



## Diplomová práce

# Vliv klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení PHBV biokompozitů s odpadním přírodním plnivem

*Studijní program:*

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

*Autor práce:*

**Bc. Patrik Smrček**

*Vedoucí práce:*

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Liberec 2023



## Zadání diplomové práce

# Vliv klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení PHBV biokompozitů s odpadním přírodním plnivem

*Jméno a příjmení:*

**Bc. Patrik Smrček**

*Osobní číslo:*

S21000259

*Studijní program:*

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

*Zadávající katedra:*

Katedra strojírenské technologie

*Akademický rok:*

2022/2023

### Zásady pro vypracování:

1. Literární rešerše zaměřená na abrazivní opotřebení polymerních struktur.
2. Příprava přírodního odpadního plniva na bázi kávové sedliny a mletých rýžových slupek, kompaundace a vstřikování zkušebních vzorků. Kompozitní vzorky připravte s různým množstvím přírodního plniva.
3. Klimatické stárnutí zkušebních vzorků.
4. Abrazivní opotřebení kompozitních struktur pomocí rotačního abrazivního přístroje Taber.
5. Stanovení odolnosti proti otěru metodou úbytku hmotnosti a měřením profilu (geometrie) drážky opotřebení.
6. Vyhodnocení výsledků, jejich diskuse a závěr.

*Rozsah grafických prací:* obrázky, tabulky, grafy  
*Rozsah pracovní zprávy:* cca 50 stran textu  
*Forma zpracování práce:* tištěná/elektronická  
*Jazyk práce:* Čeština

### **Seznam odborné literatury:**

- [1] JAGADISH a Sumit BHOWMIK. *Manufacturing and processing of natural filler based polymer composites*. Cham: Springer, 2021. ISBN 978-3-030-65361-3.
- [2] ROY, Ipsita a P.M. VISAKH, ed. *Polyhydroxyalkanoate (PHA) based blends, composites and nanocomposites*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 978-1-84973-946-7.
- [3] SUCHÁNEK, Jan, Vladimír KUKLÍK a Eva ZDRAVECKÁ. *Abrazivní opotřebení materiálu*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2007. ISBN 978-80-01-03659-4.
- [4] STACHOWIAK, G. W., ed. *Wear – materials, mechanisms and practice*. Chichester: John Wiley, 2005. Tribology in practice series. ISBN 978-0-470-01628-2.
- [4] FRIEDRICH, Klaus, ed. *Friction and wear of polymer composites*. Amsterdam: Elsevier, 1986. Composite materials series, 1. ISBN 978-0-444-42524-9.
- [5] CHAND, Navin a Mohammed FAHIM. *Tribology of natural fiber polymer composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2008, 220 s. ISBN 9781845695057.
- [6] STACHOWIAK, Gwidon a Andrew W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. 4. vyd. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014, 884 s. ISBN 9780123970473.
- [7] ABDELBARY, Ahmed. *Wear of polymers and composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2015, 256 s. ISBN 9781782421771.
- [8] DIN 75 220. *Alterung von Kfz-Bauteilen in Sonnensimulationsanlagen*. Berlin: Deutsches Institut für Normung, 1992.

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

*Datum zadání práce:* 30. listopadu 2022  
*Předpokládaný termín odevzdání:* 30. května 2024

L.S.

doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.  
děkan

doc. Ing. Iva Nováková, Ph.D.  
vedoucí katedry

V Liberci dne 30. listopadu 2022

## 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.

## **Vliv klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení PHBV biokompozitů s odpadním přírodním plnivem**

### **Effect of climatic ageing on abrasive wear of PHBV biocomposites with waste natural filler**

#### **Anotace**

Diplomová práce se zabývá hodnocením vlivu klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení biokompozitních struktur na bázi PHBV a přírodních odpadních plniv ve formě mleté, resp. nemleté kávové sedliny a mletých rýžových slupek. V práci je současně hodnocen vliv koncentrace (10, 15 a 20) % a velikosti částic přírodních odpadních plniv na abrazivní odolnost. Opotřebení je realizováno na zařízení Taber Abraser a následně vyhodnoceno metodou úbytku hmotnosti, úbytku objemu a profilometrickým měřením. Výsledky měření hmotnostní a objemovou metodou poukazují na zlepšení odolnosti vůči opotřebení po klimatickém stárnutí. Profilometrická metoda se pro hodnocení abrazivního opotřebení projevila jako nevhodná z důvodu vysokého rozptylu měřených hodnot.

**Klíčová slova:** biopolymery, biokompozity, přírodní odpadní plniva, kávová sedlina, rýžové slupky, PHBV, Taber Abraser, abrazivní opotřebení

#### **Annotation**

The diploma thesis deals with the evaluation of the influence of climatic ageing on the abrasive wear of biocomposite structures based on PHBV and natural waste fillers in the form of ground or unground coffee grounds and ground rice husks. In this work, the effect of (10, 15 and 20) % concentration and particle size of natural waste fillers on the abrasion resistance is simultaneously evaluated. This wear is carried out on a Taber Abraser and subsequently evaluated by weight loss, volume loss and profilometry. The results of weight and volume methods indicate an improvement in wear resistance after climatic ageing. The profilometric method proved unsuitable for the assessment of abrasive wear due to the high scatter of the measured values.

**Keywords:** biopolymers, biocomposites, natural waste fillers, coffee grounds, rice husks, PHBV, Taber Abraser, abrasive wear

## **Poděkování**

Tímto bych rád vyjádřil svou upřímnou vděčnost vedoucímu mé diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za trpělivost, bezvýhradnou ochotu, konstruktivní kritiku a cenné rady, které mi během zpracování věnoval. Rovněž bych rád poděkoval své přítelkyni, která mi byla oporou v nelehkých situacích a svým přátelům, kteří mi poskytli morální podporu a vzájemnou motivaci po celou dobu studia. Nakonec bych rád vyjádřil vděčnost své rodině, která mě při studiu vždy podporovala a motivovala.

Patrik Smrček

# Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů.....	8
1 Úvod.....	11
2 Teoretická část .....	12
2.1 Biopolymery.....	12
2.1.1 Polyhydroxyalkanoáty .....	13
2.1.2 Polyhydroxybutyrát-valerát .....	16
2.2 Biokompozity.....	16
2.2.1 Mezifáze.....	18
2.2.2 Přírodní plniva .....	20
2.3 Mechanismus opotřebení materiálu .....	25
2.3.1 Abrazivní opotřebení polymerů .....	28
2.3.2 Abrazivní opotřebení polymerních kompozitů .....	29
3 Experimentální část.....	32
3.1 Charakteristika a příprava materiálových složek biokompozitu .....	32
3.2 Příprava materiálu a výroba zkušebních těles .....	38
3.3 Klimatické stárnutí zkušebních těles.....	41
3.4 Diferenční skenovací kalorimetrie .....	42
3.5 Abrazivní opotřebení zkušebních těles .....	44
3.5.1 Metoda úbytku hmotnosti .....	46
3.5.2 Metoda úbytku objemu .....	48
3.5.3 Profilometrické měření .....	50
3.6 Hodnocení struktury lomových ploch .....	53
4 Vyhodnocení a diskuse výsledků .....	54
4.1 Vyhodnocení abrazivního opotřebení.....	54
4.2 Vyhodnocení výsledků DSC analýzy .....	60
4.3 Vyhodnocení výsledků skenovací elektronové mikroskopie .....	61
5 Závěr .....	64
Seznam literatury .....	66
Seznam příloh .....	74

## Seznam použitých zkratk a symbolů

Označení	Význam	Jednotka
$E_t$	Modul pružnosti v tahu	[MPa]
$I_h$	Hloubkový index opotřebení Taber	[ $\mu\text{m}$ ]
$I_m$	Hmotnostní index opotřebení Taber	[mg]
$I_v$	Objemový index opotřebení Taber	[ $\text{mm}^3$ ]
MFR	Hmotnostní index toku taveniny	[g/10 min]
MVR	Objemový index toku taveniny	[ $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ ]
$M_w$	Hmotnostně střední molární hmotnost	[g/mol]
$N_c$	Počet cyklů opotřebení	[-]
$T_g$	Teplota skelného přechodu	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
$T_m$	Teplota tání	[ $^{\circ}\text{C}$ ]
$V$	Objem tělesa	[ $\text{cm}^3$ ]
$X_c$	Stupeň krystalinity	[%]
$m_{S,A}$	Hmotnost vzorku na suchu	[g]
$m_{S,IL}$	Hmotnost vzorku v imerzní kapalině	[g]
$s$	Směrodatná odchylka	
$w$	Koncentrace plniva v matrici	[-]
$\Delta H_m$	Změna měrné entalpie tání	[J/g]
$\Delta H_{m100}$	Změna měrné entalpie plně krystalického materiálu	[J/g]
$\Delta h$	Průměrná hloubka drážky	[ $\mu\text{m}$ ]
$\Delta m$	Úbytek hmotnosti	[mg]
$\varepsilon_b$	Poměrné prodloužení při přetržení	[%]
$\rho_{IL}$	Hustota imerzní kapaliny	[ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]



$\rho_s$	Hustota materiálu	[g/cm <sup>3</sup> ]
BRHA	Černý popel z rýžových slupek	
DSC	Diferenční skenovací (snímací) kalorimetrie	
DMA	Dynamicko – mechanická analýza	
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací	
KM	Kávová sedlina mletá	
KN	Kávová sedlina nemletá	
LCL	Polymer s dlouhým řetězcem (>14 atomů uhlíku)	
MCL	Polymer se středně dlouhým řetězcem (6-14 atomů uhlíku)	
RH	Rýžové slupky mleté	
SCL	Polymer s krátkým řetězcem (3-5 atomů uhlíku)	
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie	
TGA	Termogravimetrická analýza	
WRHA	Bílý popel z rýžových slupek	
HDPE	Vysokohustotní polyethylen	
HV	Hydroxyvalerát	
PA 66	Polyamid 66	
PCL	Polykaprolakton	
PE	Polyethylen	
PEEK	Polyetheretherketon	
PEHD	Vysokohustotní polyethylen	
PHA	Polyhydroxyalkanoát	
PHB	Polyhydroxybutyrát	
PHBV	Polyhydroxybutyrát-valerát	

PHV	Polyhydroxyvalerát
PLA	Kyselina polymléčná
PTFE	Polytetrafluorethylen

# 1 Úvod

Zvyšující se obavy o vyčerpateľnost přírodních zdrojů postupně inspirovaly řadu studií zabývat se alternativními způsoby využití materiálů, které nepředstavují hrozbu pro životní prostředí, jako je např. druhotné využití zemědělských odpadů, kterých se na celém světě produkuje obrovské množství. Produkce základních plodin pro výrobu potravin vzrostla mezi lety 2000 až 2020 o 52 % (9,3 miliardy tun) [1], čímž se zemědělský průmysl stal jedním z nejvýznamnějších producentů odpadu. Použití zemědělského odpadu se stalo stěžejním tématem při výrobě udržitelných kompozitních struktur na bázi polymerů. Využití zemědělských odpadních produktů jako plniva do kompozitních systémů přináší řadu výhod, mezi které patří např. snížení spotřeby syntetických materiálů a tím snížení produkce odpadů, energetická nenáročnost zpracování a udržitelnost výsledného produktu. Přírodní odpadní plniva současně přispívají k lepší biodegradabilitě, což je z hlediska ochrany životního prostředí významný faktor. Jednou ze současných strategií udržitelnosti je nahrazení konvenčních polymerů biopolymerními materiály, které jsou biologicky odbouratelné a společně s přírodními plnivými tvoří tzv. zelené biokompozity. Jedním z nejpoužívanějších biopolymerů pro výrobu biokompozitních struktur jsou např. polyhydroxyalkanoáty (PHA), které jsou jedním z typů plně biologicky odbouratelných polyesterů. Biokompozitní systémy se v současné době využívají převážně pro aplikace, kde není kladen důraz na jejich mechanické vlastnosti, jako je např. obalový nebo automobilový průmysl (interiérové doplňky) a je tedy vhodné zabývat se i jejich širším využitím [2].

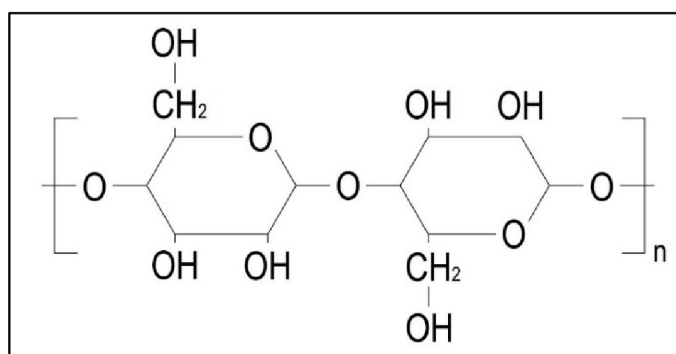
Diplomová práce se v rámci možností širšího využití zabývá vlivem klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení biopolymerů na bázi polyhydroxybutyrátu-valerátu (PHBV) s přírodním odpadním plnivem v podobě kávové sedliny mleté (KM), kávové sedliny nemleté (KN) a mletých rýžových slupek (RH). Abrazivní opotřebení bude realizováno na přístroji Taber Abraser 5131 a následně vyhodnoceno metodou úbytku hmotnosti pomocí hmotnostního indexu Taber, úbytku objemu pomocí objemového indexu Taber a profilometrickým měřením, kde bude hodnocena především hloubka opotřebované drážky. V souvislosti s tím bude věnována pozornost změnám morfologické struktury materiálu pomocí diferenční skenovací (snímací) kalorimetrie (DSC) a také kvalitě povrchu vzorků, popř. mezifázové adhezi mezi plnivem a maticí v lomové ploše a v povrchové vrstvě výstřiků pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Získané výsledky doplní realizované studie na katedře strojírenské technologie, které se zabývaly hodnocením mechanických vlastností a biodegradabilitou těchto kompozitních struktur.

