. Antistatika zvyšují elektrickou vodivost a retardéry hoření zase zpomalují proces hoření. Při výrobě lehčených hmot jsou důležitou přísadou nadouvadla, která při zahřátí polymeru vytvoří ve výrobku dutinky zvané póry. Typickým zástupcem výrobků jsou zátky lahví. [1].

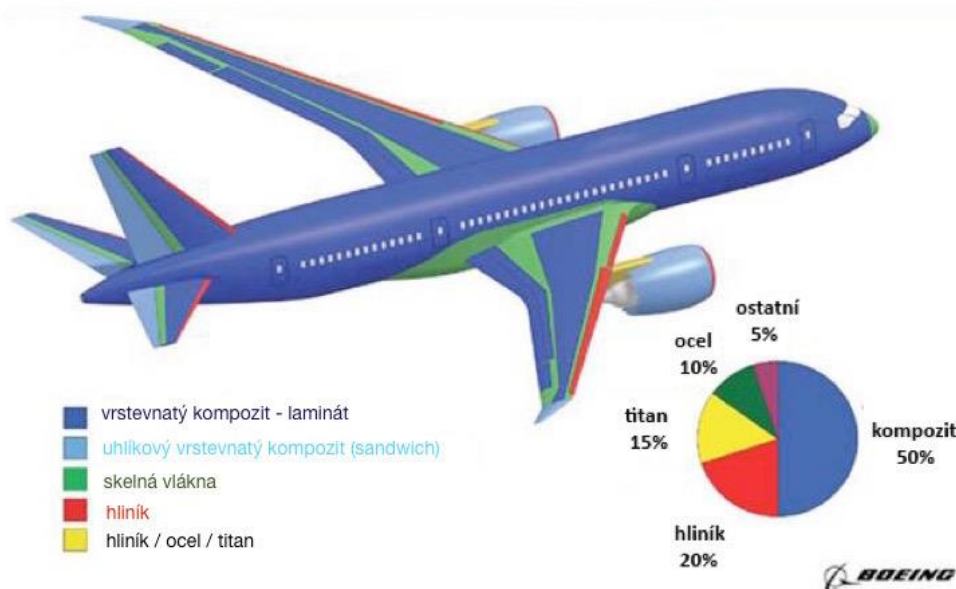
Kromě výše uvedených aditiv se využívají vláknenná a částicová plniva pro výrobu kompozitů.

2.3.2.1 Vláknenná plniva

Nejpoužívanější výztuži v oblasti vláknových kompozitů jsou skelná vlákna. První zmínka o těchto vláknech pochází už z roku 1916. Už v této době byly známy jejich neobvyklé vlastnosti, a to především jejich vysoká pevnost. Na základě Griffithovy teorie bylo prokázáno, že vlákna mají až 20x vyšší pevnost, než sklo v podobě tyčí nebo desek. V dnešní době se

průmyslově vyrábí skelná vlákna o průměru 5-20 μm . Svazky skelných vláken se zpracovávají na tkaniny, ze kterých se pak vyrábí především izolace proti žáru a chemickým vlivům. Mezi typické výrobky patří rohože, hadice, stuhy a šňůry [14], [15].

V 60. a 70. letech se na trh dostala uhlíková vlákna, jejichž význam stále roste. Velkou předností těchto vláken je kromě vysoké pevnosti také velmi nízká měrná hmotnost. Uhlíková vlákna se vyrábí v průměru 5-10 μm . Důležité je speciální a symetrické uspořádání krystalů, které zajišťuje, že je vlákno extrémně pevné. Největší význam mají v leteckém průmyslu, kde se z nich vyrábí křídla a trupy letadel. Poměr využití uhlíkových vláken pro stavbu letadel je zobrazen na obrázku 2.7. Významnou skupinou odběratelů uhlíkových vláken je oblast sportu, cca 14 % trhu. Známé jsou také jako části karoserií a nárazníků automobilů [15], [16].



Obr. 2.7: Uhlíková vlákna v leteckém průmyslu [1]

Dalšími zástupci vláknenných plniv jsou aramidová vlákna (známá jako Kevlar), whiskery a v dnešní době také vlákna rostlinného nebo živočišného původu [14]. Mezi nejznámější rostlinná vlákna patří juta, sisal, dřevo nebo bavlna. Živočišná vlákna představuje vlna nebo hedvábí.

2.3.2.2 Částicová plniva

Nahrazení části matrice částicovými plnivými nemělo původně za cíl zlepšit vlastnosti polymerů, ale snížit spotřebu polymeru a tím i jeho cenu v období ropné krize v 70. letech 20. století. V dnešní době už je použití částicových plniv motivováno výrobou nových materiálů s požadovanými vlastnostmi. Jako matrice pro tato plniva se používají nejenom

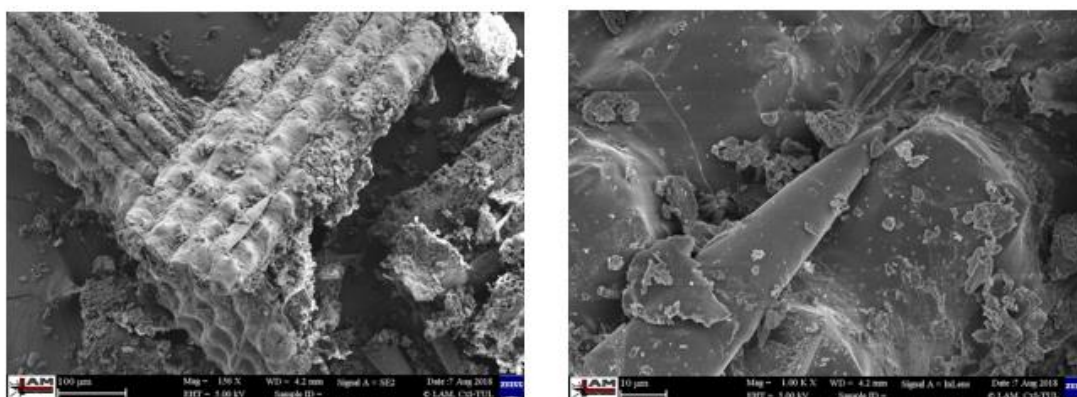
termoplastické polymery, a to především PP, PVC nebo PE, ale i biopolymerní matrice. Částicových plniv existuje velké množství, a to syntetického i přírodního původu. Rozlišujeme plniva pravidelného (izotropní) a nepravidelného tvaru (anizotropní) [18].

Mezi anizotropní plniva patří například slída, kaolín, mastek, hydroxid hořečnatý. Jedná se o plniva destičkovitého tvaru a jejich použitím je možné dosáhnout lepší pevnosti a rozměrové stability [18]. Nejznámějším izotropním plnivem je uhličitán vápenatý. Použitím tohoto plniva nedochází k žádnému výraznému zlepšení mechanických vlastností. Jeho předností je především nízká cena a zdravotní nezávadnost [1].



Obr. 2.8: Příklady tvarů částicových plniv – zleva: kaolín, mastek, wollastonit [33]

Wollastonit, známý také jako křemičitan vápenatý, je minerální plnivo, které se uplatňuje pro zvýšení odolnosti proti otěru a poškrábání. Dalším plnivem, používaným především s termoplastickou matricí, je dřevitá moučka. Výhodou tohoto plniva je nízká cena, protože se vyrábí z odpadních materiálů, jako jsou hobliny nebo piliny. Použití dřevité moučky je nejrozšířenější v Severní Americe. Naopak pro asijský trh je populární plnivo z rýžových slupek. Využívají se především kvůli jejich nízké hustotě a vysoké pevnosti. [34]



Obr. 2.9: Mikroskopické snímky rýžových slupek, SEM

2.4 Stárnutí polymerů a biopolymerů

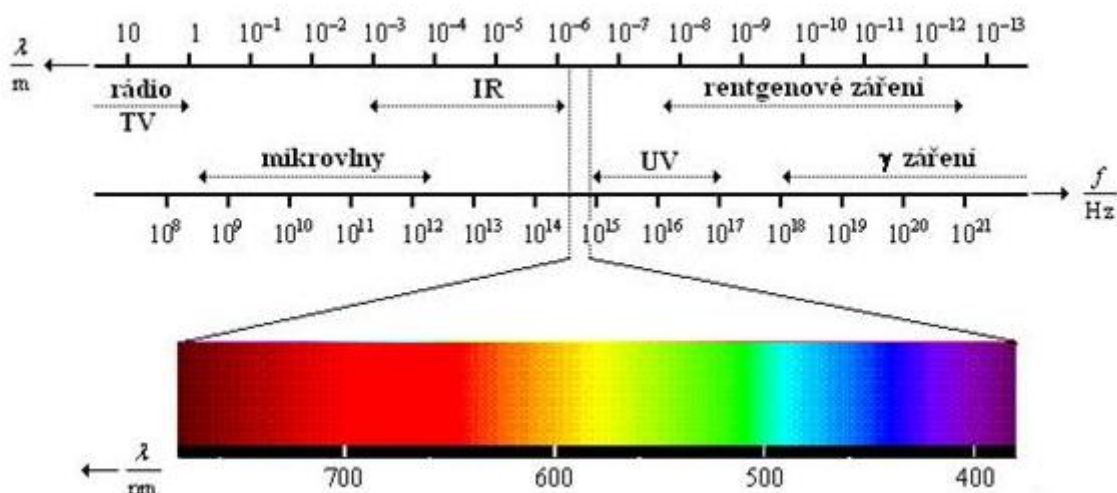
Stejně jako na vlastnosti všech ostatních látek má i na vlastnosti polymerů a biopolymerů zásadní vliv působení okolního prostředí – klimatu. Změna těchto vlastností v dlouhodobém

časovém horizontu se nazývá stárnutí. Vlivem degradace dochází nejenom ke zhoršení mechanických vlastností, ale i k viditelným změnám vzhledu. Ty se obvykle projevují změnou barvy, tvorbou skvrn, ztrátou lesku a průhlednosti, mohou křídovatět, případně dochází k povrchovým popraskáním. Nejdůležitějšími klimatickými vlivy, způsobujícími nežádoucí zhoršení vlastností, je působení světla, kyslíku, ozonu, vody, teploty, atmosférických nečistot a v neposlední řadě mikroorganismů. Působení vody a vlhkosti způsobuje bobtnání a jako důsledek vnitřního pnutí také vznik trhlinek, praskání a zvýšení pórovitosti a nasákavosti. Důležitým faktem je, že na polymery a biopolymery působí i několik těchto vlivů současně a důsledek není vždy pouze součtem účinků, ale může docházet k synergickému efektu [1], [19], [25].

2.4.1 Vliv světelného záření

Nejdůležitějším zdrojem UV záření v přírodě je sluneční svit. Slunce vyzařuje velké množství záření různých vlnových délek. Velmi malou část zaujímá oblast viditelného záření, známého jako barevné spektrum. Nejčastěji se udává rozsah barevného spektra v rozmezí vlnových délek 360-830 nm, přesné hodnoty ale závisí na citlivosti oka a nelze je přesně určit. UV záření se nalézá v oblasti 50-400 nm. Přehled všech typů záření s příslušnými vlnovými délkami je ukázán na obrázku 2.10 [22].

Ze všech paprsků vyzařovaných sluncem dopadne na zem přibližně 47 %, zbytek se pohltí nebo odrazí v atmosféře. UV záření představuje 5 % paprsků dopadajících na zem [22].



Obr. 2.10: Přehled elektromagnetického záření [21]

Světelné záření má ze všech dříve zmíněných účinků nejzásadnější vliv na změnu vlastností. Paprsky slunečního záření, konkrétně ultrafialové záření, které je jeho součástí, poruší vazbu

mezi atomy makromolekuly a ta se pak rozpadá na menší celky. Ty poté snadno reagují s kyslíkem a dochází k fotooxidaci. Tyto reakce postupují od povrchu do hloubky výrobku a způsobují významné změny v chemické struktuře. Následkem je ztráta pružnosti materiálu a větší křehkost způsobená větvením a zesíťováním molekul. Při následném namáhání mechanického případně tepelného charakteru takto zestárnutého materiálu dochází ke vzniku trhlinek na povrchu výrobku [1].

Pro zahájení degradační reakce není bezpodmínečně nutný přímý sluneční svit, protože značná část UV záření pochází z atmosféry. Intenzita slunečního svitu, případně stín, ale ovlivňuje rychlost této reakce. Samotná degradace může být způsobena i jinými než přírodními zdroji v podobě slunečního svitu. Mezi umělé zdroje UV záření patří například obloukové světlo, fluorescenční lampa, rtuťové a xenonové výbojky [22].

Většina polymerů a biopolymerů není tomuto záření odolná a výrobky určené do venkovního prostředí by se měly před zářením, pokud možno, co nejvíce chránit. Nepříznivému působení lze předejít přidáním aktivních sazí do samotného materiálu. Mikroskopické částičky uhlíku, které saze obsahují, pak fungují jako štít a zabraňují propouštění UV paprsků dovnitř materiálu. Například polypropylen (PP) není schopen absorbovat UV záření o vlnové délce větší než 250 nm a vyšší vlnové délky jsou pro jeho vlastnosti nebezpečné. Živostnost materiálu je cca 1 rok, přidáním sazí do PP lze jeho životnost prodloužit na cca 8 let [1], [19].

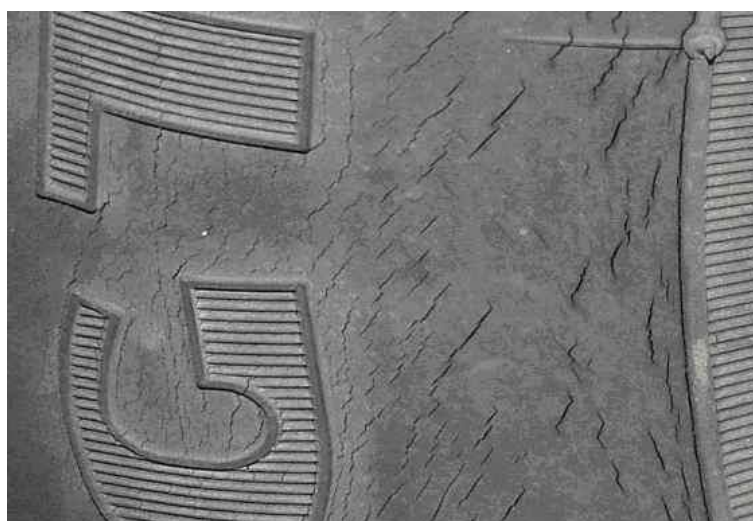
Materiály lze před UV zářením částečně chránit také přidáním UV absorbentu. Ten UV záření dokáže pohltit a přeměnit na již zmíněnou tepelnou energii nebo záření vyšších vlnových délek. Další možností je použití pigmentů. Jejich účinek je ovlivněn velikostí částic, strukturou a chemickým složením. Při použití pigmentů ale materiál ztrácí svou průhlednost [23].