## 2 Teoretická část

Teoretická část diplomové práce se zabývá charakteristikou biopolymerů, jejich rozdělením a výhodami použití. V souladu s experimentální částí práce je následně věnována pozornost charakteristice, výrobě a historii polyhydroxyalkanoátů (PHA) se zaměřením na polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV), definici kompozitních struktur, mezifázového rozhraní a typům přírodních plniv. V poslední části jsou popsány hlavní mechanismy opotřebení materiálu, jejich rozdělení a abrazní opotřebení polymerů, resp. polymerních kompozitů.

### 2.1 Biopolymery

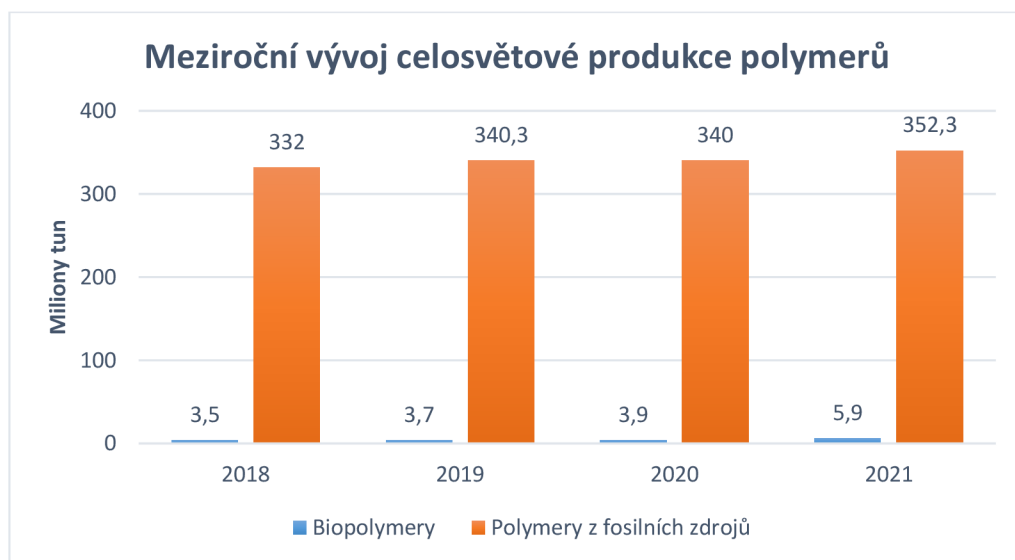
Biopolymery jsou vysokomolekulární látky na organické bázi, jež jsou produkovány u mikroorganismů, rostlin nebo zvířat biochemickými reakcemi a mohou být rozděleny do dvou skupin. Na biopolymery přírodního původu, které jsou přímo produktem živých organismů a vykazují vlastnosti vysokomolekulárních látek (např. celulóza, škrob nebo polyestery produkované mikroorganismy) a na biopolymery syntetické, které se v přírodě nacházejí pouze v podobě monomerů (biomolekul), z nichž se následně syntetizují látky vysokomolekulární (např. kyselina polymléčná, triglyceroly aj.). Od syntetických polymerů se liší chemickým složením hlavního polymerního řetězce (makromolekuly), který v sobě obsahuje navíc prvky jako dusík (N) nebo kyslík (O), viz obr 2.1. Právě toto složení zapříčiňuje, že jsou biologicky odbouratelné a patří mezi udržitelné materiály, které jsou v současné době široce využívány v několika průmyslových odvětvích, např. v obalovém průmyslu nebo zemědělství [3, 4]. S výhodou jsou rovněž využívány v oblastech biomedicíny, strojního průmyslu a elektrotechniky, kde lze v budoucích letech očekávat jejich další rozšíření. Pro tyto aplikace je k dispozici široká škála biopolymerů, přičemž mezi ty nejvyužívanější patří např. celulóza a škrob [3, 5].



*Obr. 2.1* Konstituční jednotka makromolekuly celulózy [4]

Výhodou využívání biopolymerů je šetrnost k životnímu prostředí, neboť díky schopnosti biologické rozložitelnosti (biodegradace) nedochází k jeho zatěžování v takové míře a zároveň přispívá ke snížení produkce skleníkových plynů. Biodegradace však přináší řadu problémů spojených s volbou prostředí, ve kterém se materiál vyskytuje, aby se předešlo jeho předčasnému rozkladu. Většina biopolymerů není vhodná pro aplikace v prostředí se zvýšenou teplotou nebo vlhkostí, jako jsou např. tropické oblasti [3, 5]. To lze částečně eliminovat úpravou biokompatibility, neboť lze geneticky řídit jejich produkci a tím přizpůsobovat jejich strukturu, která bude mít vliv např. na molekulovou hmotnost nebo chemickou reaktivitu [3]. Další výhodou je také možnost využití některých zemědělských produktů jako obnovitelných zdrojů pro přímou výrobu syntetických biopolymerů nebo jako zdroj uhlíku.

V roce 2021 byla celosvětová produkce polymerů založena z 90,2 % na fosilních zdrojích, z 8,3 % na recyklátu z plastů po skončení jejich životnosti a pouze 1,5 % jejich celosvětové produkce představovaly biopolymery. Meziroční vývoj celosvětové produkce polymerů lze pozorovat na obr. 2.2 [6].



*Obr. 2.2 Celosvětová produkce biopolymerů a polymerů z fosilních zdrojů [6]*

### 2.1.1 Polyhydroxyalkanoáty

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou přírodní biopolymery, které lze vhodně modifikovat a získat tak užité vlastnosti, které nabízí slibné možnosti jejich praktického využití v technickém průmyslu [7]. Patří do skupiny polyhydroxyesterů a jejich složení může obsahovat 3, 4, 5 nebo 6 monomerů kyseliny hydroxyalkanové, která je akumulována různými druhy mikroorganismů v prostředí bohatých na obsah uhlíku a zároveň bez jiné

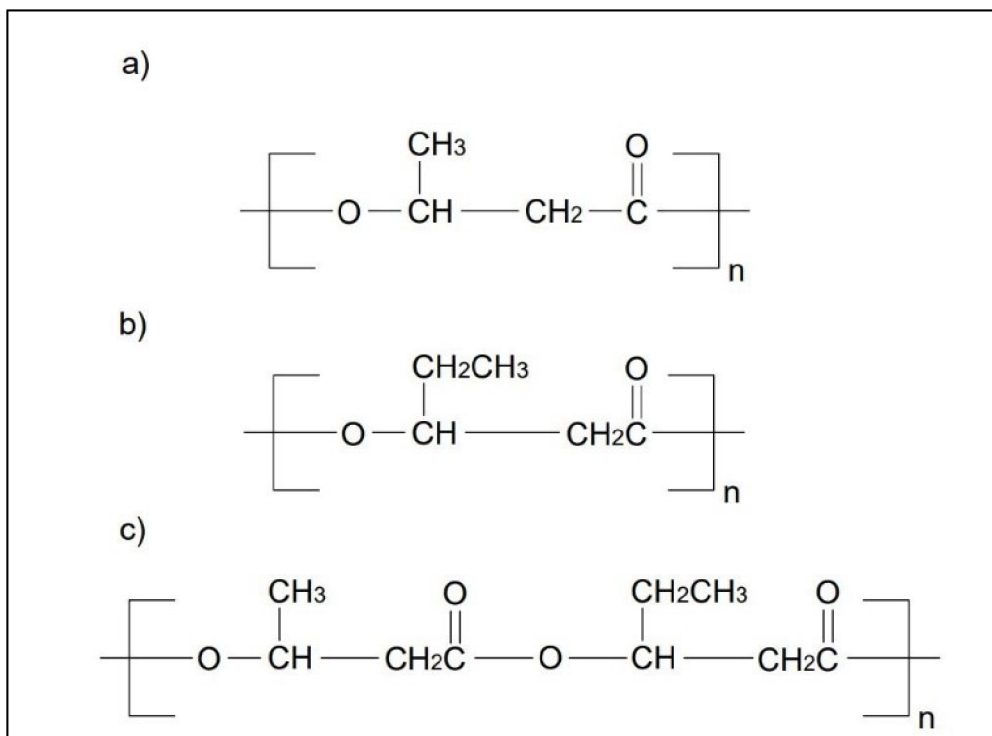
možnosti obživy. Mezi tyto skupiny biopolymerů patří polyhydroxybutyrát (PHB) neboli poly(3-hydroxybutyrát), který je nejpoužívanějším a nejvíce prozkoumaným typem PHA, polyhydroxyvalerát (PHV) a jejich kopolymer polyhydroxybutyrát – valerát (PHBV), viz obr. 2.3 [4, 8]. Nejrozličnější zdroje uhlíku poté slouží jako substrát pro mikrobiální ukládání PHA, což přináší výhody pro využití obnovitelných zdrojů, přičemž akumulované PHA slouží jako energetická rezerva pro mikroorganismy. Ukládáním PHA si mikroorganismus zvyšuje šanci na přežití v prostředí s nepříznivými podmínkami. K tomu je používána celá škála substrátů, jako např. glukóza, sacharóza, uhlíkaté látky, škrob aj. Na těchto substrátech se žijí bakterie (popř. i některé druhy archeí), jako jsou např. *Cupriavidus necator*, *Azotobacter vinelandii* nebo *Alcaligenes latus*. Výroba PHA bývá realizována nejčastěji za nepříznivých podmínek pro růst ve vnitřních i venkovních podmínkách nebo za střídání aerobního a anaerobního prostředí [8, 9]. Polyhydroxyalkanoáty lze na základě počtu atomů uhlíku v monomerní jednotce rozdělit do tří kategorií dle délky makromolekulárního řetězce:

- Polymery, které obsahují ve své strukturní jednotce 3-5 atomů uhlíku, označované jako polymery s krátkým řetězcem (SCL), kam patří např. PHB.
- Polymery s 6-14 atomy uhlíku ve strukturní jednotce, označované jako polymery se středně dlouhým řetězcem (MCL).
- Polymery s dlouhým řetězcem, označované jako LCL, které obsahují 14 nebo více atomů uhlíku ve strukturní jednotce, mezi které se řadí např. poly(3-hydroxy-7cis-tetradekanoát).

V závislosti na podmínkách výroby obsahují polymerní řetězce 1000-30 000 strukturních jednotek a jejich molekulová hmotnost se pohybuje obvykle v rozmezí ( $2 \times 10^5$ - $3 \times 10^6$ ) g/mol. Výhodou může být nerozpustnost ve vodě nebo také výborná schopnost krystalizace díky izotaktické konformaci řetězce. Polymerační stupeň může dosahovat hodnot 2-4 [9, 10].

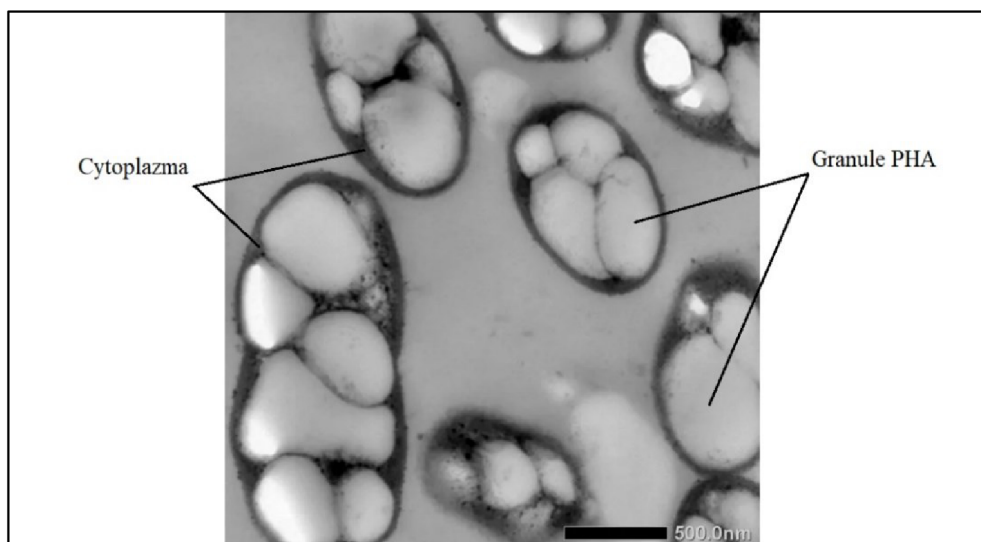
Polyhydroxyalkanoáty jsou v souvislosti s energetickými a environmentálními problémy (díky své kompletní biologické odbouratelnosti a obnovitelným zdrojům uhlíku, jež se využívají pro jejich výrobu) široce diskutovaným tématem na průmyslové i akademické půdě. Většina komerčních polymerů není biologicky odbouratelná, neboť jsou vyráběny petrochemickou cestou. Využívání těchto polymerů pro krátkodobé nebo jednoúčelové aplikace představuje do budoucna výrazný ekologický problém. Biopolymery na bázi PHA

představují vhodnou alternativu pro tato využití a stávají se tak středem zájmů nejrůznějších výzkumů. Polyhydroxyalkanoáty mají také významné biokompatibilní vlastnosti a jsou tak vhodné pro biomedicínské nebo gastronomické aplikace [11].



**Obr. 2.3** Strukturní jednotka makromolekuly  
*a) polyhydroxybutyrátu, b) polyhydroxyvalerátu, c) polyhydroxybutyrátu – valerátu*

Polyhydroxyalkanoáty byly objeveny v roce 1888 jedním ze zakladatelů mikrobiologie pro životní prostředí Martinusem W. Beijerinckem, který pozoroval částice PHA v cytoplazmě mikroorganismů (viz obr. 2.4). V následujících 80 letech se studie těchto biopolymerů rozšířila na akademickou půdu a teprve v posledních desetiletích jsou detailněji podrobeny výzkumu s cílem vytvořit biologicky odbouratelnou náhradu za konvenční plasty. Z výzkumů Life Cycle Assessment v roce 2016 vyšlo najevo, že PHA jsou z hlediska biodegradace jedny z nejvhodnějších biopolymerů. Díky snaze podpořit širší využití PHA se v současné době vědci zaměřují na vylepšování jejich vlastností pomocí chemické, fyzikální, biologické modifikace. Tím byla prokázána schopnost některých druhů mikroorganismů vázat hydroxyvalerátové jednotky (HV) do molekul PHB (polyhydroxybutyrátu) za vzniku kopolymeru PHBV (polyhydroxyvalerátu), který má ve srovnání s ostatními polyhydroxyalkanoáty výrazně lepší tepelné a také některé mechanické vlastnosti (především pevnost a tuhost), viz kap. 2.1.2 [7, 12].



*Obr. 2.4 Granule PHA uložené v cytoplazmě [13]*

### **2.1.2 Polyhydroxybutyrát-valerát**

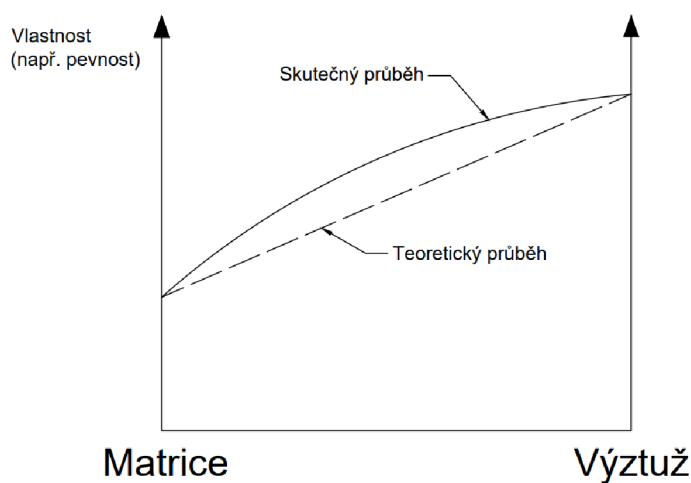
Polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) je netoxický alifatický polyester vyznačující vynikající biologickou odbouratelností, odolností vůči ultrafialovému záření. Bez speciálních úprav jej lze použít pro celou škálu aplikací, jako je např. řízené uvolňování léčiv, lékařské implantáty, ortopedické pomůcky aj. Chybí mu však např. mechanická pevnost, rázová a tepelná odolnost, což omezuje jeho širší využití. Z toho důvodu je nutné jej vhodně chemicky, fyzikálně a biologicky modifikovat [14, 15]. Mechanické a chemické vlastnosti se odvíjí od množství hydroxyvalerátových 3HV a 4HV skupin ve výsledném kopolymeru PHBV. Větší podíl HV skupin zlepšuje mechanické vlastnosti, schopnost biodegradace a zároveň snižuje krystalinitu a teplotu tání [12, 16]. Modifikované PHBV patří z hlediska užitných vlastností v současné době mezi nejpoužívanější biopolymery [14]. Vzhledem k zaměření diplomové práce budou následující kapitoly věnovány kompozitním systémům (fyzikální modifikaci).

## **2.2 Biokompozity**

Obecně lze kompozity definovat jako materiály vyrobené ze dvou nebo více odlišných složek s rozdílnými chemickými nebo fyzikálními vlastnostmi, přičemž jedna ze složek musí být vždy spojitá fáze (matrice) a druhá nespojitá fáze (výztuž). Jako kompozit lze označovat systém s podílem výztuže alespoň 5 %. Nespojitá fáze slouží k vyztužení materiálu, bývá makroskopicky rozlišitelná od matrice a mívá lepší pevnost a tuhost. Kompozity lze obecně klasifikovat dle materiálu matrice na kovové, keramické nebo polymerní (termoplastické nebo reaktoplastické) a dle vyztužujícího prvku na vláknové (s dlouhými nebo krátkými vlákny) nebo částicové kompozity. Pokud jsou částice kompozitu svým tvarem a velikostí



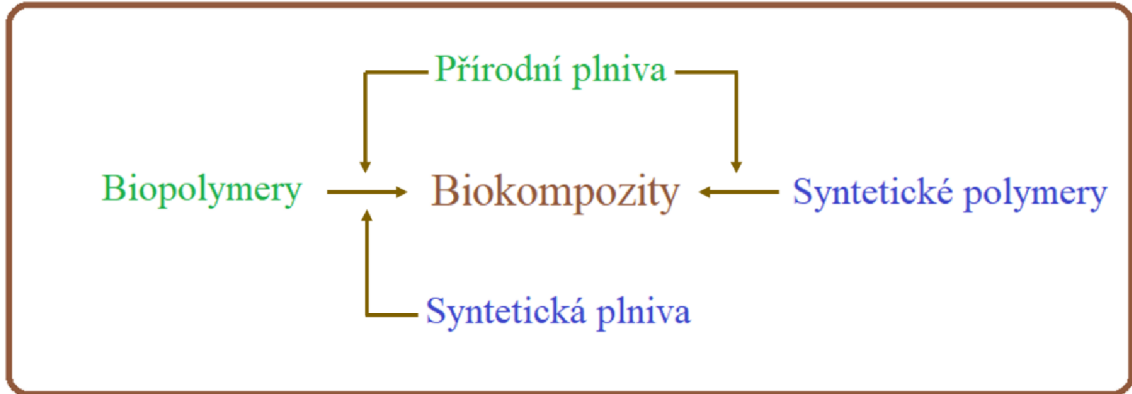
přibližně ve všech směrech stejné, kompozitní systém jeví izotropní chování. Čím více se bude výztuž podobat vláknu, tím se bude zvyšovat anizotropie výsledného materiálu [17, 18]. Vytzužující prvky mají na výsledné vlastnosti kompozitu zásadní vliv, a to především jejich orientací, tvarem a velikostí, koncentrací, ale také adhezí k matrici, přičemž koncentrace plniva je jeden z nejdůležitějších parametrů, neboť ovlivňuje velikost mezifázového povrchu. Zároveň musejí splňovat požadavky na vysokou pevnost a modul pružnosti, který by měl být mnohem vyšší než modul pružnosti matrice. Jedním z nejdůležitějších jevů v případě kompozitního systému je tzv. synergický efekt (viz obr. 2.5), díky kterému výsledný materiál (kompozit) dosahuje takových vlastností, kterých není možno dosáhnout jednotlivými složkami samostatně ani jejich prostým součtem. V případě, že se kompozit skládá buď z kombinace ne-biologicky rozložitelného polymeru jako matrice a přírodních vláken jako výztuže nebo biopolymeru jako matrice a výztuže na bázi syntetických vláken, lze výsledný materiál označovat jako biokompozit (viz obr. 2.6) [18, 19].



*Obr. 2.5 Princip synergického efektu kompozitu*

Problémy s likvidací kompozitních struktur (emise při spalování), vyčerpateľnost ropných ložisek a negativní dopady na životní prostředí vedly k rozvoji výzkumných činností biokompozitů, které nezatěžují životní prostředí a jsou nezávislé na fosilních zdrojích. K jejich přípravě se využívají především přírodní vlákna (juta, bambus, konopí, len, kokos aj.) v kombinaci s biopolymerní matricí (PLA, PCL, PHBV aj.). Tyto inovativní materiály jsou široce využívány např. pro interiérové části automobilů nebo kryty elektronických celků. Nevýhodou bývá nevhodnost těchto materiálů v aplikacích, kde je kladen důraz především na mechanickou pevnost. Dále je zde nebezpečí příliš slabé adheze mezi

hydrofilní výztuži a hydrofobní matricí. Tím vzniká oslabené mezifázové rozhraní, čímž se snižuje účinnost kompozitu z důvodu nedostatečného přenosu napětí z matrice na výztuž [20].

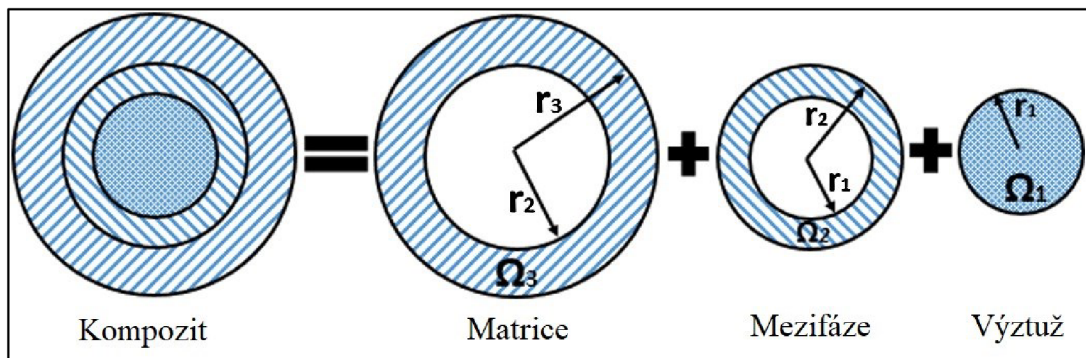


*Obr. 2.6 Možnosti tvorby biokompozitu [18]*

Hlavním úkolem matrice je přenos zatížení na výztuž a jeho rozdělení mezi jednotlivá vlákna nebo částice. Matrice je zároveň zodpovědná za ochranu výztuže před působením okolních vlivů (např. UV záření, teploty, vlhkosti, mikroorganismů aj.) a umožňuje její požadované rozmístění a orientaci v prostoru. Přenos zatížení z matrice na vlákno je realizován tzv. mezifází [15].

### 2.2.1 Mezifáze

Mezifáze je končená vrstva mezi vláknem a matricí (viz obr. 2.7), která má odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti. Řídí interakce mezi vláknem a matricí, čímž ovlivňuje chování mechanických vlastností kompozitu. Tyto vlastnosti (především modul pružnosti a pevnost) jsou současně ovlivněny objemovým podílem, orientací a délkou vyztužujícího prvku. Silná interakce mezi vláknem a matricí zaručuje vysokou tuhost a pevnost kompozitu. Naopak slabší mezifázové rozhraní zlepšuje absorpci energie v případě poškození nárazem.



*Obr. 2.7 Princip složení kompozitu [21]*

Mezifáze mohou být rozděleny do dvou skupin na řízené a neřízené. V případě neřízené mezifáze není plnivo nebo výztuž nijak povrchově upravena, čímž vzniká mezifázové rozhraní o stejném chemickém složení jako má matrice, ale dochází zde ke změně fyzikální struktury. Neřízená mezifáze ve většině případů poskytuje špatnou adhezi plniva a matrice a je tedy vhodné výztuž předpřipravit povrchovou úpravou v podobě tenké povrchové vrstvy, která zlepšuje pevnost vazeb mezi plnivem a matricí. Adheze má významný vliv na přenos zatížení prostřednictvím mezifáze mezi výztuhou a matricí, která může mít fyzikálně-chemický nebo třecí charakter [15, 22].

Adhezní mechanismy mohou být rozděleny dle typu vazby na rozhraní na mechanickou vazbu, fyzikální vazbu a chemickou vazbu.

- **Mechanická vazba**

Vazba je založena na mechanickém zaklínění matrice a plniva, neboť styková plocha plniva není nikdy dokonale hladká a obsahuje nerovnosti v podobě výstupků a prohlubní, které při zatížení zabraňují jejich vzájemnému posuvu. Zaklínění se poté zdokonaluje se zvyšující se drsností povrchu [22, 23].