2.4.2 Vliv kyslíku

Samotný vzdušný kyslík by neměl na změnu vlastností polymerů zásadní vliv, ale ve společném působení s ostatními vlivy může docházet k různým oxidačním procesům. Největší vliv má již dříve zmíněné světelné záření, ale k významným změnám dochází i v místech bez přístupu světla. Tyto změny se ale většinou neprojevují ihned. Při současném působení zvýšených teplot dochází k tzv. termooxidačnímu stárnutí (např. při sušení). Samotná reaktivnost s kyslíkem je způsobena strukturou polymerů, a především přítomností dvojných vazeb mezi uhlíkem C a vodíkem H [1], [19].

2.4.3 Vliv ozonu

Koncentrace ozonu na povrchu země je závislá především na geografické poloze a ročním období. Protože je ozon velmi reaktivní a dochází k jeho oxidaci, je jeho koncentrace poměrně nízká. To znamená, že ozon nezpůsobuje závažnější degradace než kyslík. Rozdílem je, že proces při působení ozonu probíhá rychleji. Nasycené polymery jsou proti ozonu poměrně dobře odolné, výraznější hrozbu ale představuje pro nenasycené kaučuky. Ozon způsobuje štěpení nebo síťování řetězce, což je příčinou vzniku trhlin na jejich povrchu. Příkladem mohou být trhlinky na povrchu pneumatik [19], [20].



Obr. 2.11: Trhliny na povrchu pneumatiky [41]

2.4.4 Vliv vody

Voda, vodní pára, případně vzdušná vlhkost může nepříznivě působit přímo na polymer nebo na aditiva v něm obsažená. Největší problém představuje voda pro navlhavé polymery, u kterých může způsobovat nejenom změnu rozměrů, ale i hydrolyzu. Významný nepříznivý vliv na tuto rozkladnou reakci mají zvýšená teplota a přítomnost kyselin a zásad. Následkem je změna rozměrů způsobená opakovaným vysycháním a navlháním, nebo odbourávání délky řetězce makromolekul, a tedy změna fyzikálních a mechanických vlastností [1], [20].

2.4.5 Vliv teploty

V běžných atmosférických podmínkách jsou polymery vystavovány maximální teplotě okolo 80 °C [1]. Teplota způsobující tepelnou degradaci je ale 100 °C, proto teplota přímou degradaci nezpůsobuje. Může však urychlit rychlost chemických reakcí. Podle Henryho zákona způsobuje zvýšení teploty o 10 °C dvojnásobné urychlení reakce. Dalším nepříznivým vlivem je neustálé kolísání teplot během dne a v průběhu ročních období. Toto kolísání může způsobit změnu

rozměrů a krystalinity. Následkem rozměrových změn je vznik pnutí urychlující proces stárnutí [20]. Dále může docházet k vytěkávání změkčovadel, stabilizátorů a dalších aditiv [19].

2.4.6 Vliv atmosférických nečistot, abraze

Atmosférické nečistoty mohou být pevného nebo plynného charakteru. Tuhé nečistoty poškozují polymery mechanicky, patří mezi ně písek, saze, popílek atd. Poškození napomáhá spolupůsobení větru. Za plynné nečistoty obsažené v atmosféře můžeme označit dusík, oxidy síry a uhlovodíky. Tyto nečistoty jsou nebezpečné především pro polymery, které snadno podléhají hydrolýze [1].

2.5 Biodegradace polymerů a biopolymerů

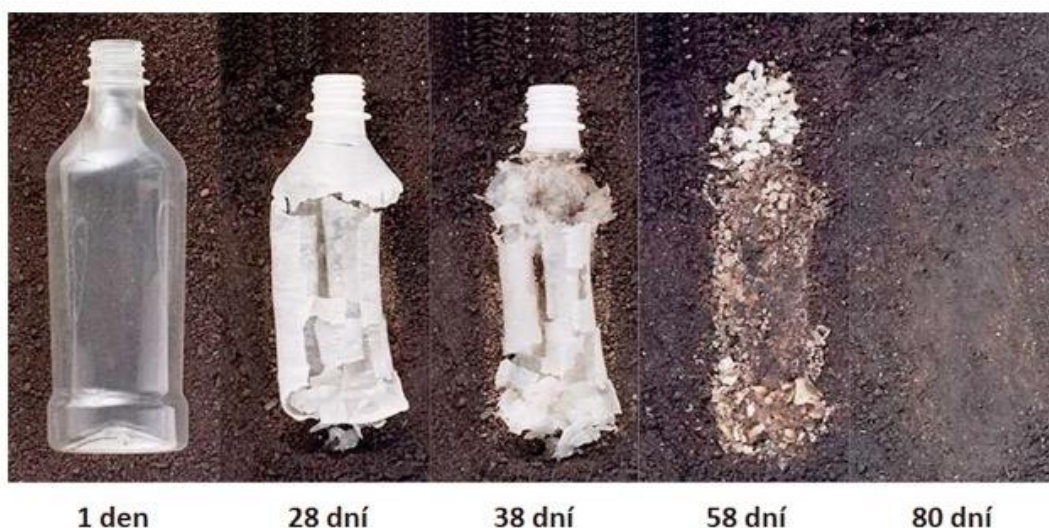
Degradace způsobená vlivem biologického charakteru je velmi závislá na typu materiálu. Za mikroorganismy a biologické činitele považujeme bakterie, různé plísně, ale také hlodavce a hmyz. Tyto organismy potřebují pro své působení a život biogenní prvky. V polymerech jsou nejčastěji obsaženy uhlík, fosfor a dusík. Značný vliv mají ale i podmínky okolního prostředí [22].

Biologická degradace polymerních materiálů je rozšířená především u měkčených PVC a PVA materiálů a také u přírodních polymerů. Naopak běžné polymery jsou proti působení živých organismů poměrně dobře odolné. Obecně lze říct, že tato odolnost nejvíce závisí na chemickém složení materiálu. V některých případech napadení materiálu podporují aditiva přidaná do polymeru. Patří mezi ně především změkčovadla, barviva, maziva a přísady přírodního charakteru [1].

Mikroorganismy mohou vylučovat různé enzymy, které způsobují naleptávání povrchu až jeho proděravění. Nejnáchylnější jsou materiály obsahující chemické skupiny OH, COOH a CHO. V případech, kdy nelze ovlivnit složení materiálu se jako dobrá ochrana osvědčily fungicidy [22], [23].

V současné době, kdy je důležitá ekologie a rozložitelnost materiálu po jeho použití, se tohoto biologického rozkladu naopak využívá [1]. Biodegradabilní plasty se dělí na dvě základní skupiny – vyráběné z ropy a vyráběné z obnovitelných zdrojů. Mezi ty ropné patří například polyvinylalkohol (PVA), polyesteramidy (PEA) nebo polyoxyetylen (POE). Zástupci z kategorie obnovitelných zdrojů pak jsou již zmiňované kyselina polymléčná (PLA), polyhydroxybutyrát (PHB) nebo termoplastický škrob.

Rychlost biodegradace ovlivňuje pohyblivost polymerních řetězců a krystalinita polymerů. Pohyblivostí se myslí schopnost řetězce dočasně unikat ze začleněného krystalu. Dalším faktorem je zastoupení a rozložení aromatických a alifatických řetězců. Pro urychlení degradace se do polymerů přidávají aditiva ve formě prooxidantů, které způsobí rozpad polymeru na menší fragmenty. K dosažení rychlé degradace přispívají také vhodné okolní podmínky, urychlení způsobuje například zvýšení teploty [24].



Obr. 2.12: Průběh biodegradace PLA speciálním způsobem kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [1]

2.6 Klimatické zkoušky a zkoušky odolnosti

Zkoušky degradace polymerů se dělí na dvě základní skupiny – zkoušky přirozeného stárnutí a zkoušky zrychleného stárnutí. Rozdíl v těchto zkouškách je zřejmý už z jejich názvu. Cílem obou typů zkoušek je zjištění vlivu povětrnostních podmínek na vlastnosti materiálu v čase. To je důležité pro stanovení jejich životnosti a určení možností aplikace [26].

Životnost materiálu je definována jako doba, po kterou je materiál, respektive výrobek z něj, použitelný s ohledem na jeho funkčnost. Pro prodloužení této doby se do materiálu přidávají prostředky proti stárnutí – antidegradanty. Protože zkoušení stárnutí materiálu přirozenou cestou je velmi časově náročné, využívají se převážně zkoušky zrychlené, které více či méně přesně simulují reálné stárnutí [26].

2.6.1 Zkoušky přirozeného stárnutí

Jak už vyplývá z názvu, tento typ zkoušky se provádí za přirozených klimatických podmínek. Pro zajištění srovnatelných výsledků jednotlivých zkoušek je nutné dodržení určených pravidel pro zkoušení. Důležité je upevnění a umístění zkušební vzorku. Ten se upevňuje do rámečků

nebo na podložku tak, aby kolem něho mohl proudit vzduch – nesmí ale docházet k prověšování. Vzorek by měl být nakloněný pod úhlem 45° a pro maximální využití slunečního svitu nasměrovaný k jihu. Při nedodržení těchto pravidel může docházet k intenzivnějšímu působení vlhkosti a tím ke zkreslení dosažených výsledků. Vzorky se odebírají a porovnávají s neexponovanými vzorky v přesně definovaných časových intervalech. Četnost těchto intervalů závisí na délce zkoušky. U tříletých zkoušek se vzorek sleduje čtvrtletně vždy při změně ročního období, u zkoušek trvajících déle než pět let, postačuje sledování jednou ročně. Pro každý materiál je vhodná jiná doba pozorování.

Důležité je v průběhu celé zkoušky zapisovat podmínky, při kterých ke stárnutí docházelo. Jedná se o denní teploty, relativní vlhkost, množství srážek, délku slunečního svitu, koncentraci ozonu, směr a sílu větru a další významné klimatické jevy.

Zkoušky lze provádět jak ve stavu bez napětí, tak při trvalé deformaci. To se využívá především při sledování pryže. Stárnutí lze sledovat i při dynamickém zatížení [26].

Mezi sledované faktory patří:

Tab. 2.2: Kritéria hodnocení stárnutí [26]

Sledovaný faktor	Hodnocení
Vnější vzhled ozařované části	lesk, barva, trhliny, propadliny a nerovnosti, rozvrstvení, eroze vodou a prachem, prasknutí, plísně
Hmota	absolutní nebo poměrná změna hmoty materiálu a obsahu změkčovadel
Lineární rozměry	délka, šířka, tloušťka, průměr
Mechanické vlastnosti	mez pevnosti v tahu, pevnost v ohybu, rázová houževnatost, tažnost, průtažnost
Dielektrické vlastnosti	povrchový izolační odpor, objemový elektrický odpor, ztrátový činitel, elektrická průrazová pevnost
Mechanické vlastnosti ozařovaného povrchu	tvrdost a křehkost povrchové vrstvy (trhliny a praskliny při ohybu tělesa)

Sledování změny barvy, lesku a dalších vizuálních změn se může zdát z hlediska životnosti materiálu jako nedůležitý faktor, ale u některých výrobku je právě estetický vzhled velmi důležitý. Měřeným kritériím tedy přisuzujeme důležitost podle zamýšlené aplikace výrobku [26].

2.6.2 Zkoušky zrychleného stárnutí

Zkoušky zrychleného stárnutí výrazně napomáhají zkrátit dobu zkoušení použitím umělého zesílení vybraného faktoru. Zkoušky se dají rozdělit podle jejich povahy na chemické (stanovují absorpci kyslíku) a fyzikální (zesílení světla, zvýšení teploty, zvýšení koncentrace ozonu, změna tlaku) [26]. Průběh všech zkoušek je popsán v příslušných normách.

2.6.2.1 Zrychlené stárnutí v horkém vzduchu

Postup metody zkoušení stárnutí pryže vlivem zvýšené teploty je přesně definován normou ČSN ISO 188 (621522). Norma obsahuje dvě metody provedení zkoušky. Metoda A se provádí v teplovzdušné sušárně s použitím laboratorní komorové sušárny nebo klimatizační skříně s nízkou rychlostí výměny vzduchu. Úplná výměna vzduchu musí v prostoru nastat 3x až 10x za hodinu. Metoda B využívá klimatizační skříně s nucenou cirkulací vzduchu pomocí ventilátoru [27].

Jako zkušební tělesa se používají pryže ve tvaru kroužků nebo lopatek, pro polymerní materiály je tvar zkušebního tělesa normován. Zkoušené těleso může zabírat maximálně 10 % zkušební komory a nesmí se dotýkat stěn. Sušárna je vyhřátá na 70 °C. Vzorek se nechává v komoře temperovat po dobu násobků 24 hodin. Po vyjmutí a následném odležení zkoušeného vzorku se srovnávají zejména změna pevnosti a tažnosti. Pro objektivní zhodnocení výsledků je vhodné provést zkoušení při několika různých teplotách [26].

2.6.2.2 Zrychlené stárnutí v kyslíku

Metodu stárnutí v kyslíkové láhvi stanovil Bierer-Davis roku 1924. Omezujícím faktorem pro použitelnost metody bylo stanovení vhodných podmínek. Bylo zjištěno, že kombinace tlaku 20 barů a teploty 60 °C zajišťuje spolehlivé výsledky pro široké spektrum pryžových materiálů. Skutečnost, že sluneční svit velmi rychle zhoršuje vlastnosti zkoušených vzorků, bylo nutné zavést standardizaci, aby byla metoda všeobecně použitelná. Rozměry zkoušených těles i postup měření je obdobný jako v případě předchozí metody stárnutí v horkém vzduchu. Změny se hodnotí koeficientem stárnutí nebo změnou pevnosti a tažnosti [28].

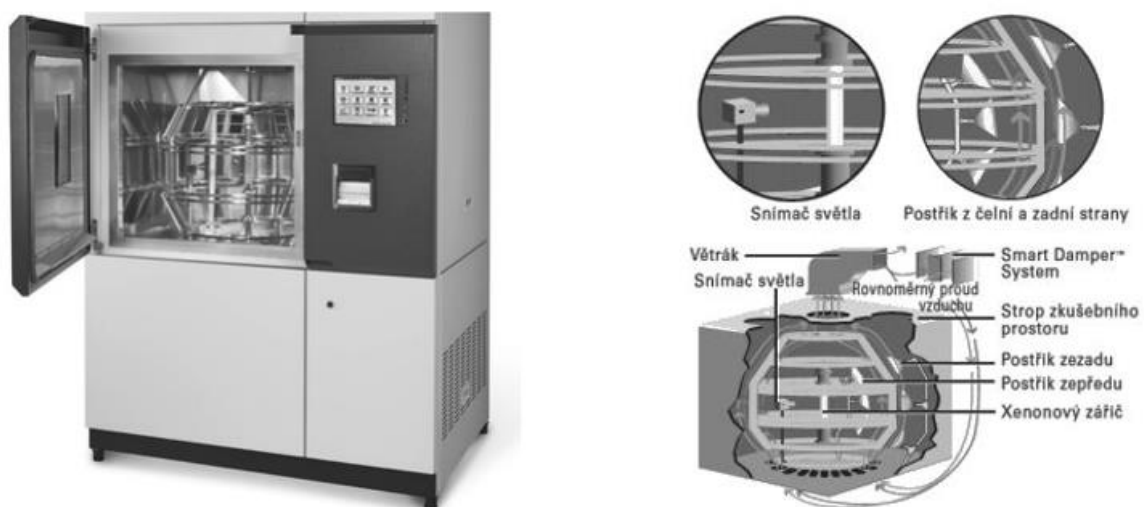
2.6.2.3 Odolnost proti ozonu

Ozon má významný vliv na stárnutí výrobků vyrobených zejména z pryže. Stárnutí se projevuje praskáním povrchu v místech napětí. Existují dvě možnosti zkoušky – sledování za jakou dobu se objeví první trhliny nebo stupeň popraskání za předem určenou dobu. Jako zkušební tělesa se používají pásy o tloušťce 2 mm, které se vloží do ozonizátoru. Ten se

skládá z ozonizační skříně a výroby ozonu z kyslíku. Tělesa se upnou pomocí svorek do rámu (působí konstantní napětí) anebo se zatíží konstantní deformací. Pro hodnocení odolnosti je potřeba znát koncentraci ozonu v průběhu zkoušky a velikost namáhání zkušební tělesa [26].

2.6.2.4 Zkoušky ve veterometru

Veterometr je přístroj, který simuluje zkoušky přirozeného stárnutí. Kombinací povětrnostních vlivů z umělých zdrojů je schopen poskytnout výsledky zkoušky výrazně rychleji. Zkušební těleso je upnuto do zařízení a v průběhu zkoušení se otáčí v určité vzdálenosti od různých zdrojů povětrnostních vlivů. Jako zdroj světla se může využít uhlíková oblouková lampa, která vyzářuje UV záření. Zároveň těleso prodělává suchý a mokrý cyklus, který simuluje dešť. Teplotu lze ovlivnit cirkulací vzduchu. Podmínky ve veterometru se snaží co nejvíce přiblížit reálnému stavu přirozeného stárnutí. Vyhodnocování je prováděno stejně jako u metody přirozeného stárnutí. Vzhled běžného veterometru je zobrazen na obrázku 2.13 [26].



Obr. 2.13: Veterometr a popis jeho částí [26]

2.6.2.5 Zkoušky ve fadeometru

Fadeometr byl původně vyvinut k testování odolnosti nátěrů a barviv při působení slunečního svitu. Dnes je zařízení používáno k testování stability barevnosti plastových materiálů vystavovaných slunečnímu záření [29]. Zkoušený vzorek je vystavován ozáření xenonovým obloukem v komoře, který kombinuje UV záření, kondenzující vlhkost a teplo a simuluje tak dlouhodobé působení reálných venkovních vlivů [30].

2.6.2.6 Klimatické stárnutí v UV klima komoře

Přesný průběh této zkoušky je popsán německou normou DIN 75220 [37]. Zkoušku lze provádět pro simulaci stárnutí ve vnitřních prostorech – tzv. indoor, nebo pro venkovní podmínky – tzv. outdoor. V průběhu zkoušky se měří nebo nastavuje teplota vzduchu ve zkušební komoře a teplota povrchu pomocí dokonale černého tělesa, dále vlhkost vzduchu a intenzita radiace. Pro kontrolu nastavených podmínek lze využít referenčních vzorků, u kterých je vliv stárnutí předem známý.

Norma povoluje test v cyklech (označení Z), nebo dlouhodobý test (D). Cyklický test se skládá z 15 suchých klimatických cyklů a 10 cyklů s vlhkým klimatem. Suchý cyklus simuluje teplé suché Arizonské podnebí. Cyklus s vlhkostí simuluje teplé vlhké podnebí Floridy. Délka obou cyklů je 24 hodin a opakovaně střídá denní a noční podmínky. Přesné rozsahy teplot a vlhkostí jsou dány normou.

Dlouhotrvající test je prováděn za stálých klimatických a ozařovacích podmínek. Délka testu je stanovena na 240 hodin. Přerušení testu za účelem údržby nebo hodnocení průběhu je povoleno maximálně třikrát v průběhu testu, přičemž doba přerušení se nezapočítává do celkového trvání zkoušky.

V normě je uvedeno 6 různých možných standardů pro provedení testu. V experimentální části bakalářské práce byl proveden venkovní test se suchým klimatem (D-OUT-T). Parametry pro provedení tohoto testu jsou uvedeny v tabulce 2.3.

Tab. 2.3: Parametry pro venkovní test se suchým klimatem

Klimatický parametr	Jednotka	Suché klima
teplota černého standardu	°C	měřená hodnota
teplota v testovací komoře	°C	42 ± 3
relativní atmosférická vlhkost	%	<30
intenzita záření	W/m ²	1000 ± 100

Po uplynutí cyklu se testované vzorky hodnotí pomocí nedestruktivních i destruktivních testů. Pozoruje se jejich povrchový vzhled (lesk, skvrny, praskliny a další změny povrchu) a změny rozměrů a tvaru. Pomocí destruktivních testů se sleduje změna vlastností. V experimentální části se hodnotila změna tahových a ohybových vlastností, rázová houževnatost a změna rozměrů. Dále bylo provedeno vizuální hodnocení kvality povrchu.

3 Experimentální část

Praktická část bakalářské práce se zabývá outdoorovým stárnutím biopolymeru a biokompozitu v klimatické UV komoře. Materiálem zkušebních vzorků byla kyselina polymléčná PLA a biopolymerní kompozit PLA plněný kávovou sedlinou. Klimatická zkouška byla prováděna dle normy DIN 75220 v cyklu o délce 240 hodin. Cílem experimentální části bakalářské práce bylo provést vyhodnocení vlivu nastavených parametrů klimatu na vybrané vlastnosti polymeru PLA a biokompozitu s PLA matricí.

3.1 Matrice – biopolymer PLA

Pro hodnocení účinků procesu stárnutí na vlastnosti biopolymeru a biokompozitu byl použit biopolymer PLA vyráběný firmou NatureWorks LLC, konkrétně Ingeo 3001D. Jedná se o průhledný polymer určený pro technologii vstřikování. Možnosti aplikace jsou velmi rozmanité. Roku 2002 získal tento biopolymer americkou certifikaci o zdravotní nezávadnosti a je možné ho používat i pro výrobu obalů v potravinářství [35]. Základní materiálové vlastnosti biopolymeru jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tab. 3.1: Materiálové vlastnosti PLA Ingeo 3001D [35]

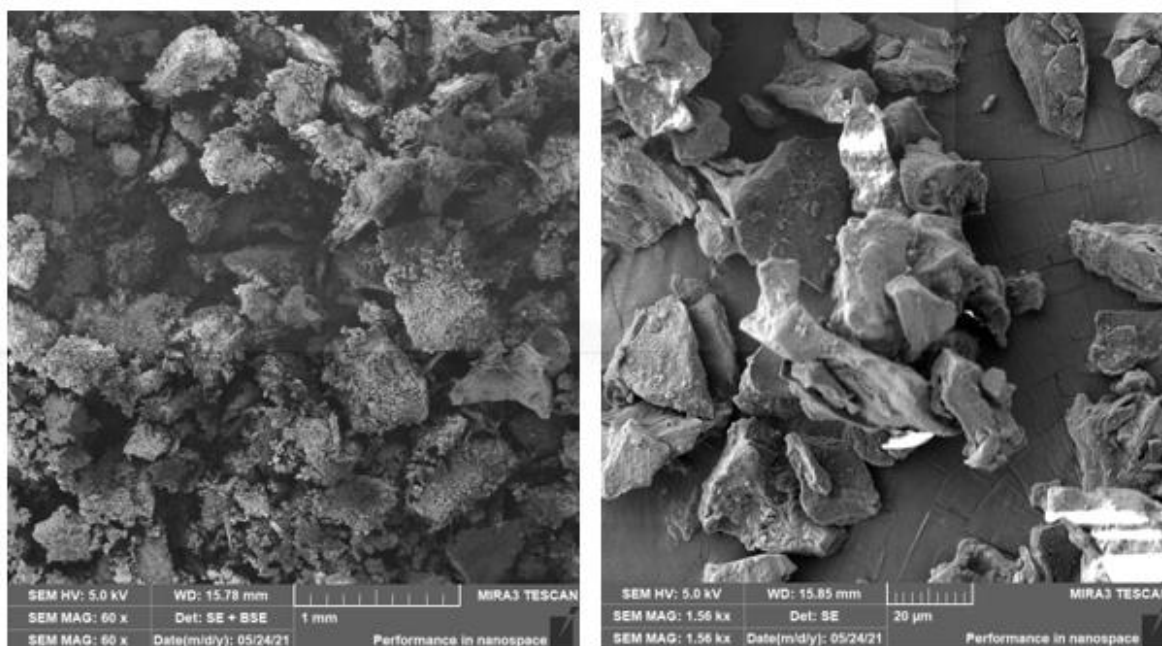
Vlastnost	Hodnota	Jednotka	ASTM metoda
hustota	1240	kg/m ³	D792
hmotnostní index toku taveniny MFR	22	g/10 min	D1238
pevnost v tahu	62	MPa	D638
poměrné prodloužení v tahu	3,5	%	D638
vrubová houževnatost Izod	16	J/m	D256
pevnost v ohybu	108	MPa	D790
modul pružnosti v ohybu	3600	MPa	D790

Vstřikování biopolymeru PLA 3001D lze provádět na konvenčních vstřikovacích strojích. Stabilita roztaveného materiálu je zajištěna za předpokladu dodržení postupů sušení. Pro zamezení degradace viskozity je doporučeno množství obsažené vlhkosti méně než 0,025 % před vlastním zpracováním [35]. Sušení biopolymeru PLA Ingeo 3001D před kompaundací biokompozitu a před vstřikováním zkušebních těles probíhalo v horkovzdušné sušárně Venticall při teplotě 80 °C a tlaku 0,8 bar po dobu 3 hodin.

3.2 Plnivo – kávová sedlina

Pro přípravu kompozitu bylo použito částicové plnivo, odpadová surovina, kávová sedlina. Kávovník arabský, známý také jako kávovník arabika, je keř původem ze severovýchodní Afriky. Dnes je pěstován v klimaticky výhodných oblastech po celém světě. Největšími producenty kávových zrn jsou státy jižní Ameriky (Kolumbie, Ekvádor, Brazílie), Indie, Indonésie a Etiopie. Při výrobě dnes velmi populárního kávového nápoje vzniká velké množství odpadu v podobě kávové sedliny. Tu lze dále využít jako hnojivo, nebo právě jako plnivo do biokompozitů. Výhodou použití kávové sedliny je především její nízká cena.

Při přípravě biokompozitu je důležitá rovnoměrná velikost zrn kávové sedliny. Za tímto účelem byla kávová sedlina rozemleta na menší částice o průměrné velikosti 38 μm . Na mletí byl použit talířový mlýn, který je vhodný pro mletí sypkých přírodních materiálů. Otáčky byly nastaveny na hodnotu 60 min^{-1} . Mikroskopické snímky kávové sedliny před mletím a po mletí jsou zobrazeny na obrázku 3.1. Vysoký obsah vlhkosti může vést k tvorbě plísňe a zároveň zhoršuje vlastnosti při dalším zpracování i vlastnosti výsledného kompozitu. Namleté částice byly proto následně sušeny v horkovzdušné sušárně po dobu 10 hodin při teplotě 100 $^{\circ}\text{C}$ [34].



Obr. 3.1: Kávová sedlina před mletím (vlevo) a kávová sedlina po mletí (vpravo), SEM

3.3 Příprava granulátu biokompozitu

Základem přípravy kompozitu je smíchání a hnětení, tzv. kompaundace, matrice s plnivem. Ke kompaundaci byl použit dvoušnekový extrudér. Hlavní částí kompaundačního stroje je extruzní jednotka, kam je přiváděn granulát základního biopolymeru. Šnek extrudéru je rozdělen na několik funkčních segmentů (dopravní zóna, plastikační část, míchací elementy). Polymer je zde postupně roztavován, hněten a smícháván s kávovou sedlinou, která je přidávána boční násypkou ve střední části stroje. Nastavený teplotní profil extruzní jednotky kompaundačního stroje je uveden v tabulce 3.2.