- **Fyzikální vazba**

Tento typ vazby se obvykle vyskytuje na vzdálenosti (0,3-0,5) mm a její teoretická pevnost se pohybuje v rozmezí (0,7-7) GPa. Její podstata je založena na působení Van der Waalsových sil na rozhraní matrice a plniva a je možné jí vyjádřit pomocí povrchové energie nebo povrchového napětí, které je spojeno se smáčivostí povrchu. Smáčivost povrchu je dána úhlem, jež svírá přímka, která je tečná k povrchu kapky kapaliny a je vedena z bodu styku kapky s povrchem. Vztah mezi tímto úhlem a mezifázovou energií je poté stanoven Youngovou rovnicí [23, 24].

- **Chemická vazba**

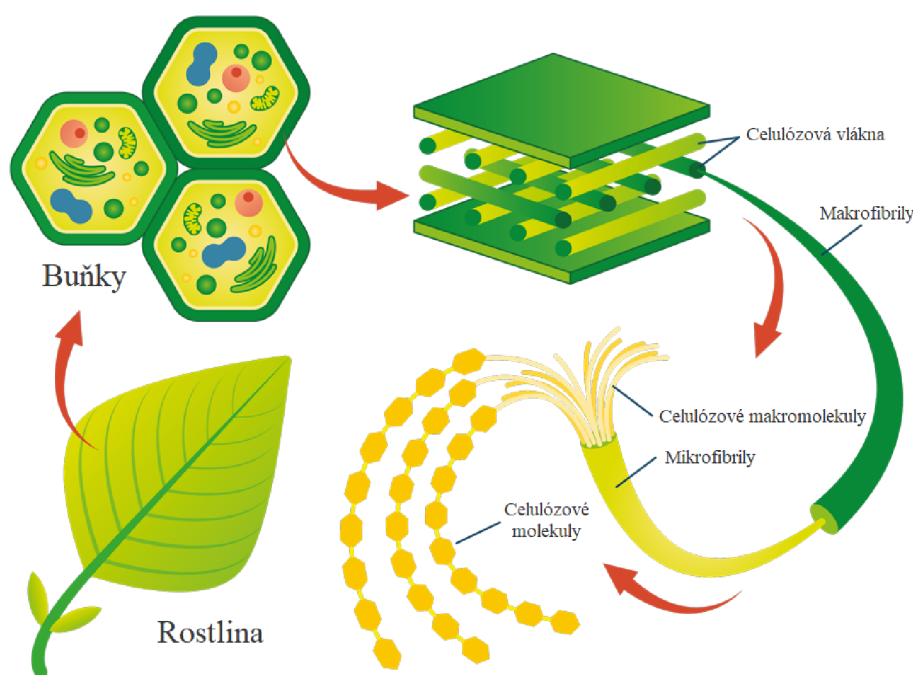
Chemická vazba vzniká, pokud spolu mohou matrice a plnivo chemicky interagují (prostřednictvím difuze), přičemž vzniká difuzní mezivrstva o velice silné adhezi, která je tvořena novou chemickou sloučeninou. Chemické vazby se mohou vyskytovat vlivem interakcí určitých chemických sloučenin obsahujících kovalentní vazby a reaktivních skupin matrice [23, 25].

### 2.2.2 Přírodní plniva

Přírodní plniva mohou být částicového nebo vláknového charakteru. Výztuž v kompozitním systému slouží především ke zvýšení jeho tuhosti, ale i např. tepelné odolnosti, elektrické vodivosti nebo také zlevnění finálního produktu. Částicová plniva lze dle jejich tvaru rozdělit na izometrické (kuličky) a anizometrické (jehlice, vločky, destičky). Částice anizometrické mívají také zpevňující účinek, a proto se dají označovat jako částice aktivní. Vláknová plniva lze dle jejich délky rozdělit na krátká a dlouhá. Důležitým parametrem částicových a vláknových plniv je tzv. štíhlostní (aspektní) poměr, který udává poměr největšího a nejmenšího rozměru plniva. S rostoucím štíhlostním poměrem klesá celková tažnost, a naopak se zvyšuje modul pružnosti a pevnost. Nejmenší změny mechanických vlastností tedy představují kuličková plniva, která však přispívají k vysoké rozměrové stabilitě výsledných výrobků. Naopak nejvyšší nárůst mechanických vlastností způsobují např. plniva ve tvaru listu z důvodu velké plochy mezifáze při stejném objemovém zaplnění. Z hlediska pevnosti je také velice významná velikost jednotlivých elementů. Čím je velikost částic menší (při konstantní koncentraci), tím větší je jejich celkový povrch a také plocha mezifázového rozhraní. Vzniká tak kvalitnější spoj matrice a plniva, což má za následek vyšší pevnost a odolnost vůči šíření trhlin. Částice by však neměly být příliš jemné, neboť hrozí jejich shlukování a je poté obtížné je rovnoměrně rozmístit v matrici [17, 19].

Přírodní plniva jsou nepostradatelnou součástí kompletně rozložitelného biokompozitního systému. Problémy s likvidací odpadů a přísné evropské předpisy pro čistotu životního prostředí postupně uvedly biokompozitní materiály jako vhodnou alternativu syntetickým kompozitům. S ohledem na čistotu životního prostředí je výhodné využívat jako zdroj přírodních plniv bio-odpadní materiál. Hlavním zájmem novodobých studií je tedy celosvětová dostupnost bioodpadu (jakožto klíčové složky bio-kompozitního systému). Odpadní produkty ze zpracování zemědělských plodin, kterých se po celém světě denně produkuje miliardy tun (např. kukuřičné stonky, obilné stonky nebo nejrůznější traviny), představují levný a snadno dostupný zdroj biomasy [26]. V současné době je zde pouze malá část, která je využita např. jako topný materiál nebo krmivo pro zvěř a zbytek odpadu bývá spalován, čímž představuje hrozbu pro životní prostředí. Přírodní plniva (především vláknová), v kombinaci s jejich relativně dobrými mechanickými vlastnostmi, jsou vhodným kandidátem v aplikacích, kde je kladen důraz především na hmotnost, neboť ve srovnání se syntetickými vlákny mají mnohem menší hustotu [27].

Elementární rostlinné vlákno představuje jedinou buňku o tvaru trubice, jejíž plášť tvoří buněčná stěna obklopující dutinu (lumen), která má obvykle délku ca (1–50) mm a průměr (10-50)  $\mu\text{m}$ . Buněčné stěny obsahují orientované celulózové makromolekuly (viz obr. 2.8), které mají vyztužující účinek a jsou obklopeny hemicelulózou a ligninem. Buněčná stěna obsahuje i další látky: vosky, sloučeniny dusíku nebo organické soli, které však neplní stavební funkci. Soubor těchto polysacharidů a orientovaných makromolekul celulózy se nazývá mikrofibrila. Mikrofibrila obsahuje ca (30-100) molekul celulózy o průměru (10-30) nm, jejichž konformace v řetězci poté určuje potřebné mechanické vlastnosti [27, 28].

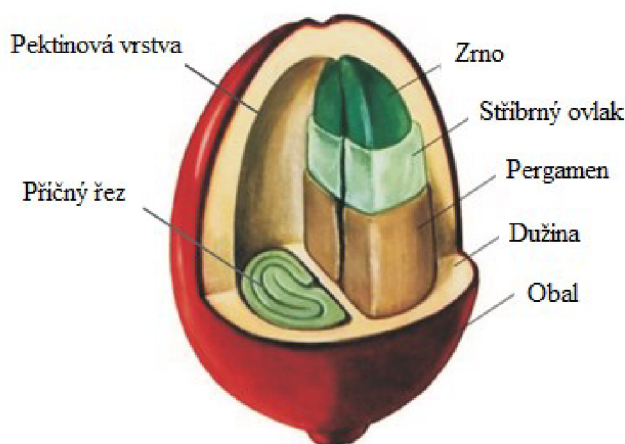


**Obr. 2.8** Složení rostlinného vlákna [29]

### 2.2.2.1 Odpadní suroviny z kávy

Kávovník je keř vyskytující se převážně na hornatých územích tropického a subtropického podnebného pásma. Nejvhodnější podmínky pro růst kávových zrn jsou stálé teploty současně s dostatkem vlhkosti a slunečního záření. Kávovník poté produkuje plody (kávévé třešně viz obr. 2.9), které se mohou sklízet několikrát ročně strojním nebo ručním způsobem. Mezi nejrozšířenější kávovníky patří Kávovník arabský (*Coffea arabica*), který představuje až 75 % celosvětové produkce kávy a jeho plody jsou považovány za nejvíce kvalitní nebo Kávovník Robusta (*Coffea robusta-canephora*), který vyžaduje méně náročnou sklizeň a je rovněž více výnosná a odolná vůči škůdcům než arabica [30, 31].

Káva patří mezi nejužívanější nápoje na světě. Její produkce mezi lety 2018-2019 celosvětově dosahovala téměř 10 mil. tun a meziročně se zvyšuje ca o 1,7-2,5 %. Největší producenti kávy v podobě zelených kávových zrn jsou Afrika, Asie, nebo Střední a Jižní Amerika. Zelená kávová zrna jsou poté za účelem pražení a dalšího zpracování rozvážena do celého světa, a to především do Evropy. Nejvíce kávy se pak spotřebuje v severovýchodních zemích. Průměrná spotřeba kávy je zde více než 8,2 kg na osobu, přičemž např. ve Finsku je to až 12 kg na osobu. Zpracování kávy produkuje také velké množství vedlejších a odpadních produktů (kávovou sedlinu, slupky, buničinu, slizový obal aj.), které mohou být využity stejně jako ostatní bioodpady v technologických výrobních procesech a výrobcích, např. jako plnivo do polymerů. To napomáhá snížení potřeby využívat ropné zdroje, které se postupně vyčerpávají a jejich postupnému nahrazování alternativními zdroji [32].



**Obr. 2.9** Složení kávové třešně [33]

V případě kávové sedliny jakožto plniva může být nevýhodou jeho omezená kompatibilita s hydrofobními druhy polymerů, neboť obsahuje značné množství proteinů a lipidů, které by mohly negativně ovlivňovat pevnost mezifázové adheze. Chemické složení kávových zrn je uvedeno v tab. 2.1. Naopak je vhodné využít polymerní matrice s funkčními skupinami, které mohou vytvářet nové kovalentní vazby mezi plnivem a matricí. V roce 2013 provedli Cestari a kol. [34] experiment, kdy bylo do matrice z recyklovaného odpadu HDPE přidáno 60 hm. % kávové sedliny. Při dostatečném zvětšení bylo patrné, že kvalita adheze mezi plnivem a matricí nebyla příliš kvalitní, což se projevilo např. snížením modulu pružnosti nebo zhoršením tepelné stability kompozitu [32]. Ve studii Nováka [35] byla použita kávová sedlina jako plnivo pro výrobu biokompozitních fólií na bázi kyseliny poly(L-mléčné). Studie prokázala pozitivní účinek kávové sedliny na výslednou tažnost, stupeň krystalinity, rychlost krystalizace nebo vnitřní tlumení kompozitu.

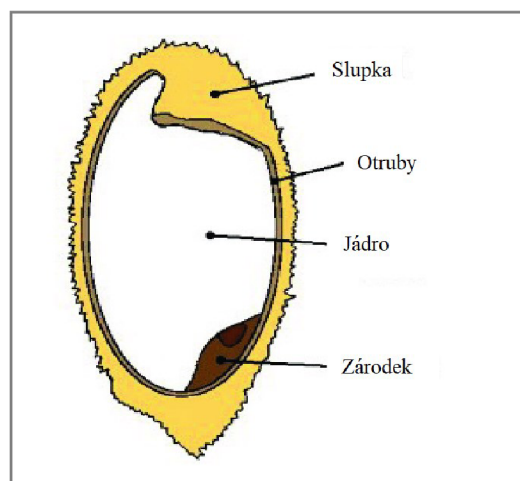
*Tab. 2.1 Chemické složení pražených kávových zrn [31]*

<b>Složka</b>	<b>Coffea Arabica [%]</b>	<b>Coffea Robusta [%]</b>
Sacharidy	38,0	41,5
Tuky	17,0	11,0
Proteiny	10,0	10,0
Minerály	4,5	4,7
Kyselina chlorenová	2,7	3,1
Mastné kyseliny	2,4	2,5
Kofein	1,3	2,4

#### **2.2.2.2 Rýžové slupky**

Rýže (*Oryza*) je trsvitá bylina rostoucí převážně v tropických oblastech jihovýchodní Asie. Největší producenti rýže jsou Čína, Vietnam, Thajsko aj. a pro téměř 25 % populace na světě je hlavním zdrojem potravy. Vhodné podmínky pro pěstování představují vysoké teploty, vydatná vlaha a půda bohatá na živiny. K pěstování dochází v rýžových polích konstantně zatopených do výšky až 15 cm, která jsou propojena rozváděcími vodovodními kanály přelévající vodu z výše položených polí do níže položených. Při sklizni se potom voda z polí vypustí nebo nechá vyschnout. Rýžová pole pokrývají ca 1 % povrchu Země a jejich celosvětová produkce v letech 2010-2013 dosahovala průměrně 725 mil. tun [36, 37].

Rýže se může vyskytovat v loupané či neloupané formě. Odpadním produktem při výrobě loupané rýže jsou rýžové slupky, které mají za úkol chránit rýžové jádro (viz obr. 2.10) a na každou tunu rýže připadá ca 0,23 tun odpadu. Spalování takového množství rýžových slupek má za následek výrazné znečištění ovzduší toxickými plyny a je tedy vhodné je využít alternativními způsoby. Díky svému složení (viz tab. 2.2) a fyzikálním vlastnostem je zde potenciál pro jejich využití např. v oboru izolačních materiálů nebo organických chemikálií. Tato využití však pokrývají pouze malé množství tohoto odpadu a díky tomu v současné době probíhají rozsáhlé výzkumy týkající se alternativního využití rýžových slupek v potenciálních aplikacích.



**Obr. 2.10** Struktura rýžového zrna [38]

**Tab. 2.2** Složení rýžových slupek [37]

Složení [%]	
Celulóza	25-35
Hemicelulóza	18-21
Lignin	26-31
SiO <sub>2</sub>	15-17
Rozpustné látky	2-5
Vlhkost	5-10

V minulosti byly provedeny pokusy o implementování rýžových slupek do dřevotřískových desek pro výrobu nábytku, přičemž bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti byly mnohem horší. Přidávání slupek do polymerní matrice přineslo výhodnější vlastnosti, jako např. houževnatost nebo také biologickou rozložitelnost [37]. Studie Abdulkareema a spol. [39] popisuje, že zvyšováním obsahu rýžových slupek (až do obsahu 40 hm.%) v PS matrici dochází ke zvyšování modulu pružnosti v tahu. Zafar a kol. [40] se ve své studii zabývali přidáváním rýžových slupek do PP matrice, přičemž byl zaznamenán nárůst meze pevnosti v tahu (nejlepší výsledky byly zaznamenány při obsahu rýžových slupek 5 hm.%). Rýžové slupky je vhodné před použitím povrchově upravovat z důvodu zlepšení adheze s matricí. Takto vzniklé kompozitní materiály mají své využití v automobilovém průmyslu (interiérové a nezátížené součástky) nebo ve stavebnictví. Alternativou využití rýžových slupek je také



jejich spalování, při kterém vznikají dva druhy popela (WRHA a BRHA), který může být rovněž později použit jako plnivo v polymerních kompozitech [37, 41]. Studie Sintharma a kol. [42] popisuje výrazné zlepšení mechanických vlastností (pevnosti v tahu a modulu pružnosti v tahu) po přidání WRHA a BRHA do latexové matrice. Dalším alternativním využitím se zabývala studie Kroisové a kol. [43], která pojednává o získávání biogenních částic oxidu křemičitého nebo celulóзовých mikro/nanovláken z rýžových slupek.

### 2.3 Mechanismus opotřebení materiálu

Nejznámější (širší) definice mechanismu opotřebení se využívá již více než 50 let a její podstatou je: povrchový úbytek materiálu, přenos materiálu z jednoho povrchu na druhý nebo také přenos materiálu v rámci jednoho povrchu. Byla vytvořena i další (užší) teorie opotřebení, která se zabývá postupným úbytkem materiálu z povrchu tělesa v důsledku relativního pohybu těles vůči povrchu. Pro potřeby tribologických výzkumů je však výhodnější širší definice. Opotřebení materiálu je tedy v jednoduchosti poškození povrchu pevného tělesa, vlivem kterého dochází k postupné ztrátě materiálu z důvodu relativního pohybu povrchu tělesa a kontaktní látky.

**Povrchový úbytek materiálu** je proces, při kterém se povrchová vrstva opotřebovává vlivem obrušování tvrdými částicemi, které se po něm pohybují. Může také probíhat vlivem narázů částic (pevných nebo kapalných) na povrch tělesa nebo vlivem kavitace.

**Přenos materiálu z jednoho povrchu na druhý** je nejčastěji realizován u strojních zařízení, kde jsou dva povrchy ve vzájemném kontaktu a je mezi nimi realizován valivý nebo kluzný pohyb za přítomnosti maziva nebo bez něj.

**Přenos materiálu v rámci jednoho povrchu** se rozumí jeho topografická změna bez současné ztráty materiálu.

V dnešní době se stále častěji setkáváme s materiály, které poskytují výhodnější poměr hustoty a mechanických vlastností než např. ocel. Jedná se zejména o nejrůznější druhy polymerů, polymerních kompozitů nebo keramiky, které jsou používány v aplikacích, kde třecí opotřebení není, i přes svou důležitost, hlavním konstrukčním faktorem. Vše je limitováno podmínkami, při kterých dochází k opotřebení materiálu, tj. znečištěním a oxidací povrchu, teplem, přítomností kapalin a maziv, ale také vnitřními chemickými a fyzikálními vlastnostmi a provozními podmínkami, zejména kontaktním tlakem a relativní rychlostí pohybu těles [44]. Tyto podmínky však pro úplný popis a formulaci chování

opotřebovávaného povrchu zpravidla nestačí. Popis chování je ve skutečnosti z několika důvodů mnohem složitější. Opotřebení mění vlastnosti (složení) povrchu v místě styku a v jeho okolí z důvodu ulpívání materiálu mezi dvěma kluznými plochami, čímž vytváří samostatné „třetí těleso“, které má vlastní vývojovou historii a vlastnosti měnící se s časem, přičemž současně odstraněním materiálu vlivem opotřebení vznikají topografické změny povrchu. Opotřebení může také obsahovat kombinaci mechanických i chemických procesů, které však nelze přesně modelovat [45].

V současné době se polymery a polymerní kompozity stále častěji s výhodou využívají pro technické aplikace, kde mají třecí vlastnosti významnou roli a to zejména díky jejich vynikajícímu poměru pevnosti a hmotnosti, rázové odolnosti, samomaznosti, absorpce hluku a vibrací aj. [44, 46]. Mimo tradičního využití, jako je např. výroba pneumatik, klínových a ozubených řemenů nebo také brzdných materiálů, kde se využívají reaktoplastické materiály, jsou polymery rozšířeny i do oblastí ložiskových nebo kluzných uložení. Pro všechny tyto případy je důležité pochopení vzájemného chování mezi složkami na bázi polymeru a případnými protilehlými povrchy, díky kterému lze poté zlepšovat vlastnosti těchto materiálů pro jejich budoucí použití [44].

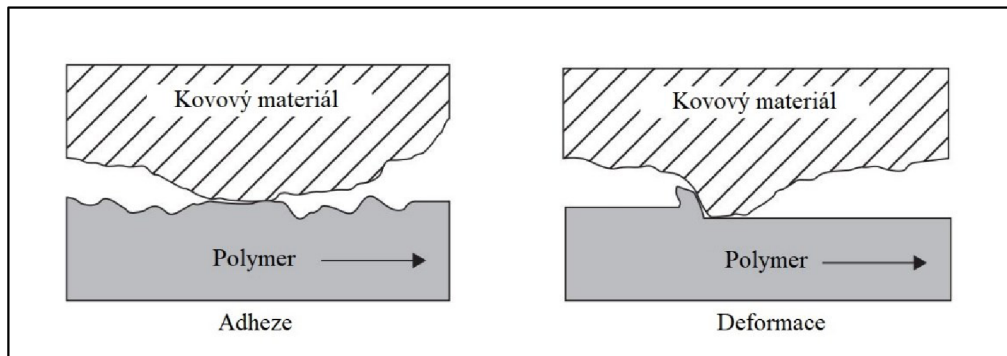
Tření je v tribologickém systému jeden z nejčastějších jevů, který ve vysoké míře závisí na provozních podmínkách a probíhá mezi tenkými vrstvami dvou dotýkajících se materiálů. Stejně jako všechny ostatní materiály mají polymery při třecím zatížení dvě hlavní složky (viz obr. 2.11):

- Adhezi

Vlivem adheze jsou mezi povrchy materiálů tvořeny adhezni spoje, které se během pohybu tvoří a opět smykovým mechanismem zanikají. Tyto spojení se vytváří na skutečných místech spojení (výstupcích), což znamená, že tato kontaktní plocha je mnohem menší než celková plocha styku. Tvorba a zánik těchto spojení jsou ovlivněny např. tvarem a chemickým složením kontaktní plochy nebo také na zatížením, pod kterým tření probíhá.

- Deformaci

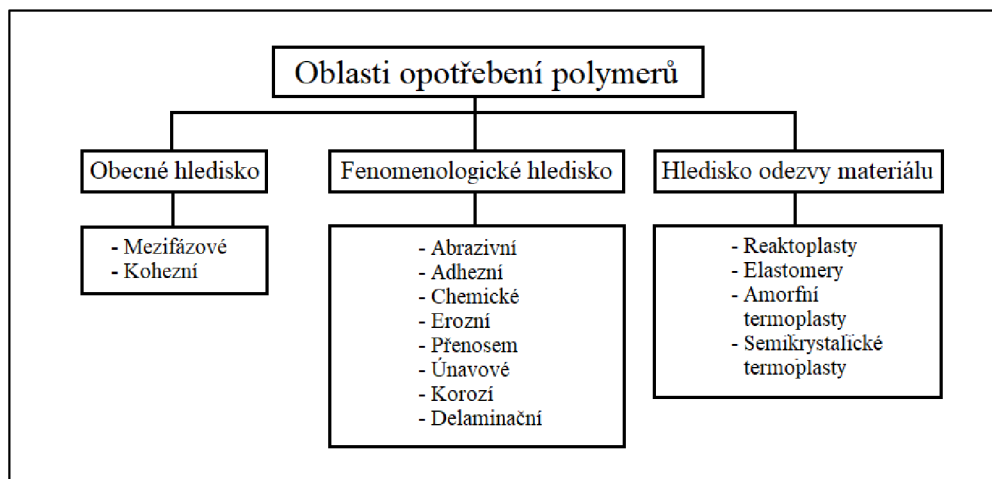
Neméně důležitým jevem při tření na povrchu materiálu je deformace, která je hlavním aspektem při abrazním opotřebení. Je způsobena tvrdými výstupky materiálu, se kterým je polymer v kontaktu, přičemž dochází k plastické deformaci jeho povrchu [44, 47]



*Obr. 2.11 Základní mechanismy třecího namáhání mezi dvěma materiály [44]*

Tribologický systém, jehož výsledkem je opotřebení materiálu, se skládá z polymerního tělesa a protilehlého povrchu, přičemž dochází k jejich vzájemnému ovlivňování, které závisí na provozních podmínkách (zatížení, rychlosti pohybu, teploty aj.). V současné době je proces opotřebení polymerních struktur členěn především na abrazi, adhezi a únavu povrchu. Jednotlivé druhy opotřebení mají vlastní zákonitosti, přičemž je třeba brát v úvahu, že v závislosti na druhu zatěžování se mohou vzájemně ovlivňovat. Toto tvrzení napovídá, že mezi jednotlivými druhy opotřebení není jednoznačná hranice, neboť jsou mnohdy vzájemně propojeny a vyskytují se samostatně pouze zřídka. Existují však další druhy opotřebení, které jsou založeny např. na principu koroze nebo eroze [44].

Opotřebení lze dle podstaty dělit do tří samostatných oblastí, viz obr. 2.12. Nejprve lze přistoupit k problematice opotřebení obecným přístupem, kde je tření klasifikováno na mezifázové a kohezni (objemové). Praktičtější a více využívaným přístupem je rozdělení opotřebení z fenomenologického hlediska na abrazivní, adhezní, chemické apod. Třetí přístup využívá dělení na základě odezvy jednotlivých typů polymerů na termoplasty (semikrystalické a amorfni), reaktoplasty a elastomery [45].