Tab. 3.2: Teplotní profil extruzní jednotky kompaundačního stroje

6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	ventil
125 °C	135 °C	145 °C	145 °C	155 °C	150 °C	150 °C

Kompaundační proces probíhal na stroji *Collin Lab-Line ZK 2TE* s granulační jednotkou *Econ Ewa 10* (viz obrázek 3.2) při otáčkách extruderu 150 min⁻¹. Pro přípravu granulátu biokompozitu byl použit hmotnostní poměr 80 % PLA a 20 % kávové sedliny. Další částí kompaundačního stroje byla granulační jednotka. Pro přípravu granulátu byla využita technologie granulace za tepla, kdy byl extrudovaný materiál odřezáván přímo za granulovací nožovou hlavou s otáčkami 1800 min⁻¹. Následovalo chlazení granulátu pomocí studeného vzduchu a zároveň jeho unášení do cyklónu. Otáčky ventilátoru byly 3000 min⁻¹ [34].



Obr. 3.2: Kompaundační stroj *Collin Lab-Line ZK 2TE* s granulační jednotkou *Econ Ewa 10*

3.4 Výroba zkušebních těles

Pro výrobu zkušebních těles z granulátu biopolymeru PLA 3001D a granulátu biokompozitu (viz kapitola 3.3) byla použita technologie vstřikování a vstřikovací stroj *Arburg Allrounder 320 C Golden edition* (viz obrázek 3.3). Na vstřikovacím stroji byla umístěna dvoudesková vstřikovací forma s výměnnými tvarovými vložkami podle typu zkušebních těles. Pro potřeby experimentu byla vyrobena zkušební tělesa typu A podle normy ČSN ISO 3167 [17] (viz obrázek 3.4).



Obr. 3.3: Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 320 C Golden edition [36]

Podmínky vstřikování při výrobě zkušebních těles jsou uvedeny v tabulce 3.3. Vstřikování bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 294-1 – Vstřikování zkušebních těles z termoplastů.

Tab. 3.3: Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny	190	°C
Teplota formy	20	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	500	bar
Vstřikovací rychlost	25	cm ³ /s
Obvodová rychlost šneku	20	cm ³ /s
Uzavírací síla formy	400	kN



Obr. 3.4: Vstřikovaná zkušební tělesa (nahore biokompozit PLA + 20 % kávové sedliny, dole biopolymer PLA)

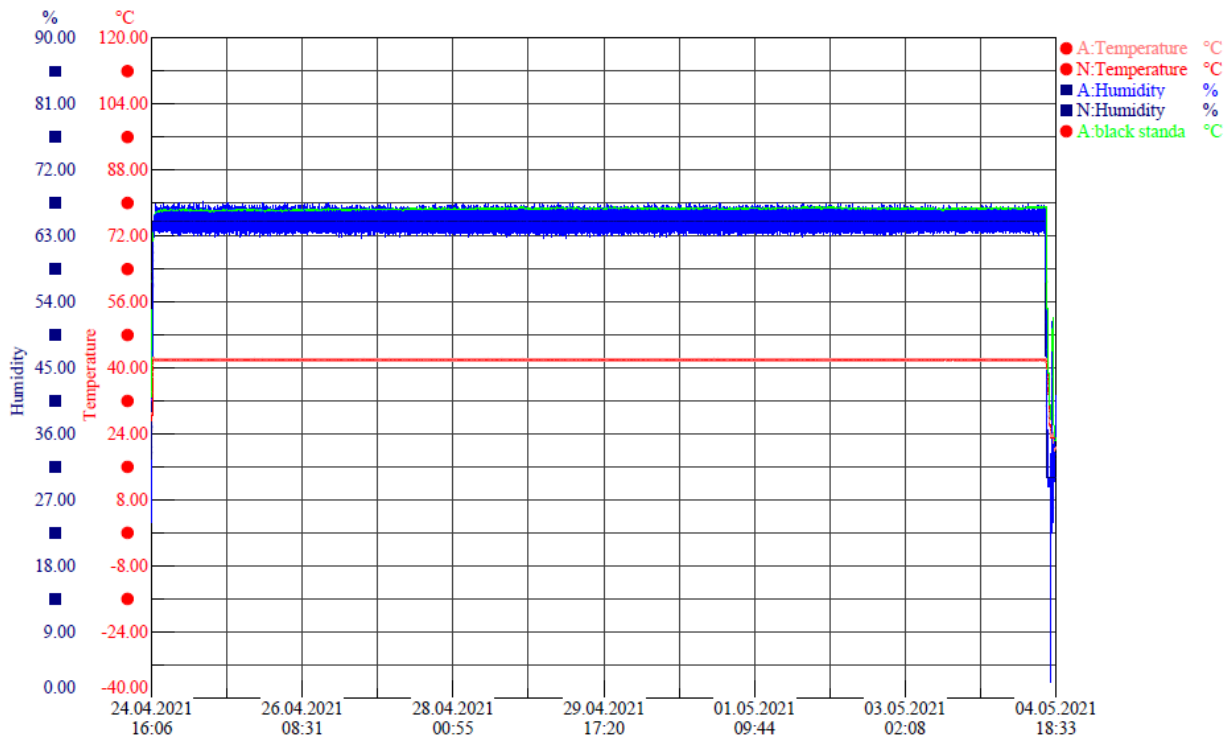
3.5 Klima komora

Zkušební vzorky byly vystaveny účinkům dlouhodobého testu stárnutí v solární klimatické komoře *Vötsch Sun 3600* (viz obrázek 3.5) podle normy DIN 75 220 [37]. Jedná se o test prováděný za stálých klimatických a ozařovacích podmínek v celkové délce 240 hodin. Pro experiment byla využita verze testu podle standardu D-OUT-F znamenající dlouhodobý venkovní test s přítomností vlhkosti.



Obr. 3.5: Klimatická komora Vötsch Sun 3600

Záznam průběhu nastavených parametrů v solární klimatické komoře je ukázán na obrázku 3.6. Červená křivka zobrazuje průběh teploty v klimatické komoře, která byla nastavena na hodnotu 42 °C. Relativní vlhkost vzduchu v komoře je zobrazena modrou křivkou. Skutečná hodnota v průběhu měření se pohybovala okolo hodnoty 65 %. Zelená křivka představuje naměřenou hodnotu teploty černého standardu.



Obr. 3.6: Záznam nastavených parametrů v klima komoře v čase

Před zahájením testu byla vyrobená zkušební tělesa položena na mřížku a umístěna do pracovního prostoru klimatické komory tak, aby byla vystavena přímé radiaci (viz obrázek 3.7). Následně se komora uzavřela a byly nastaveny parametry testu – hodnoty teploty a relativní vlhkosti. V průběhu cyklu nebyla prováděna kontrola vzorků otevřením komory (jak povoluje norma) a vzorky byly vyjmuty až po uplynutí celého časového cyklu.



Obr. 3.7: Zkušební tělesa v klima komoře

3.6 Ohybová zkouška

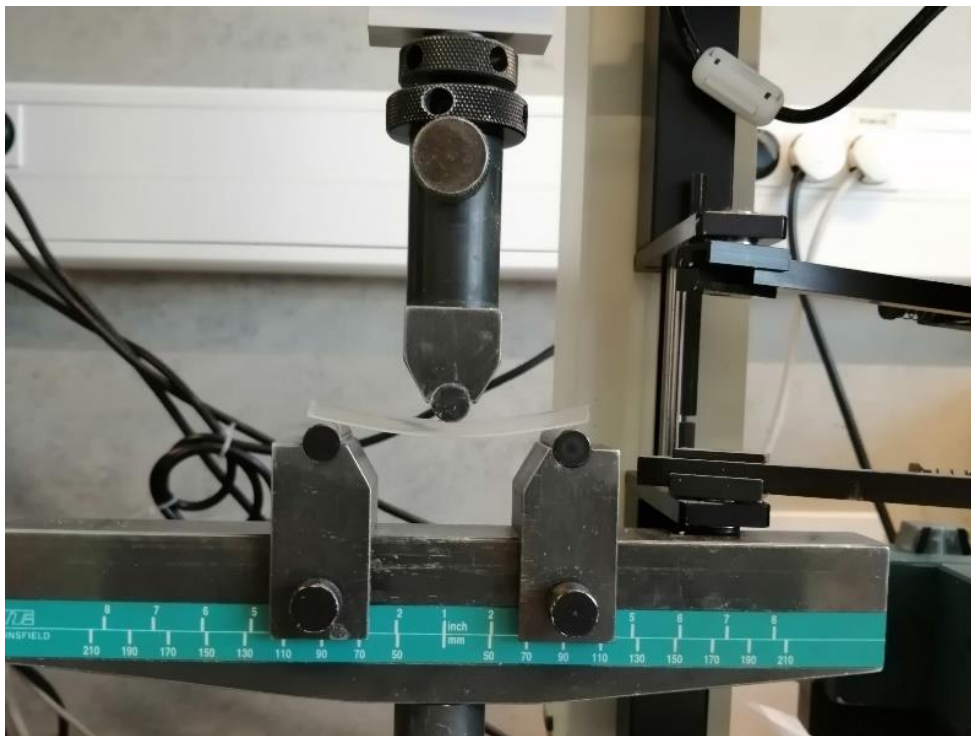
Měření ohybových vlastností kompozitu i čistého PLA bylo stanoveno podle normy ČSN EN ISO 178 [39]. Zkušební těleso je volně podepřeno dvěma podporami a uprostřed zatěžováno přítláčným trnem – tzv. tříbodový ohyb. Vzdálenost podpěr L_p byla nastavena na hodnotu 64 mm. Umístění vzorků na podporách je zobrazeno na obrázku 3.8. Výsledkem zkoušky jsou hodnoty meze pevnosti v ohybu σ_{fM} a modulu pružnosti v ohybu E_f .

Mez pevnosti σ_{fM} je naměřena přímo ohybovou zkouškou. Modul pružnosti v ohybu E_f se určí výpočtem ze vztahu (1). Všechny naměřené a vypočtené hodnoty z ohybové zkoušky jsou uvedeny v tabulkách 3.8 až 3.11.

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \quad (1)$$

kde:	σ_{f1}	napětí v ohybu při poměrné deformaci ε_{f1}	[MPa]
	σ_{f2}	napětí v ohybu při poměrné deformaci ε_{f2}	[MPa]
	ε_{f1}	poměrná deformace v ohybu rovna 0,05	[%]
	ε_{f2}	poměrná deformace v ohybu rovna 0,25	[%]

Vstříkovaná zkušební tělesa (viz obrázek 3.4) byla před zkouškou mechanicky upravena na požadovaný kvádrovitý tvar o délce 80 mm. Poté se změřily rozměry (tloušťka h a šířka b) zkušebních těles. Těleso se následně umístilo symetricky na obě podpěry přístroje *Hounsfield H10KT* kolmo k zatěžujícímu trnu. V případě zkušebních těles podrobených zkoušce stárnutí se těleso umístilo ozařovanou stranou nahoru. Trn zatěžoval těleso konstantní rychlostí $v=2 \text{ mm/min}$ až do jeho porušení.



Obr. 3.8: Umístění tělesa při ohybové zkoušce

Průběh závislosti napětí a deformace v ohybu pro biopolymer PLA a pro biokompozit PLA s kávoovou sedlinou po stárnutí je zobrazen na obrázku 3.9. Z hlediska přehlednosti jsou v grafu uvedeny pouze 3 průběhy pro každý hodnocený materiál.

Tab. 3.4: Naměřené hodnoty z ohybové zkoušky pro biopolymer PLA před stárnutím

Parametr	PLA					průměr	směrodatná odchylka
σ_{f1} [MPa]	2,537	2,232	2,435	2,663	2,537	2,481	0,16
σ_{f2} [MPa]	8,75	8,32	8,62	9,00	8,62	8,662	0,25
σ_{fM} [MPa]	102,0	100,1	100,6	101,8	102,5	101,4	1,01
E_f [MPa]	3107	3044	3093	3169	3042	3091	52,22

Tab. 3.5: Naměřené hodnoty z ohybové zkoušky pro biopolymer PLA po stárnutí

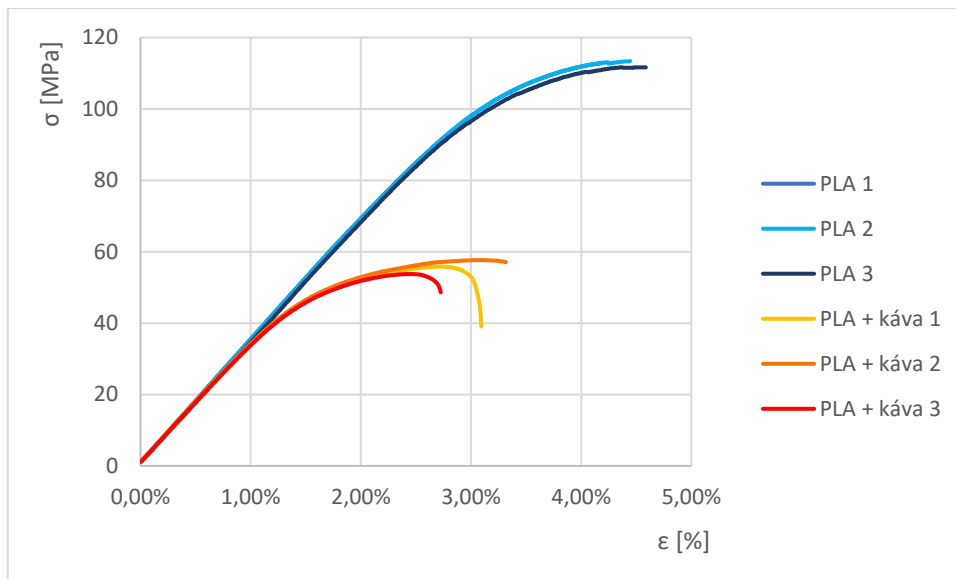
Parametr	PLA					průměr	směrodatná odchylka
σ_{f1} [MPa]	2,750	2,632	2,593	2,610	2,737	2,664	0,07
σ_{f2} [MPa]	9,58	9,33	9,19	9,37	9,52	9,40	0,16
σ_{fM} [MPa]	112,9	113,4	111,6	112,1	112,8	112,56	0,71
E_f [MPa]	3410	3349	3298,5	3380	3391,5	3365,5	43,67

Tab. 3.6: Naměřené hodnoty z ohybové zkoušky pro kompozit PLA + kávová sedlina před stárnutím

Parametr	PLA + kávová sedlina					průměr	směrodatná odchylka
σ_{f1} [MPa]	2,236	2,255	2,555	2,555	2,555	2,431	0,17
σ_{f2} [MPa]	8,18	8,37	8,50	8,37	8,37	8,36	0,11
σ_{fM} [MPa]	53,5	53,1	53,8	54,0	53,3	53,54	0,36
E_f [MPa]	2972	3058	2973	2908	2908	2963,8	61,77

Tab. 3.7: Naměřené hodnoty z ohybové zkoušky pro kompozit PLA + kávová sedlina po stárnutí

Parametr	PLA + kávová sedlina					průměr	směrodatná odchylka
σ_{f1} [MPa]	2,636	2,698	2,623	2,634	2,731	2,664	0,05
σ_{f2} [MPa]	9,32	9,50	9,39	9,43	9,53	9,43	0,08
σ_{fM} [MPa]	55,9	57,6	53,7	56,0	50,0	54,64	2,94
E_f [MPa]	3342	3401	3383,5	3398	3399,5	3384,8	24,93



Obr. 3.9: Grafická závislost napětí / deformace v ohybu po 240 hod stárnutí

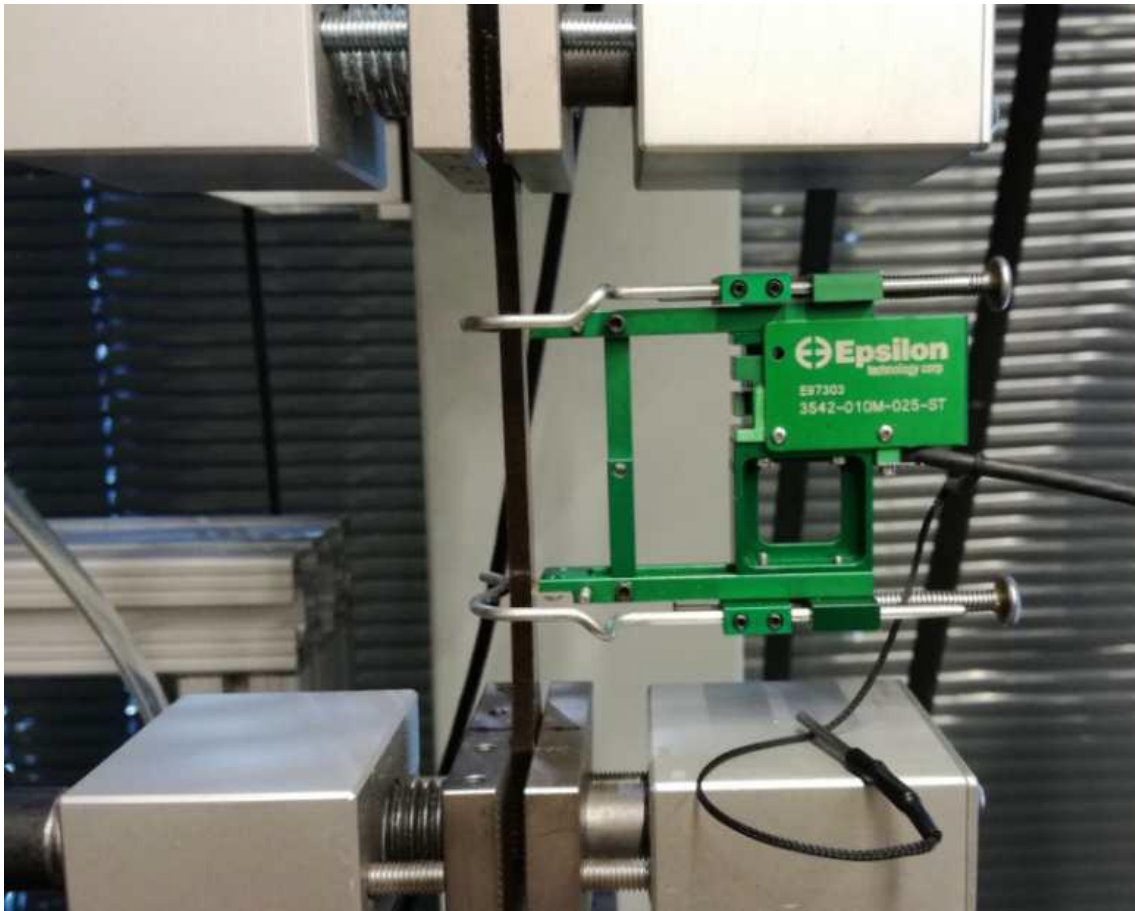
3.7 Tahová zkouška

Tahová zkouška probíhala podle normy ČSN EN ISO 527 [38]. Podstatou zkoušky je jednoosý tah zkušební tělesa ve směru jeho podélné osy konstantní rychlostí až do jeho porušení nebo do dosažení meze pevnosti. Ve všech případech experimentu bylo zkušební těleso zatěžováno až do jeho porušení. Během zkoušky se měřil modul pružnosti v tahu E_t , mez pevnosti v tahu σ_m a poměrné prodloužení při přetržení ϵ_b .



Obr. 3.10: Trhací stroj Tira Test 2300 pro tahovou zkoušku

Před samotnou tahovou zkouškou byly změřeny rozměry zkušebních těles, konkrétně jejich šířka b a tloušťka h . Následně bylo zkušební těleso upnuto do čelistí trhačického stroje *Tira Test 2300* (viz obrázek 3.10) tak, aby jeho hlavní osa byla rovnoběžná s osou stroje. Vzdálenost čelistí byla nastavena na hodnotu 80 mm. Pro měření průtahu byl použit bezkontaktní přídavný průtahoměr *Epsilon 3542-010M-025-ST* (viz obrázek 3.11).



Obr. 3.11: Bezkontaktní přídavný průtahoměr *Epsilon 3542-010M-025-ST*

Pro měření modulu pružnosti byla použita konstantní zkušební rychlost $v=1 \text{ mm/min}$. Aby nevznikla nepřesná náběhová oblast na začátku měření, byl modul pružnosti určován až od poměrného prodloužení 0,05 %. Po dosažení hodnoty $\epsilon=0,25 \%$ byla zkušební rychlost skokově navýšena na hodnotu 5 mm/min. Naměřené hodnoty ze zkoušky tahem jsou uvedeny v tabulkách 3.4 až 3.7.

Průběh závislosti napětí a poměrného prodloužení v tahu pro biopolymer PLA a pro biokompozit PLA s kávovou sedlinou po stárnutí je zobrazen na obrázku 3.12. Z hlediska přehlednosti jsou v grafu uvedeny pouze 3 průběhy pro každý hodnocený materiál.

Tab. 3.8: Naměřené hodnoty z tahové zkoušky pro biopolymer PLA před stárnutím

Parametr	PLA					průměr	směrodatná odchylka
E_t [MPa]	3651	3633	3657	3621	3645	3641,4	14,45
σ_m [MPa]	63,6	64,0	63,8	64,3	64,2	63,98	0,29
ϵ_b [%]	6,0	3,4	4,9	4,0	6,9	5,04	1,43

Tab. 3.9: Naměřené hodnoty z tahové zkoušky pro biopolymer PLA po stárnutí

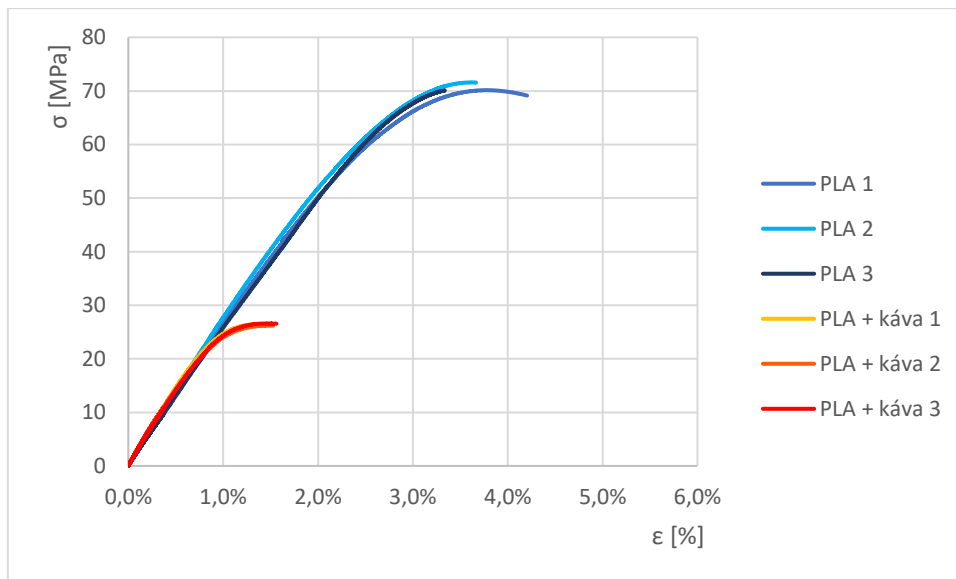
Parametr	PLA					průměr	směrodatná odchylka
E_t [MPa]	3449	3520	3214	3632	3490	3461	153,88
σ_m [MPa]	70,2	71,6	70,1	67,9	70,3	70,02	1,33
ϵ_b [%]	3,4	2,9	2,7	2,2	3,7	2,98	0,59

Tab. 3.10: Naměřené hodnoty z tahové zkoušky pro kompozit PLA + kávová sedlina před stárnutím

Parametr	PLA + kávová sedlina					průměr	směrodatná odchylka
E_t [MPa]	3439	3459	3515	3491	3446	3470	32,11
σ_m [MPa]	24,4	24,3	24,7	24,3	24,4	24,42	0,16
ϵ_b [%]	5,9	5,3	4,8	5,1	4,5	5,12	0,53

Tab. 3.11: Naměřené hodnoty z tahové zkoušky pro kompozit PLA + kávová sedlina po stárnutí

Parametr	PLA + kávová sedlina					průměr	směrodatná odchylka
E_t [MPa]	3689	3680	3577	3698	3712	3671,2	53,97
σ_m [MPa]	26,5	26,2	26,6	25,5	25,6	26,08	0,51
ϵ_b [%]	1,6	1,8	1,8	1,4	1,5	1,62	0,18



Obr. 3.12: Grafická závislost napětí / poměrné prodloužení v tahu po 240 hod stárnutí

3.8 Rázová zkouška

Rázová houževnatost byla stanovena metodou Charpy podle normy ČSN ISO 179–1 [40]. Podstatou zkoušky je přeražení zkušebního tělesa, které je umístěno na vodorovných podpěrách, úderem rázového kladiva. Zkušební stroj *Resil Ceast 5.5* (viz obrázek 3.13) měří rázovou energii spotřebovanou k přeražení zkušebního tělesa E_c . K přeražení zkušebních těles bylo použito rázové kladivo s nominální energií 5 J.



Obr. 3.13: Rázové kladivo Resil Ceast 5.5 (vlevo) a umístění zkušebního tělesa při zkoušce rázové houževnatosti (vpravo)

Před započítáním samotné zkoušky bylo nutné přístroj kalibrovat. Změřila se ztrátová energie při spuštění kladiva naprázdno, uložila se do paměti přístroje a při dalším měření se automaticky odečetla od naměřených hodnot. Použila se stejná zkušební tělesa jako v případě ohybové zkoušky o rozměrech 80x10x4 mm. Těleso bylo umístěno vodorovně na podpěry tak, aby byl ráz proveden na užší stranu zkušební vzorku (viz obrázek 3.13 vpravo). Metoda pro tento typ rázu je dle normy označována jako ISO 179-1/1eU. Vzdálenost podpěr byla nastavena na hodnotu $L_p=62\text{ mm}$. Zajištěné kladivo v horní pozici (viz obrázek 3.13 vlevo) se následně uvolnilo a zaznamenala se energie E_c spotřebovaná k přeražení zkušební tělesa.

Rázová houževnatost Charpy pro zkušební tělesa bez vrubu a_{cu} se vypočítá podle vztahu (2). Naměřené hodnoty rozměrů a spotřebované energie i vypočtené hodnoty rázové houževnatosti jsou uvedeny v tabulkách 3.12 až 3.15. Na rozdíl od zkoušek v ohybu a tahu bylo pro měření rázové houževnatosti použito 6 zkušebních těles.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{b \cdot h} \cdot 10^3 \quad (2)$$

kde:	a_{cu}	rázová houževnatost Charpy pro tělesa bez vrubu	[kJ/m ²]
	E_c	energie spotřebovaná k přeražení tělesa	[J]
	h	tloušťka zkušební tělesa	[mm]
	b	šířka zkušební tělesa	[mm]

Tab. 3.12: Naměřené hodnoty z rázové zkoušky Charpy pro biopolymer PLA před stárnutím

Parametr	PLA						průměr	směrodatná odchylka
E_c [J]	0,790	0,864	0,805	0,794	0,790	0,836	0,813	0,03
a_{cu} [kJ/m ²]	18,0	19,7	18,4	18,1	18,0	19,1	18,55	0,70

Tab. 3.13: Naměřené hodnoty z rázové zkoušky Charpy pro biopolymer PLA po stárnutí

Parametr	PLA						průměr	směrodatná odchylka
E_c [J]	1,057	1,133	1,112	1,038	1,172	1,04	1,092	0,06
a_{cu} [kJ/m ²]	23,52	24,96	24,33	23,04	25,82	23,12	24,13	1,11

Tab. 3.14: Naměřené hodnoty z rázové zkoušky Charpy pro kompozit PLA + kávová sedlina před stárnutím

Parametr	PLA + kávová sedlina						průměr	směrodatná odchylka
E_c [J]	0,424	0,384	0,484	0,34	0,394	0,368	0,399	0,05
a_{cu} [kJ/m ²]	9,7	8,8	11,1	7,8	9	8,4	9,13	1,15

Tab. 3.15: Naměřené hodnoty z rázové zkoušky Charpy pro kompozit PLA + kávová sedlina po stárnutí

Parametr	PLA + kávová sedlina						průměr	směrodatná odchylka
E_c [J]	0,34	0,357	0,344	0,315	0,253	0,234	0,307	0,05
a_{cu} [kJ/m ²]	7,66	7,92	7,77	6,94	5,68	5,27	6,87	1,14

3.9 Vizualní hodnocení

Vizuální hodnocení je jednou z dalších možností, jak hodnotit vliv nastavených parametrů klimatu na zkušební tělesa. Vlivem stárnutí v klimatické komoře došlo u zkušebních vzorků ke změně rozměrů. U všech testovaných vzorků biopolymeru PLA i kompozitu PLA s kávovou sedlinou došlo ke zvětšení tloušťky h a ke zmenšení šířky b . Konkrétní naměřené hodnoty rozměrů zkušebních vzorků po stárnutí jsou uvedeny v tabulkách 3.16 a 3.17.