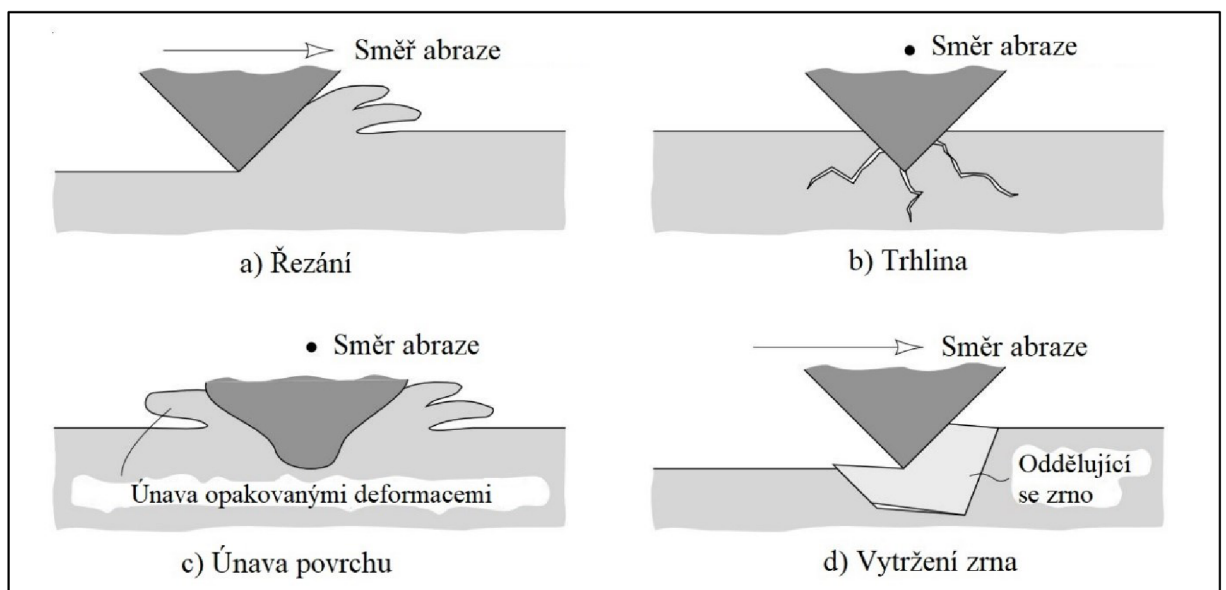


*Obr. 2.12 Oblasti opotřebení polymerů [45]*

Opotřebení polymerů se nejčastěji měří na základě úbytku hmotnosti nebo objemu tělesa po vzájemném pohyblivém kontaktu za působení mechanických sil, které způsobují ztrátu mechanické soudržnosti, přičemž vznikají úlomky, jež jsou postupně z místa kontaktu vypuzovány a tím je proces opotřebení ukončen [45].

### 2.3.1 Abrazivní opotřebení polymerů

K tomuto typu opotřebení dochází, pokud je povrch pevného tělesa namáhán částicemi materiálu o stejné nebo vyšší tvrdosti. Závisí na tvaru a vrcholovém úhlu tvrdých výstupků protilehlého materiálu, které se vrývají do povrchu a postupně ho opotřebovávají [44, 48]. Vyskytuje se v nejrůznějších odvětvích průmyslu, jako např. u lopatkových strojů pro zemní a důlní práce. Abrazivní opotřebení může však způsobovat i zdánlivě měkký materiál jako je např. cukrová třtina, která díky obsahu oxidu křemičitého ve své struktuře abrazivně opotřebovává nože řezačů a drtičů jejich stonků. Studium abrazního opotřebení je z hlediska měření a modelování velice složité, neboť samotná abraze se v praxi téměř nevyskytuje a současně s ní působí několik dalších mechanismů opotřebení. Proces abraze může být proveden celkem čtyřmi způsoby (řezáním, trhlinou, únavou povrchu, vytržením zrna), kterými mohou být částice z povrchu tělesa odstraněny, viz obr. 2.13 [48].



*Obr. 2.13 Mechanismy abrazního opotřebení [48]*

Abraze může být dále rozdělena na opotřebení se dvěma nebo třemi tělesy. Opotřebení dvěma tělesy (two-body) probíhá, pokud jsou mezi sebou opotřebovávány pouze polymer a protilehlé těleso. Při abrazním opotřebení třemi tělesy (three-body) spočívají tvrdé úlomky a cizí částice mezi povrchy obou těles, přičemž mohou proces abraze ovlivňovat pozitivně i

negativně (snižovat či zvyšovat rychlost opotřebení). Tyto úlomky mohou také vytvářet tenkou houževnatou vrstvu na styčných bodech jednoho z kontaktních těles a bránit tak následné abrazi. Toto chování se s výhodou využívá při opotřebení polymerních kompozitů, neboť po vytvoření tenké vrstvy dojde k ustálení procesu a rychlost opotřebení se snižuje [45].

Abrazní opotřebení polymerů lze také určitým způsobem korelovat s jejich mechanickými vlastnostmi, jako jsou např. modul pružnosti v tahu nebo mez kluzu. Platí zde také nepřímá úměra mezi abrazním opotřebením a součinem meze pevnosti v tahu s poměrným prodloužením při přetržení. Výzkumy v této oblasti prokázaly, že součástí procesu abrazního opotřebení je smykové namáhání s následnou plastickou deformací. Bylo tedy konstatováno, že jedním z nejdůležitějších faktorů abraze je lomová energie. Na těchto základech byla vytvořena sada rovnic, které se zabývají třemi základními faktory abrazního opotřebení:

- Povrchová deformace v místě kontaktu se řídí tvrdostí povrchu
- Relativní pohyb tělesa vytváří třecí sílu
- Narušení povrchu materiálu v místě kontaktu je dáno prací, která se rovná integrálu vztahu napětí a deformace [44].

### **2.3.2 Abrazivní opotřebení polymerních kompozitů**

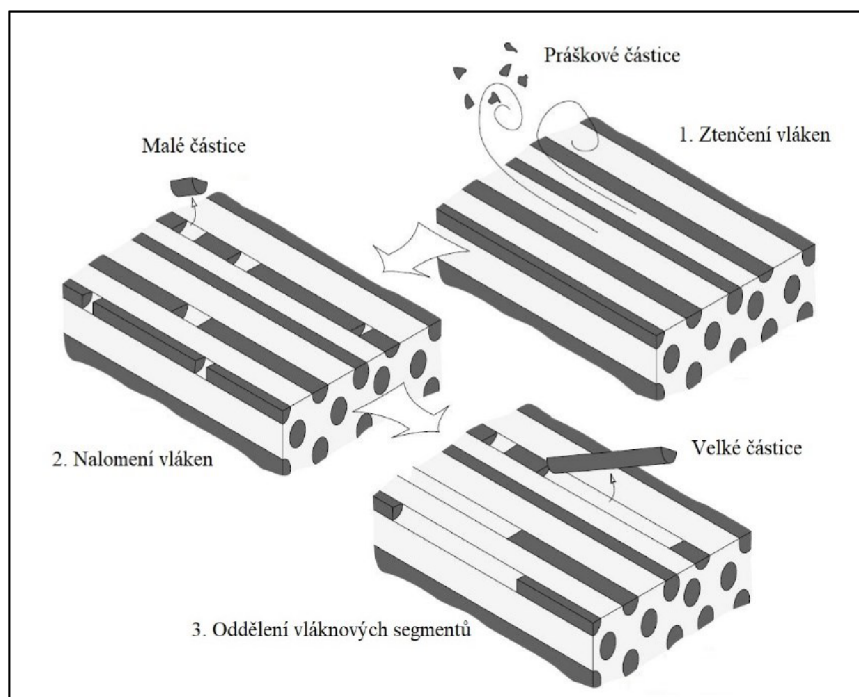
Pro kluzné a třecí aplikace se používají čisté polymery jen velice zřídka. Ve většině případů jsou polymery pro zlepšení tribologických vlastností aditivovány antifrikčními přísadami a dalšími aditivami, jako jsou např. barviva, změkčovadla, ale také vyztužující prvky, které mohou mít zpevňující nebo mazací účinek. Polymerní kompozity bývají navrženy pro aplikace, kde je kladen důraz na vysokou pevnost a tuhost, což může být v rozporu s požadavky na vysokou odolnost proti opotřebení. Je tedy důležité zabývat se materiály, které mají vyvážený poměr některých mechanických a tribologických vlastností [48].

Tribologické vlastnosti kompozitu jsou do jisté míry ovlivněny typem a tvarem výztužných vláken a plniv (např. skleněná plniva bývají při abrazivním opotřebení rychle poškozena vlivem jejich křehkosti). Z dřívějších výzkumů vyplývá, že odolnost vůči abrazivnímu opotřebení se zvyšuje se zvyšující se délkou vyztužujících vláken [48]. Např. K. Friedrich [49] zkoumal vliv krátkých a dlouhých uhlíkových vláken v termoplastické matici, kde bylo prokázáno zvýšené opotřebení v důsledku přidání krátkých vláken, zatímco v případě dlouhých vláken došlo naopak k jeho snížení. Z výzkumu Tewariho a kol. [50] vyplývá, že po přidání krátkých uhlíkových vláken nebo částicového plniva na bázi PTFE (popř. jejich

kombinací) do polymerní matrice PA vykazuje kompozit zvýšení opotřebení. V případě kuličkového plniva však může dojít ke zlepšení adheze mezi výztuží a matricí, čímž je docíleno zlepšení odolnosti proti opotřebení. Je však důležité vybírat kompozitní systém dle použití v konkrétní aplikaci. Přestože vykazují polymerní kompozity obecně dobrou odolnost vůči opotřebení, mohou se vyskytnout situace, kdy volba kompozitu není vhodná. Např. při kontaktu dvou hladkých ploch, kde převažuje únavové či adhezní opotřebení, má polymerní kompozit výborné tribologické vlastnosti, avšak po přidání abrazivního materiálu mezi stykové plochy vykazuje vyšší odolnost proti opotřebení než nevyztužený polymer [46, 48]

Odolnost vůči abraznímu opotřebení také silně závisí na adhezi mezi výztuží a matricí a na samotném stavu výztuže. Především v případě sekaných vláken je nebezpečí výskytu trhlin na hranici vlákna a matrice, což ovlivňuje výslednou odolnost kompozitu proti opotřebení mnohem více než jeho vlastní mechanické vlastnosti. Z tohoto důvodu je doporučeno využívat tento typ vláken v maximálně 10% koncentraci, což je však pro dosažení maximální tuhosti zpravidla nedostatečné [48].

V případě abraze vláknových kompozitů se opotřebení liší dle orientace vláken a směru pohybu, který může být paralelní, antiparalelní a normálový. V případě paralelního a antiparalelního zatěžování je vlákno kontinuálně opotřebováváno až do chvíle, kdy je již ca polovina průřezu vlákna odebrána, viz obr. 2.14 [48]. Poté dochází k postupnému přerušování adheze mezi vláknem a matricí, což má za následek odlupování krátkých segmentů vláken. Současně je opotřebována polymerní matrice, jejíž částice mohou vytvořit na povrchu obnažených vláken tenkou vrstvu, která zabraňuje opotřebení a snižuje koeficient tření. Pro normálový směr zatěžování vláken je proces opotřebení založen na jejich postupném ohýbání a následném praskání. Vlivem toho je pro abrazní opotřebení nevhodné využívat normálového styku, neboť je zde nebezpečí zadření systému z důvodu pronikání vláken do styčné plochy. Míru abrazního opotřebení je možno snížit přidáním nejrůznějších měkkých nebo samomazných plniv, jako jsou např. PA 66, PEEK, kovové prášky (měď, zinek, slitiny bronzu) nebo anorganické pevné látky (grafit, skelné prášky). Vlivem této modifikace je dosaženo nižšího součinitele tření [45, 48].



**Obr. 2.14** Proces odstranění vlákna z matrice kompozitu při abrazním opotřebení [48]

Müller a kol. [51] provedli experimenty s přírodními vlákny Dávivce černého v podobě semenných slupek a jader v epoxidové matrici při koncentraci do 20 hm.%. Výzkum prokázal, že přítomnost vláken způsobila až 82% navýšení odolnosti vůči opotřebení. Ruggiero a kol. [52] porovnávali vliv přidání datlových jader a datlové dužiny do epoxidové matrice při koncentraci do 10 hm.%. Bylo zjištěno, že přítomnost částic datlových jader zvyšuje odolnost vůči opotřebení až o 11 %, přičemž přidání datlové dužiny jí naopak snižuje. Valášek a kol. [53] provedli výzkum tribologických vlastností kompozitu složeného z epoxidové pryskyřice a vláken olejové palmy o různých délkách při koncentraci do 10 hm.%. Výsledky nepřinesly výraznou změnu odolnosti abraznímu opotřebení, což přináší pozitivní závěr, že se může část drahé matrice vyplnit levným odpadním plnivem bez ztráty odolnosti vůči abrazi. Correa a kol. [54] porovnávali odolnost proti opotřebení reaktoplastické matrice z polyesterové pryskyřice, isoftalové pryskyřice a vinylesterové pryskyřice vyztužené banánovými vlákny (*Musaceae rachis*) při koncentraci 10 hm.%. Všechny kombinace vykazovaly zlepšení odolnosti vůči opotřebení ve srovnání s čistou matricí, přičemž nejvyšší odolnost vykazovala vinylesterová pryskyřice. Jako částicové plnivo použil Sharma a kol. [55] také limetkovou kůru, která po přidání do epoxidové pryskyřice v koncentraci 15 hm.% rovněž zvýšila odolnost vůči abrazi. Zároveň bylo konstatováno, že nejlepší odolnosti dosáhl kompozit s plnivem při nejjemnějším stupni namletí.

### 3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá hodnocením abrazivního opotřebení biokompozitů v závislosti na použitém typu a množství odpadního částicového bioplňiva před a po umělém klimatickém stárnutí. Pro výrobu kompozitních systémů byla použita polymerní matrice v podobě biopolymeru PHBV, která byla plněna odpadními plnivy na bázi kávové sedliny (mleté KM a nemleté KN) a mletých rýžových slupek (RH). Následující kapitoly jsou věnovány charakterizaci použitých materiálů, přípravě plniva, kompaundaci polymerní matrice s oběma typy plniva, výrobě zkušebních vzorků a hodnocení abraze.