Naměřené rozměry zkušebních vzorků biopolymeru PLA před stárnutím byly šířka $h=10,14$ mm a tloušťka $h=4,32$ mm. U zkušebních vzorků biokompozitu PLA s kávovou sedlinou před stárnutím byly naměřeny rozměry šířka $h=10,16$ mm a tloušťka $h=4,30$ mm.

Tab. 3.16: Naměřené hodnoty rozměrů u biopolymeru PLA po stárnutí

Veličina	PLA						průměr	směrodatná odchylka
b [mm]	10,12	10,06	10,11	10,11	10,10		10,12	0,03
	10,09	10,13	10,19	10,17	10,14			
	10,10	10,11	10,18	10,10	10,13	10,11		
h [mm]	4,49	4,43	4,46	4,46	4,49		4,47	0,02
	4,46	4,45	4,47	4,46	4,46			
	4,45	4,49	4,49	4,46	4,48	4,45		

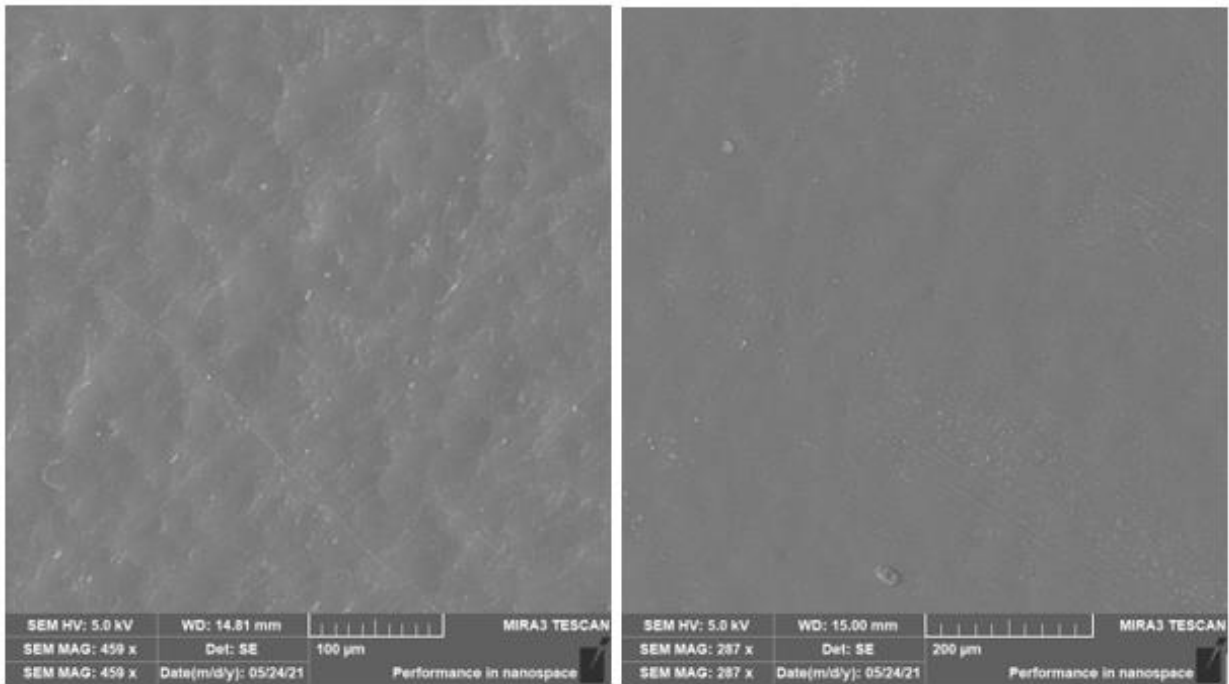
Tab. 3.17: Naměřené hodnoty rozměrů u kompozitu PLA s kávovou sedlinou po stárnutí

Veličina	PLA + kávová sedlina						průměr	směrodatná odchylka
b [mm]	10,08	10,07	10,09	10,12	10,08		10,11	0,04
	10,11	10,11	10,07	10,12	10,12			
	10,11	10,11	10,08	10,24	10,12	10,12		
h [mm]	4,45	4,46	4,42	4,44	4,42		4,42	0,02
	4,40	4,40	4,42	4,40	4,42			
	4,39	4,46	4,39	4,43	4,40	4,39		

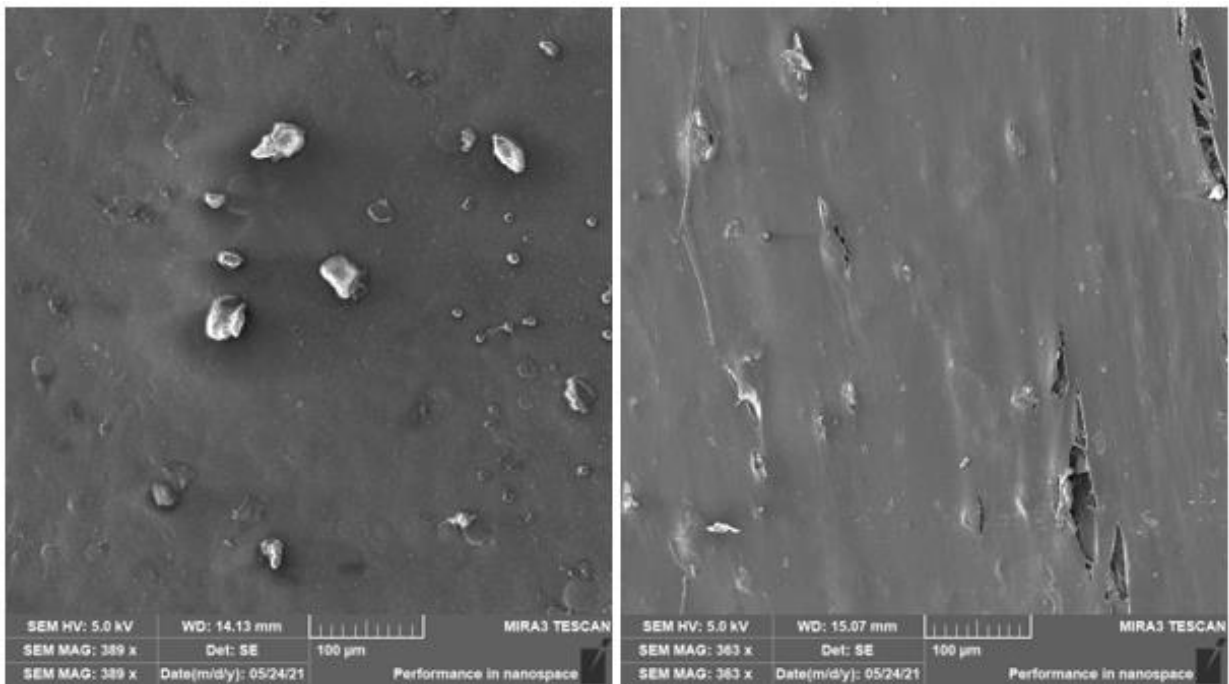
U biopolymeru PLA došlo k zanedbatelné změně šířky b (konkrétně o -0,02 procenta) a ke změně tloušťky h o +3,5 procenta. U kompozitu PLA s kávovou sedlinou došlo také k zanedbatelné změně šířky b (konkrétně o -0,05 procenta) a ke změně tloušťky h o +2,8 procenta vzhledem k výchozím hodnotám.

Kromě měření rozměrů zkušebních těles po působení klimatu bylo provedeno i vizuální hodnocení povrchu a lomových ploch zkušebních těles před a po působení klimatu. Hodnocení bylo provedeno na základě mikroskopických snímků povrchu a lomových ploch (viz obrázky 3.14 až 3.17) pořízených elektronovým mikroskopem *Carl Zeiss ULTRA Plus*. Na obrázku 3.14 lze pozorovat, že u biopolymeru PLA nedošlo po působení klimatu po dobu 240 hodin k žádným výrazným povrchovým změnám. Jedinou výraznější změnou byla určitá ztráta lesku (nebylo měřeno). Naopak u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou (viz obrázek 3.15) došlo nejenom ke vzniku trhlin, ale i ke ztrátě lesku a změně barvy (zesvětlení).

Dále je z obrázku 3.15 patrné, že došlo k destrukci kávové sedliny vlivem působení klimatu. Současně obrázek 3.15 dokazuje, že během kompaundace a při výrobě zkušebních těles nedošlo ke shlukování kávové sedliny, ale naopak k rovnoměrné distribuci částicového plniva.



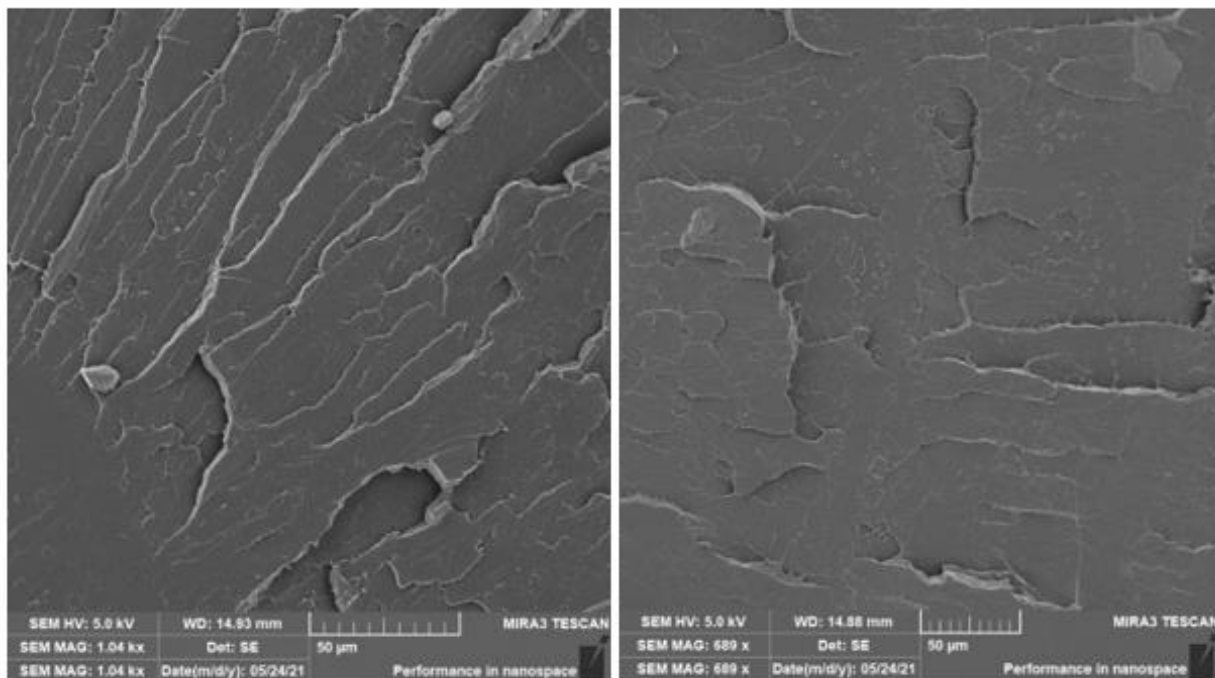
Obr. 3.14: Povrch biopolymeru PLA před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo), SEM



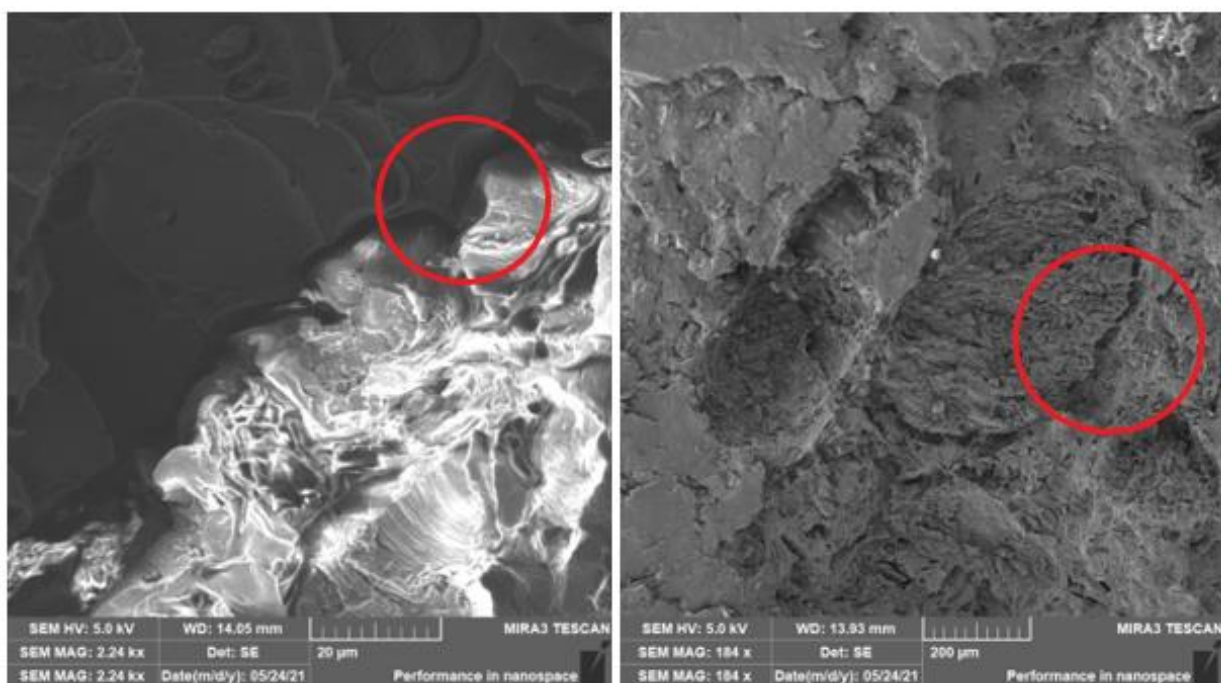
Obr. 3.15: Povrch kompozitu PLA + kávová sediment před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo), SEM

Pro vizuální hodnocení lomových ploch musely být připravena zkušební tělesa tak, že byla zmrazena v tekutém dusíku a následně zlomena. Mikroskopické snímání bylo následně provedeno na takto připravených lomových plochách. Z mikroskopických snímků lomových ploch je patrné, že při porušení zkušebních vzorků došlo ve všech případech ke vzniku křehkého lomu. Na obrázku 3.16 lze pozorovat, že působení klimatu nemělo na vzhled lomové

plochy biopolymeru PLA žádný zásadní vliv a lomové plochy jsou velmi podobné. Naopak u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou (viz obrázek 3.17) došlo vlivem klimatu nejenom k degradaci zrn kávové sedliny, ale i k vytvoření mezery na mezifázovém rozhraní.



Obr. 3.16: Lomová plocha biopolymeru PLA před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo), SEM



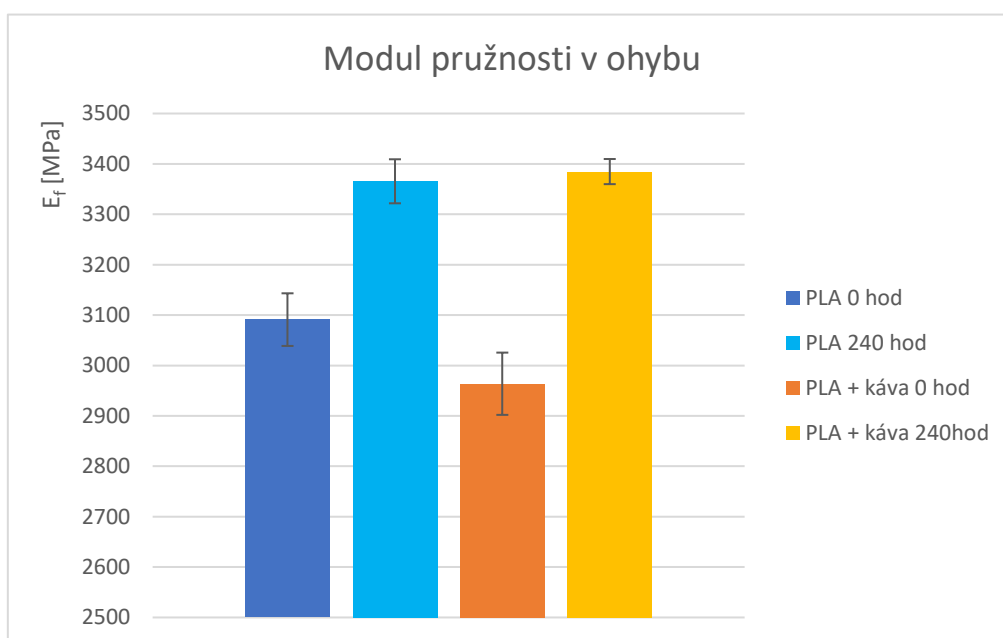
Obr. 3.17: Lomová plocha biokompozitu PLA s kávovou sedlinou před stárnutím (vlevo) a po stárnutí (vpravo), SEM

4 Vyhodnocení výsledků a diskuse

Na základě provedených měření a zkoušek a na základě získaných výsledků pro oba materiály lze učinit následující závěry:

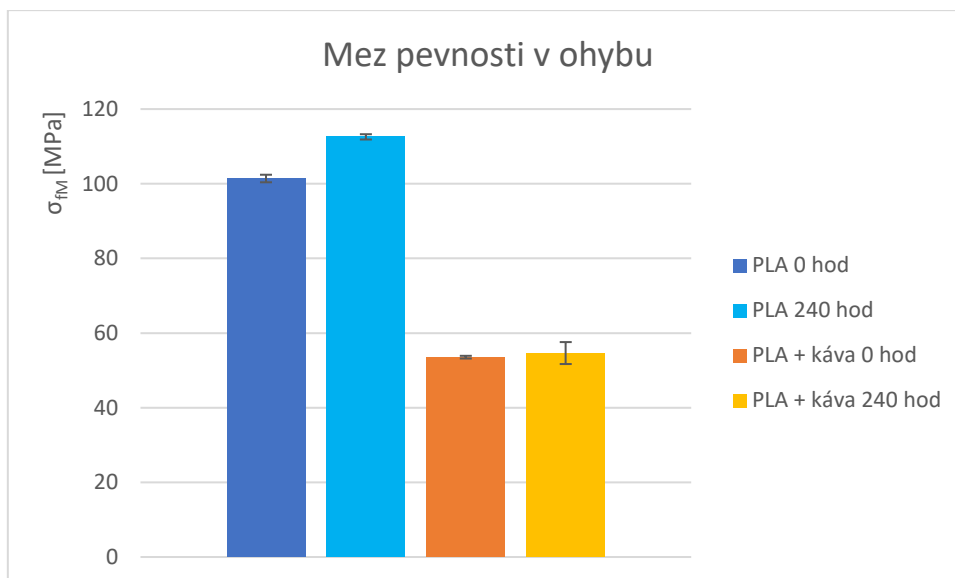
4.1 Ohybová zkouška

Při porovnání mechanických vlastností ze zkoušky ohybem biopolymeru PLA před stárnutím s vlastnostmi po stárnutí (viz obrázek 4.1 a tabulky 3.4 a 3.5) je patrné, že došlo ke zvýšení modulu pružnosti v ohybu E_f o 9 procent. V případě biokompozitu PLA s kávovou sedlinou (viz obrázek 4.1 a tabulky 3.6 a 3.7) došlo k navýšení modulu pružnosti E_f o 14 procent. Mez pevnosti v ohybu σ_{fM} (obrázek 4.2) se po vystavení stárnutí zvýšila o 11 procent u biopolymeru PLA a o 2 procenta u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou.



Obr. 4.1: Modul pružnosti v ohybu pro hodnocené materiály před/po klimatické zkoušce

Při porovnání biopolymerních materiálů mezi sebou před a po stárnutí lze konstatovat, že modul pružnosti E_f (viz obrázek 4.1) biopolymeru PLA před stárnutím byl o 4 procenta vyšší než modul pružnosti biokompozitu PLA s kávovou sedlinou před stárnutím. Po stárnutí je rozdíl pouze 0,6 procenta. Mez pevnosti v ohybu σ_{fM} (viz obrázek 4.2) před stárnutím byla u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou o 47 procent nižší než u biopolymeru PLA. Po provedení klimatické zkoušky byl rozdíl 51,5 procenta.

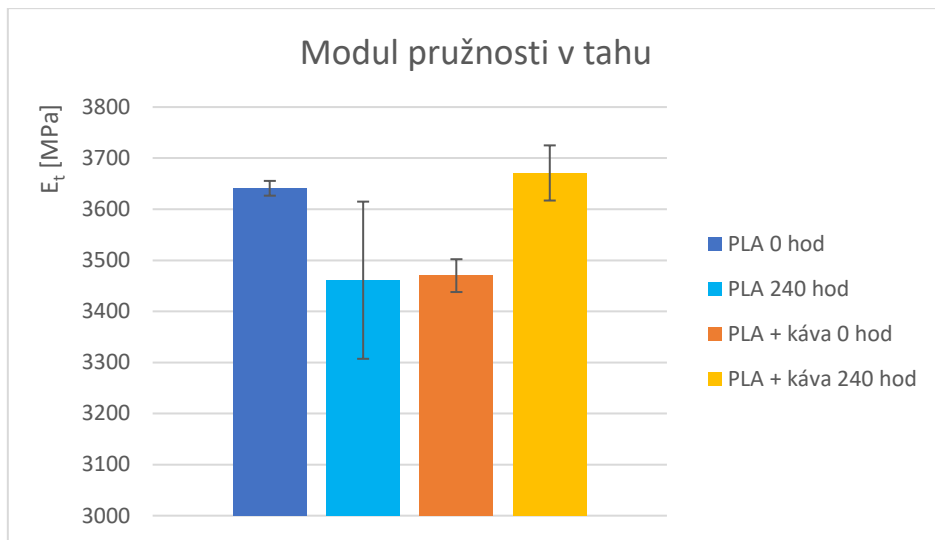


Obr. 4.2: Mez pevnosti v ohybu pro hodnocené materiály před/po klimatické zkoušce

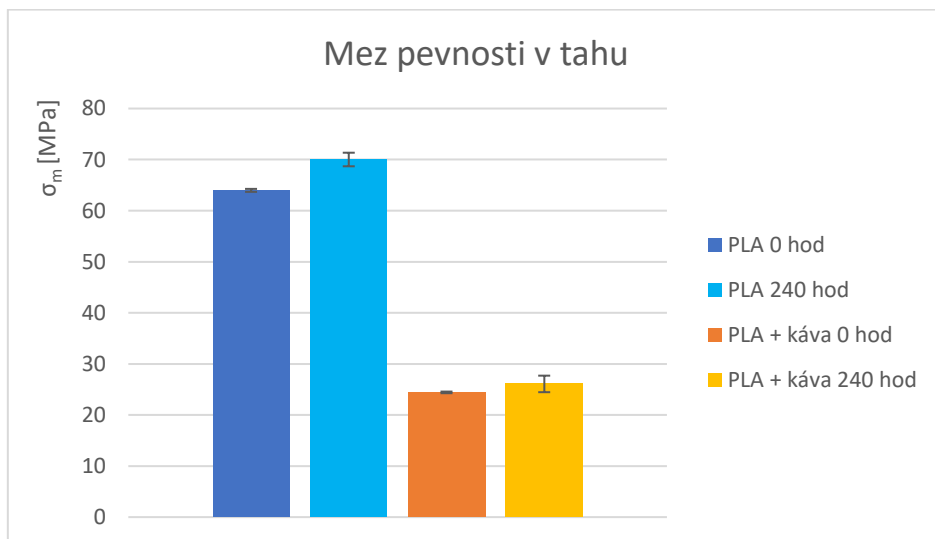
4.2 Tahová zkouška

Po provedení tahové zkoušky se očekával podobný trend dosažených výsledků jako u zkoušky tahem. Vlivem vysoké směrodatné odchylky při měření biopolymeru PLA po stárnutí došlo vlivem stárnutí k poklesu průměrné hodnoty modulu pružnosti E_t o 5 procent. U kompozitu PLA s kávovou sedlinou došlo vlivem stárnutí k očekávanému navýšení modulu pružnosti E_t o 6 procent (viz obrázek 4.3 a tabulky 3.8 a 3.9). Mez pevnosti v tahu σ_m se navýšila o 9 procent u biopolymeru PLA a o 7 procent u kompozitu PLA s kávovou sedlinou (viz obrázek 4.4 a tabulky 3.10 a 3.11). Poměrné prodloužení ε_b biopolymeru PLA (viz obrázek 4.5 a tabulky 3.8 a 3.9) kleslo vlivem stárnutí o 41 procent. U biokompozitu PLA s kávovou sedlinou došlo vlivem stárnutí k poklesu hodnoty poměrného prodloužení o 68 procent.

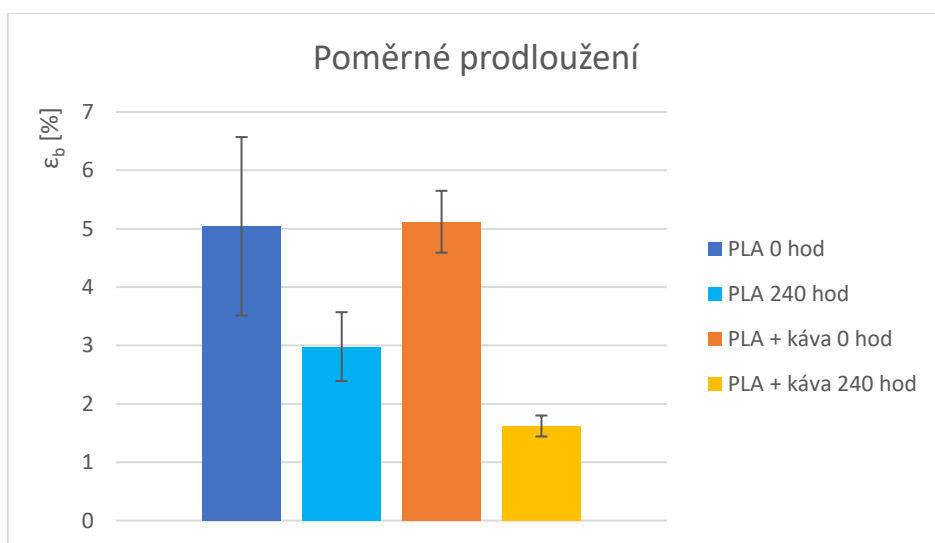
Porovnáním biopolymerních materiálů mezi sebou lze pozorovat, že modul pružnosti v tahu (viz obrázek 4.3) před stárnutím byl u kompozitu PLA s kávovou sedlinou o 5 procent nižší než u biopolymeru PLA. Naopak po stárnutí měl biokompozit PLA s kávovou sedlinou o 6 procent vyšší modul pružnosti E_t než biopolymer PLA. Mez pevnosti σ_m (viz obrázek 4.4) biokompozitu PLA s kávovou sedlinou byla před stárnutím nižší o 62 procent a po stárnutí o 63 procent než u biopolymeru PLA. Poměrné prodloužení ε_b biopolymeru PLA a biokompozitu PLA s kávovou sedlinou před stárnutím bylo velmi podobné (rozdíl 2 procenta). Po klimatickém stárnutí bylo poměrné prodloužení ε_b biokompozitu PLA s kávovou sedlinou o 46 procent nižší než v případě biopolymeru PLA.