#### 3.1 Charakteristika a příprava materiálových složek biokompozitu

V rámci experimentální části práce byl pro výrobu biokompozitní struktury použit termoplastický semikrystalický neprůhledný biopolymer polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) s obchodním označením PHI 002 (Natureplast, Francie), který je vyroben z obnovitelných zdrojů a plně biodegradovatelný. Je speciálně vytvořen pro zpracování technologií vstřikování, ale je možné ho zpracovávat i technologií tvarování za tepla [56, 57]. Jeho základní materiálové vlastnosti jsou uvedeny v tab. 3.1 a příloze 1.

*Tab. 3.1 Základní materiálové vlastnosti PHBV PHI 002 [57, 58]*

<b>Hustota</b>	<b>E<sub>f</sub></b>	<b>T<sub>g</sub></b>	<b>T<sub>m</sub></b>	<b>ε<sub>b</sub></b>	<b>M<sub>w</sub></b>	<b>MFR</b>
<b>[g/cm<sup>3</sup>]</b>	<b>[MPa]</b>	<b>[°C]</b>	<b>[°C]</b>	<b>[%]</b>	<b>[g/mol]</b>	<b>[g/10 min]</b>
1,25	4200	5	170	4	274 800	15 – 30

Dále byla pro výrobu biokompozitních struktur použita odpadní plniva v podobě kávové sedliny (De'Longhi Kimbo 100% Arabica), která byla získána jako odpadní produkt při přípravě kávových nápojů na půdě Technické univerzity v Liberci a rýžových slupek od společnosti Svoboda-Fraňová.

Pro charakterizaci chemického složení byly materiálové složky kompozitních systémů podrobeny infračervené spektrometrii (FTIR). Infračervená spektrometrie je nedestruktivní analytická metoda zabývající se pohybem atomů v molekulách, jejíž podstatou je měření pohlceného infračerveného záření o různých vlnočtech studovaným vzorkem (nejčastěji 4000 – 200 cm<sup>-1</sup>). Při absorpci záření dochází ke změnám vibračního či rotačního energetického stavu molekul, který souvisí se změnou dipólového momentu. Pro



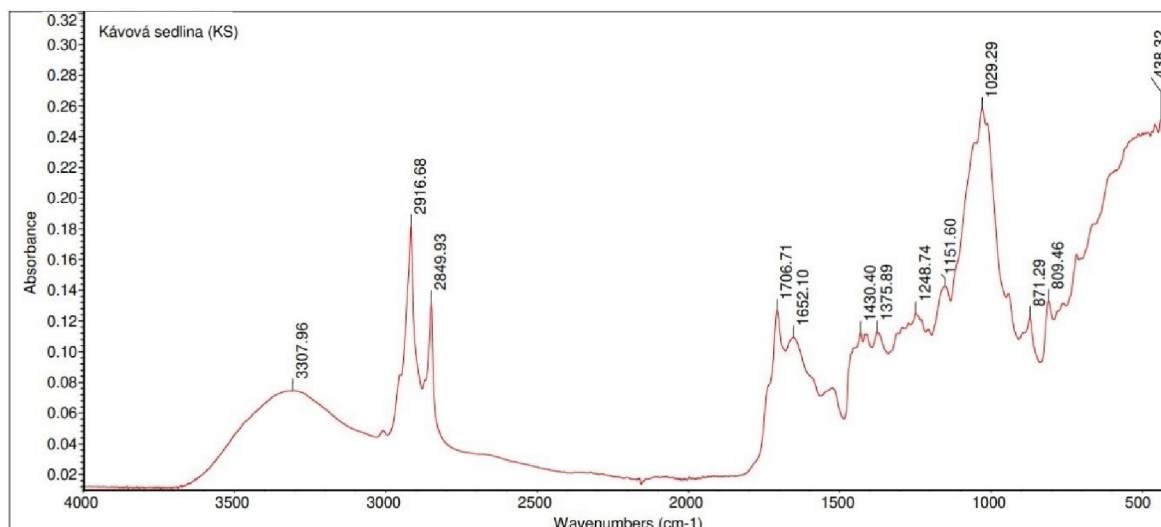
vyhodnocení jsou však výhodné především změny vibračního stavu vazby, neboť vibrace mají stejnou frekvenci jako záření, které je vybudilo a je charakteristické pro daný typ vazby [59]. Vlastní měření bylo provedeno na zařízení Nicolet iS10 (Thermo Fisher Scientific, USA) metodou zeslabeného úplného odrazu (ATR), viz obr. 3.1, jehož principem je jednoduchý či vícenásobný odraz absorbovaného záření na rozhraní studovaného vzorku a měřicí hlavičky. Měření probíhalo pro oba typy plniv při vlnočtovém rozsahu ( $4000 - 400$ )  $\text{cm}^{-1}$  a počtu 64 skenů.



**Obr. 3.1** FTIR spektrometr Nicolet iS10

Z výsledků měření kávové sedliny (viz obr. 3.2) lze pozorovat, že oblast vlnočtu  $3307 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá vibracím inter- a intra-molekulárních vodíkových vazeb v polymerních sloučeninách (karboxylovým kyselinám, fenolům aj.). Šířka oblasti rovněž poukazuje na přítomnost volných hydroxylových skupin a vázaných O-H skupin karboxylových kyselin. V oblasti kolem vlnočtu  $2916 \text{ cm}^{-1}$  byla identifikována přítomnost symetrických nebo nesymetrických vibrací alifatických kyselin, které mohou být dle studie Reis a kol. [60] spojeny s obsahem kofeinu [61]. Píky v blízkosti vlnočtu  $1706 \text{ cm}^{-1}$  poukazují na karboxylovou vazbu odvozenou od derivátů xantinu, která rovněž indikuje obsah kofeinu [61]. Oblast vlnočtů ( $1600 - 1700$ )  $\text{cm}^{-1}$  souvisí dle studie Ribeiro a kol. [62] s výskytem kyseliny chlorogenové a kofeinu. Tato studie současně poukazuje na skutečnost, že v okolí vlnočtu  $1248 \text{ cm}^{-1}$  je možno identifikovat přítomnost sacharózy. Píky v rozmezí vlnočtů

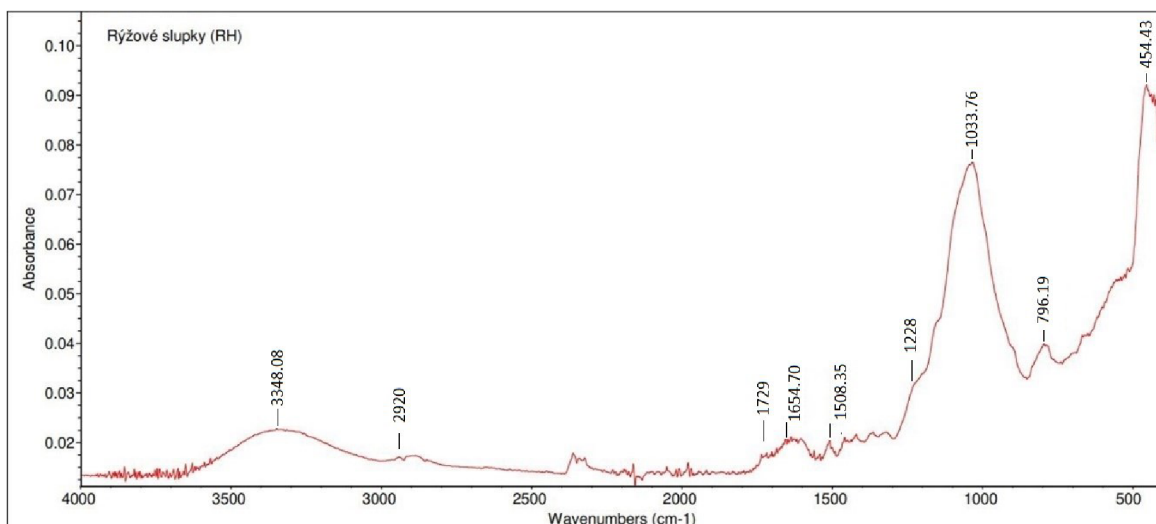
(1500 – 700)  $\text{cm}^{-1}$  označují přítomnost sacharidů a v blízkosti vlnočtu 1000  $\text{cm}^{-1}$  jsou patrné stopy arabinogalaktanů v korelaci s poznatky studie Craiga a kol. [63].



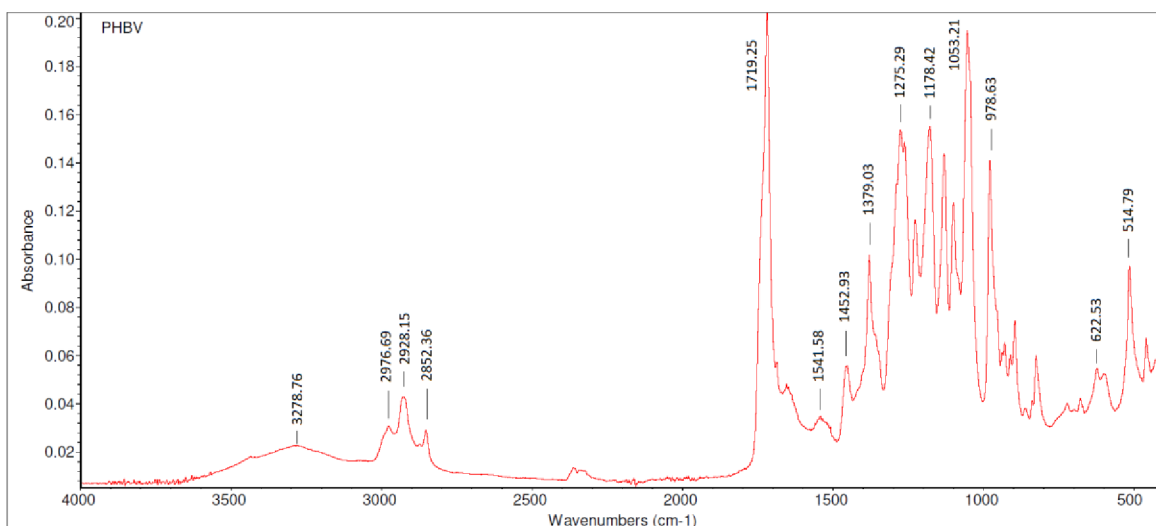
**Obr. 3.2** FTIR spektrum kávové sedliny

V případě rýžových slupek (viz obr. 3.3) je patrný pík při vlnočtu 3348  $\text{cm}^{-1}$ , který stejně jako v případě kávové sedliny označuje výskyt volných hydroxylových skupin (O-H vazeb). Následující pík při vlnočtu 2920  $\text{cm}^{-1}$  označuje vibrace C-H vazby, které jsou obsaženy v  $\text{CH}_2$  skupinách celulózy a hemicelulózy. Hemicelulózu současně indikují vibrace C-O vazby při vlnočtu 1729  $\text{cm}^{-1}$  obsažené v acetylových skupinách. Kolem vlnočtu 1654  $\text{cm}^{-1}$  byly detekovány vazby C-C obsažené v hemicelulóze nebo ligninu a současně vibrace vazby O-H, která poukazuje na přítomnost vody. Pík při vlnočtu 1228  $\text{cm}^{-1}$  poukazuje na přítomnost vazeb oxidu křemičitého ( $\text{SiO}_2$ ). Oblast vlnočtu 1033  $\text{cm}^{-1}$  je výsledkem kombinace již zmíněných vazeb C-O a O-H. Píky viditelné v rozmezí vlnočtů (454 – 796)  $\text{cm}^{-1}$  označují vibrace Si-H vazeb [64, 65].

Pro úplnost charakterizace chemického složení jednotlivých složek kompozitní struktury je na obr. 3.4 zobrazeno také FTIR spektrum polymerní matrice PHBV PHI 002.



*Obr. 3.3 FTIR spektrum rýžových slupek*



*Obr. 3.4 FTIR spektrum PHBV*

Kávová sedlina byla pro přípravu kompozitních struktur použita v nemleté (KN) a mleté (KM) podobě z důvodu zhodnocení vlivu velikosti částic na odolnost vůči abrazivnímu opotřebení kompozitního systému. Mletá forma byla připravena na vysokorychlostním ultra-odstředivém rotorovém mlýnu Retsch ZM 200 (Retsch, Německo) s kruhovým sítem o průměru otvorů 0,2 mm a při rychlosti otáčení rotoru 18 000 ot/min, viz obr. 3.5. Materiál byl uvnitř mlýnu podroben dvoustupňovému mletí, díky kterému setrvává v mlecí komoře pouze krátkou dobu a není tak vystaven tepelnému namáhání, které by mohlo zapříčinit nežádoucí změny chemické struktury. Pro vyloučení nežádoucích změn byla použita TG analýza (TGA), viz příloha 2, která poukazuje na shodnou teplotu termické degradace u mleté a nemleté kávové sedliny. Dvoustupňové mletí se v první fázi skládá z nadávkování

materiálu do rotační komory, kde vlivem vysoké odstředivé síly, která způsobí srážku materiálu s ozubením rotačního kola, dochází k předmletí. V druhé fázi materiál přechází mezi kruhové síto a rotor, kde je rozemlet na jemnější částice [66].