Obr. 4.3: Modul pružnosti v tahu pro hodnocené materiály před/po klimatické zkoušce



Obr. 4.4: Mez pevnosti v tahu pro hodnocené materiály před/po klimatické zkoušce

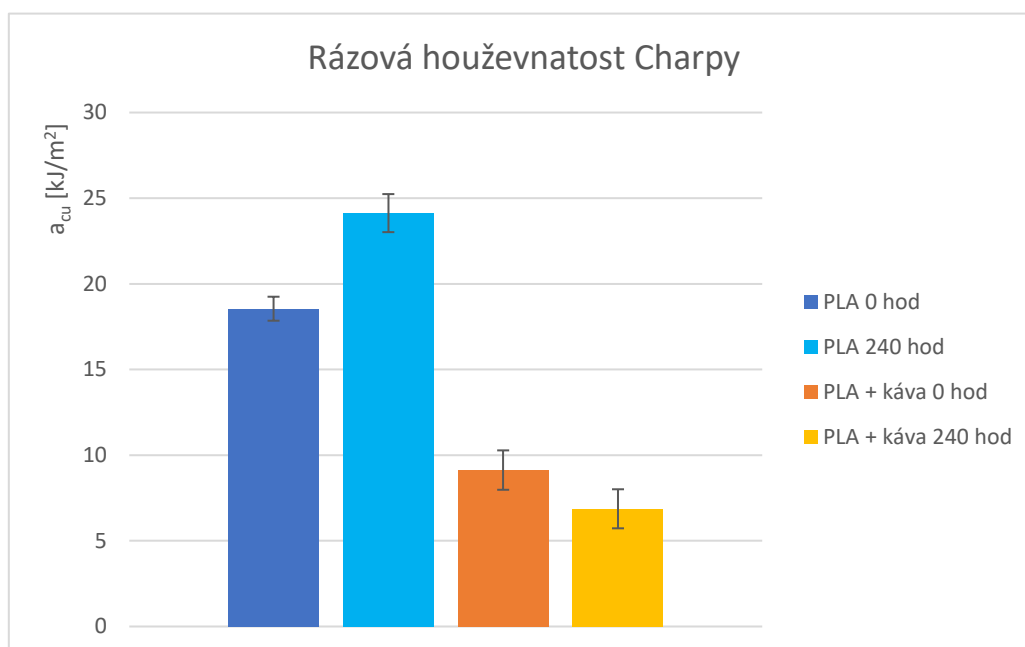


Obr. 4.5: Poměrné prodloužení hodnocených materiálů před/po klimatické zkoušce

4.3 Rázová zkouška Charpy

Stejně jako v předchozích případech bylo provedeno vyhodnocení před a po stárnutí i při hodnocení houževnatosti zkoušených biopolymerních materiálů. Rázovou zkouškou byla stanovena rázová houževnatost Charpy (viz obrázek 4.6). U biopolymeru PLA vzrostla hodnota rázové houževnatosti a_{cu} o 30 procent a u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou rázová houževnatost klesla o 25 procent.

Na obrázku 4.5 lze pozorovat, že biopolymer PLA měl před stárnutím hodnotu rázové houževnatosti a_{cu} o 51 procent vyšší než biokompozit PLA s kávovou sedlinou. Po stárnutí byl naměřen rozdíl 71,5 procenta.



Obr. 4.6: Rázová houževnatost Charpy

Na základě provedených testů a zkoušek a na základě naměřených hodnot vybraných vlastností lze zkonstatovat, že aplikací klimatu po dobu 240 hodin došlo obecně u biopolymeru PLA a u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou k nárůstu mechanických vlastností jak u zkoušky v tahu, tak v ohybu (modul pružnosti, mez pevnosti) a ke ztrátě tažnosti a houževnatosti. Zjištění je poměrně překvapivé, neboť původním předpokladem bylo, že v důsledku nastavených parametrů stárnutí, které jsou kritické vůči biopolymerům (vlhkost, teplota), dojde ke ztrátě vlastností připravených materiálových struktur pomocí hydrolytického rozkladu amorfních a krystalických oblastí polymerů, které se projevují štěpením vazeb

biopolymeru PLA. K tomuto štěpení makromolekulárních řetězců ale zřejmě nedošlo. Naopak pravděpodobně došlo ke zvýšení stupně krystalinity vlivem degradace probíhající přednostně v amorfních oblastech, což se navenek projevilo lepšími mechanickými vlastnostmi. K ověření tohoto závěru by bylo nutné provést další měření, např. diferenční snímací kalorimetrii nebo rentgenovou difrakci.

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo vyhodnotit vliv dlouhodobého klimatického stárnutí na vlastnosti vybraných biopolymerních materiálů. V rámci práce byl hodnocen a porovnáván stav před a po klimatickém stárnutí u biopolymeru PLA a biokompozitu PLA s kávovou sedlinou. Dále byl hodnocen a porovnáván stav obou materiálů mezi sebou před a po klimatickém stárnutí.

Bakalářská práce se skládá z teoretické a experimentální části. Teoretická část obsahuje popis a rozdělení polymerů a biopolymerů. Dále jsou uvedeny matrice a typy plniva pro přípravu polymerních kompozitů. Závěrem teoretické části jsou popsány jednotlivé klimatické vlivy způsobující stárnutí polymerů a typy zkoušek způsobujících stárnutí. V experimentální části jsou popsány použité materiály, dále postup a použitá zařízení pro přípravu granulátu a výrobu zkušebních těles a průběh klimatického testu. Závěrem experimentální části je uveden popis vybraných zkoušek mechanických vlastností (ohybová, tahová a rázová zkouška) včetně jejich vyhodnocení pro oba použité materiály.

U biopolymeru PLA dochází vlivem dlouhodobého klimatického působení ke zlepšení ohybových vlastností, zvýšení pevnosti v tahu, ke ztrátě tažnosti a zlepšení rázové houževnatosti. U biokompozitu PLA plněného odpadní surovinou – kávovou sedlinou dochází vlivem dlouhodobého klimatického působení ke zvýšení modulu pružnosti v ohybu i v tahu, naopak mez pevnosti v ohybu i v tahu zůstala téměř na původní hodnotě. Dále došlo ke zhoršení tažnosti i rázové houževnatosti. Na závěr experimentální části je uvedeno vizuální hodnocení povrchu a lomových ploch zkušebních vzorků provedené na základě mikroskopických snímků. U biopolymeru PLA nedošlo vlivem působení klimatu téměř k žádným změnám, naopak u biokompozitu PLA s kávovou sedlinou došlo k degradaci zrn kávové sedliny a vzniku mezery na mezifázovém rozhraní.

Protože výsledkem experimentu bylo vlivem dlouhodobého klimatického stárnutí neočekávané zlepšení většiny zkoušených mechanických vlastností, doporučila bych se v dalších činnostech věnovat dopadům na vlastnosti a degradaci biokompozitů i při jiných podmínkách testů (např. změna teplot, vlhkosti, indoor test nebo změna doby působení klimatu). Pro potvrzení vlivu dlouhodobých klimatických účinků na konečné a užité vlastnosti doporučuji provést diferenční snímání kalorimetrií nebo rentgenovou difrakci pro vyhodnocení stupně krystalinity, resp. Měření molekulární hmotnosti pro vyhodnocení účinků klimatu

na štěpení makromolekul. Současně je možné využít zkušenosti z bakalářské práce k přípravě dalších kompozitních struktur použitím jiných odpadních surovin případně změnou polymerní matrice.

6 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery*. Verze knihy: 15. Online: [Code Creator], 2015. ISBN 978-80-88058-66-3.
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: VŠCHT v Praze, 2011. ISBN 978-80-7080-788-0.
- [3] Bioplasty na rozcestí. *Biom.cz* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/bioplasty-na-rozcesti>
- [4] Plasty vyráběné z rostlin, nikoli z ropy. *Biom.cz* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/plasty-vyrabene-z-rostlin-nikoli-z-ropy>
- [5] *Biologické metody zpracování odpadů* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <http://hgfl0.vsb.cz/546/bmzo/pages/Biodegradace.html>
- [6] Bioplasty – nový problém pro odpadáře/ III. *Odpady* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://www.odpady-online.cz/bioplasty-novy-problem-pro-odpadare-iii/>
- [7] *Nový bioplast PLA* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/zpravy-z-tisku/novy-bioplast-pla>
- [8] POLYHYDROXYALKANOÁTY – Přírozeně odbouratelné plasty. *Gate2Biotech* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <http://www.gate2biotech.cz/polyhydroxyalkanoaty-prorozene-odbouratelne-plasty/>
- [9] Odpad snů: Zázračné plasty, které samy zmizí? Pravda je jinde. *Český rozhlas* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://plzen.rozhlas.cz/odpad-snu-zazracne-plasty-ktere-samy-zmizi-pravda-je-jinde-6711002>
- [10] A straightforward explanation of biodegradable vs. compostable vs. oxo-degradable plastics. *Green dot BIOPLASTICS* [online]. [cit. 2021-02-19]. Dostupné z: <https://www.greendotbioplastics.com/biodegradable-vs-compostable-vs-oxo-degradable-plastics-a-straightforward-explanation/>
- [11] *Kompozitní materiály definice a rozdělení* [online]. 2008 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf. Technická univerzita v Liberci.
- [12] *MECHANIKA KOMPOZITŮ* [online]. Brno, 2008 [cit. 2021-02-20]. 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-brne.html>. Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně.
- [13] Co jsou to kompozitní materiály. *GDP coral composites* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://www.gdpkoral.cz/co-jsou-kompozitni-materialy/w6>
- [14] *Kompozitní materiály* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: https://www.opi.zcu.cz/download/kompozity09_10.pdf
- [15] Jančár J., Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.

- [16] Uhlíková vlákna. *Top-army shop.cz* [online]. [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: <https://www.top-armyshop.cz/slovník-pojmu/uhlikova-vlakna>
- [17] ČSN EN ISO 3167. *Plasty – Víceúčelová zkušební tělesa*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Leden 2015.
- [18] *Struktura a vlastnosti biopolymeru PLA s nanokrystaly celulózy a modifikátorem houževnatosti* [online]. Liberec, 2018 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/152039/DP_Hajek.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [19] *VLIV KLIMATICKÉHO STÁRNUTÍ NA VLASTNOSTI PP VÝSTRÍKŮ S PODÍLEM RECYKLÁTU* [online]. Liberec, 2017 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/151002/DP_Jan_Krams.pdf?sequence=1. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [20] *Sledování chemické odolnosti Polyesterů, Polyamidů a vybraných epoxidových pryskyřic* [online]. Pardubice, 2018 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z: https://dk.upce.cz/bitstream/handle/10195/71516/BanaJ_SledovaniChemicke_LU_2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice.
- [21] *Záření absolutně černého tělesa* [online]. In: . [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: <http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/719-zareni-absolutne-cerneho-telesa>
- [22] *Degradace výrobků z polymerních materiálů vlivem UV záření* [online]. Liberec, 2019 [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: https://dspace.tul.cz/bitstream/handle/15240/154185/Anna_Skopcova_BP.pdf?sequence=1. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [23] *MOŽNOSTI STUDIA DEGRADACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ V KLIMATICKÝCH PODMÍNKÁCH ANTARKTIDY* [online]. Brno, 2015 [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=107974. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [24] Biodegradabilní plasty: současnost a perspektivy. *Ekomonitor* [online]. [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/seminare/2010-03-24/prezentace/11_Stloukal.pdf
- [25] Degradace stavebních materiálů: Degradace polymerů. *Fakulta stavební ČVUT v Praze: Katedra materiálového inženýrství a chemie* [online]. [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: http://tpm.fsv.cvut.cz/student/documents/files/IMP/IMP_10.pdf
- [26] Zkoušky stárnutí. *Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická: Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_14.pdf
- [27] ČSN ISO 188 (621522). *Pryž, vulkanizovaný nebo termoplastický elastomer – Urychlené stárnutí a zkoušky tepelné odolnosti*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Září 2017.
- [28] *Further Developments and Applications of the Bierer-Davis Oxygen Aging Test*. [online]. [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie50188a039>

- [29] Odolnost plastů vůči degradaci a stárnutí. *KMT Studijní podklady* [online]. [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt.
- [30] Fadeometr zrychlený na zvětrávání rychlosti světla. *LIB* [online]. [cit. 2021-02-21]. Dostupné z: <http://cz.lib-climatechamber.com/accelerated-weathering-test-chamber/light-fastness-accelerated-weathering.html>
- [31] *OBI* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: <https://www.obi.cz/pytle-na-odpad/obi-kompostovatelne-pytle-na-odpad-120-l-prirodni-2-ks/p/1700129>
- [32] *Ekoobchůdek* [online]. [cit. 2021-04-19]. Dostupné z: https://gwvvn87019dgcmx.belugacdn.link/1599-home_default/kompostovaci-pytle-60l-na-biodpad-a-do-toalet-20ks-biobag.jpg
- [33] *Vývoj v oblasti kompozitu s částicovým plnivem* [online]. Polymer institute Brno [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: http://www.csm-kompozity.wz.cz/Vyvoj_kompozitu.pdf
- [34] *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny* [online]. Liberec, 2019 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/153966>. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.
- [35] Materiálový list PLA Ingeo™ 3001D [online]. [2021-6-10]. Dostupné z: https://www.natureworksllc.com/~media/Files/NatureWorks/Technical-Documents/Technical-Data-Sheets/TechnicalDataSheet_3001D_injection-molding_pdf.pdf
- [36] *Techno-plast Kampes GmbH* [online]. [cit. 2021-5-17]. Dostupné z: <https://www.technoplast-kampes.de/images/Maschine1.svg>
- [37] DIN 75220. *Alterung von Kfz-Bauteilen in Sonnensimulationsanlagen*. Berlin: DIN Deutsches institut für Normung, November 1992.
- [38] ČSN EN ISO 527. *Plasty – Stanovení tahových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, říjen 2012.
- [39] ČSN EN ISO 178. *Plasty – Stanovení ohybových vlastností*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, srpen 2011.
- [40] ČSN EN ISO 179-1. *Plasty – Stanovení rázové houževnatosti Charpy: Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, Prosinec 2010.
- [41] *Stárnutí pneumatik – jak poznat nepoužitelnou pneumatiku?* [online]. 2013 [cit. 2021-5-24]. Dostupné z: <https://www.testpneumatik.eu/blog/starnuti-pneumatik-jak-poznat-nepouzitelnou-pneumatiku/>