*Obr. 3.5 Ultra-odstředivý rotorový mlýn Retsch ZM 200*

Průměrná velikost částic mleté a nemleté kávové sedliny byla stanovena na laserovém difrakčním analyzátoru LA-920 (Horiba, Japonsko) s rozsahem pro velikosti částic (0,02 - 2000)  $\mu\text{m}$ , viz obr. 3.6. Princip měření spočívá v uložení vzorku do detekční komory, kde je pomocí odstředivého čerpadla a ultrazvukové sondy zajištěna rovnoměrná disperze všech částic. Vzorek je současně osvětlen monochromatickou wolframovou lampou (o vlnové délce 405 nm) a He-Ne laserem (o vlnové délce 632,8 nm) s expandérem paprsku. Rozptýlený laserový paprsek prochází přes kondenzorovou čočku na speciální pole křemíkových diod obsahující 75 samostatných detektorů. Světlo z wolframové lampy je snímáno širokouhlými diodovými detektory, které jsou v měřicí komoře uspořádány tak, aby detekovaly světelný signál pod úhlem až  $138^\circ$  od přímého směru paprsku. Následně bylo softwarově vyhodnoceno 87 simultánních detekcí, které slouží pro určení velikosti částic [67]. Před samotným použitím přístroje byla provedena kalibrace funkčních částí a čištění měřicí komory z důvodu eliminace nežádoucích prachových částic. Výsledky měření jsou uvedeny v tab. 3.2.



*Obr. 3.6 Laserový difrakční analyzátor Horiba LA-920*

*Tab. 3.2 Výsledky měření velikostí částic kávové sedliny*

Číslo měření	Kávová sedlina mletá (KM)		Kávová sedlina nemletá (KN)	
	Průměrná velikost [ $\mu\text{m}$ ]	Medián [ $\mu\text{m}$ ]	Průměrná velikost [ $\mu\text{m}$ ]	Medián [ $\mu\text{m}$ ]
1	191	131	501	510
2	201	143	559	583
Průměr	196	137	530	547

V případě rýžových slupek bylo mletí provedeno na talířovém mlýnu, který byl zkonstruován na Technické univerzitě v Liberci a je primárně určen pro mletí přírodních materiálů. Proces mletí se skládal z vložení materiálu do násypky stroje, a jeho následné dopravy pomocí šnekového mechanismu na rotační talíř, kde díky přitlaku mezi talířem a vstupujícím materiálem dochází k jeho mletí. Přitlačná síla byla regulována pomocí otáček talíře, které byly pro mletí rýžových slupek zvoleny 60 ot/min. Velikost částic rýžových slupek ( $\leq 2 \text{ mm}$ ) byla stanovena mikroskopicky.

### 3.2 Příprava materiálu a výroba zkušebních těles

Kompozitní systémy pro výrobu zkušebních těles byly připraveny kompaundací PHBV matrice s vybranými plnivy (KN, KM a RH) v koncentraci 20 % a následně granulovány za tepla na kompaundační lince složené z šnekového kompaundéru Lab Line ZK 25E (Collin, Německo) a granulační jednotky EWA 10 (ECON, Rakousko), viz obr. 3.7. Před kompaundací byla použitá plniva sušena ve vakuové sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin a PHBV granulát ve vakuové sušárně Maguire (A.M. spol. s.r.o., Česká republika) při teplotě 80 °C po dobu 3 hodiny. Po vložení do násypky stroje byly materiály dávkovány do tavicí komory se dvěma segmentovými šneky, kde došlo k homogenizaci matrice a plniva. Poté byl materiál extrudován přes vytlačovací hlavu a následně odřezáván nožovou hlavou. Vzniklý granulát byl proudem vody dopraven do jednotky, kde byl vlivem odstředivé síly zbaven vody a následně dávkován do připravených zásobníků. Technologické parametry kompaundace jsou uvedeny v tab. 3.3. Nově vzniklé materiály byly před dalším zpracováním sušeny opět ve vakuové sušárně Maguire při teplotě 80 °C po dobu 3 hodiny.



*Obr. 3.7 Kompaundační linka (kompaundér Lab Line ZK 25E, granulační jednotka EWA 10)*

*Tab. 3.3 Technologické parametry kompaundace*

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>
Rychlost dávkování [kg/hod]	4
Průměr/délka šneku [mm]	25/36D
Otáčky šneků [ot/min]	150
Otáčky nožové hlavy [ot/min]	2500
Teplota vody v granulační lince [°C]	20
Teplotní profil šneku (od násypky) [°C]	40-145-150-155-160-160-155-165-165

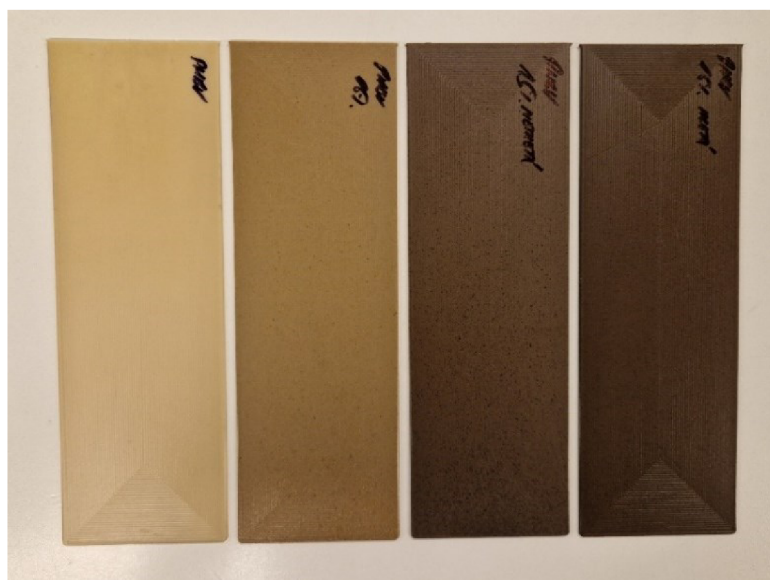
Z připravených granulátů byla následně vyrobena zkušební tělesa technologií vstřikování. Výroba zkušebních těles byla realizována na hydraulickém vstřikovacím stroji ARBURG Allrounder 520 S (Arburg, Německo), viz obr. 3.8. Před dávkováním materiálu do násypky stroje byly přesným mícháním připraveny nové směsi základní matrice a připraveného kompaundovaného granulátu s koncentrací plniva 20 % tak, aby výsledná tělesa obsahovala 10 %, 15 % a 20 % mleté, resp. nemleté kávové sedliny nebo rýžových slupek. Současně byly vyráběny také vzorky z čistého granulátu PHBV. Technologické parametry vstřikování, které byly doporučeny výrobcem granulátu, jsou uvedeny v tab. 3.4. Vzorky v podobě desek (viz obr. 3.9) byly vyrobeny ve dvoudílné „family“ formě s jednou dělicí rovinou, která obsahovala dvě tvarové dutiny o rozměrech (300×100) mm s tloušťkou stěny 2 mm nebo 3 mm. Pro potřeby diplomové práce byly vyráběny pouze vzorky s tloušťkou stěny 2 mm a dutina s tloušťkou stěny 3 mm byla zaslepena.



**Obr. 3.8** Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 520 S [68]

*Tab. 3.4 Technologické parametry vstřikování*

<b>Parametr</b>	<b>Hodnota</b>
Tepłota temperačního média (voda) [°C]	60
Doba dotlaku [s]	15
Velikost dotlaku [MPa]	35
Rychlost vstřiku [cm <sup>3</sup> /s]	15
Tepłotní profil šneku [°C] (od násypky)	160-170-180-185-190
Obvodová rychlost šneku při dávkování [m/min]	15
Zpětný tlak [MPa]	3
Celková doba cyklu [s]	45
Přepnutí na dotlak [cm <sup>3</sup> ]	22
Uzavírací síla [kN]	1600
Průměr šneku [mm]	30



**Obr. 3.9** Vzorky v podobě desek vyrobené technologií vstřikování  
a) PHBV, b) PHBV + 15 hm.% RH, c) PHBV + 15 hm.% KN d) PHBV + 15 hm.% KM

Před vlastním testováním opotřebení byly zkušební vzorky kondicionovány v klimatické komoře (Teseco, Česká republika) při teplotě  $(30 \pm 2)$  °C a relativní vlhkosti  $(62 \pm 5)$  % po dobu 10 dní.



### 3.3 Klimatické stárnutí zkušebních těles

Z důvodu stanovení vlivu klimatického stárnutí (zejména slunečního záření) na odolnost kompozitů proti opotřebení byly vzorky vystaveny umělému stárnutí v solární klimatické komoře SUN 3600 Vötsch (Weiss Technik, Německo), která disponuje metalhalogenidovými zářiči o stupňovitě nastavitelné intenzitě záření ( $400 - 1150$ )  $W/m^2$  v celé ploše zkušebního stolu s vlnovými délkami v rozmezí ( $280 - 3000$ ) nm, viz obr. 3.10. Skříň současně umožňuje použití režimu „indoor“, který simuluje vnitřní podmínky pomocí integrovaného skleněného okna nebo „outdoor“, který simuluje vnější (venkovní) podmínky [69].

Zkušební tělesa byla rovnoměrně rozprostřena na stůl klimatické komory a podrobena dlouhodobé zkoušce v souladu s předpisem DIN 75 220. Vzorky byly vystaveny podmínkám venkovního vlhkého klimatu o relativní vlhkosti ( $65 \pm 5$ ) % a intenzitě záření ( $1000 \pm 100$ )  $W/m^2$  po dobu 240 hodin s teplotou zkušební skříně ( $28 \pm 3$ ) °C.



*Obr. 3.10 Solární klimatická komora SUN 3600 Vötsch [70]*

### 3.4 Diferenční skenovací kalorimetrie

Zhodnocení změn v morfologické struktuře kompozitního systému po klimatickém stárnutí, které by mohly ovlivnit výslednou odolnost materiálu vůči opotřebení, bylo provedeno diferenční skenovací (snímací) kalorimetrií (DSC). Měření bylo provedeno na zařízení DSC1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko) dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 113 57, viz obr. 3.11.



*Obr. 3.11 Diferenční skenovací kalorimetr DSC1/700*

Diferenční skenovací kalorimetrie spočívá v uložení měřeného vzorku do zásobníku, ze kterého je následně odebrán a uložen na termoelektrický disk uvnitř měřicí komory. Termoelektrický disk obsahuje dvě pozice, přičemž na první se ukládá pánvička s měřeným vzorkem a na druhou pánvička se vzorkem referenčním, který představuje teplotně stabilní materiál (vzduch). Vzorky jsou následně podrobeny lineárnímu ohřevu, popř. chlazení, které zajišťuje primární topný systém dle zvoleného teplotního programu a sekundární teplotní systém měří hodnotu tepelného toku, který je nutný pro udržení nulového teplotního rozdílu mezi oběma vzorky [71]. Výsledkem měření je tedy grafická závislost množství energie (tepelného toku), kterou je nutno dodat materiálu v závislosti na teplotě. V průběhu měření mohou ve studovaném vzorku nastat tři situace: endotermický děj, při kterém teplota

měřeného vzorku zaostává za teplotou referenčního vzorku (např. tání), exotermický děj, při kterém teplota studovaného vzorku předbíhá teplotu referenčního vzorku (např. krystalizace) nebo situace, kdy jsou si teploty obou vzorků rovné a neprojeví se tak na výsledné DSC křivce.

Z důvodu zhodnocení maximálního ovlivnění struktury kompozitního systému vlivem stárnutí byly zkušební vzorky odebrány z povrchu připravených desek pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica, Německo), přičemž hloubka úběru byla cca 20  $\mu\text{m}$  s ohledem na hloubku drážky vzorku při jeho abrazivním opotřebení. Teplotní program měření je uveden v tab. 3.5. Termické vlastnosti byly vyhodnoceny z DSC křivek prvního ohřevu, který odráží strukturní vlastnosti výstřiku. Sledována byla změna měrné entalpie tání ( $\Delta H_m$ ), ze které byla následně dle vztahu (3.1) vypočtena hodnota stupně krystalinity ( $X_c$ ), viz tab. 3.6 a příloha 3. Pro výpočet byla použita entalpie tání plně krystalického PHBV ( $\Delta H_{m100}$ ) s hodnotou 146 J/g [58].

*Tab. 3.5 Teplotní program měření DSC*

Parametr	Hodnota
Počáteční teplota [°C]	0
Koncová teplota [°C]	200
Rychlost ohřevu [°C/min]	10
Atmosféra	dusík
Rychlost proudění plynu [ml/min]	50

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m100} \cdot (1 - w)} \quad (3.1)$$

Kde značí:	$X_c$	Stupeň krystalinity	[%]
	$\Delta H_m$	Změna měrné entalpie tání	[J/g]
	$\Delta H_{m100}$	Změna měrné entalpie plně krystalického materiálu	[J/g]
	w	Koncentrace plniva v matrici	[-]

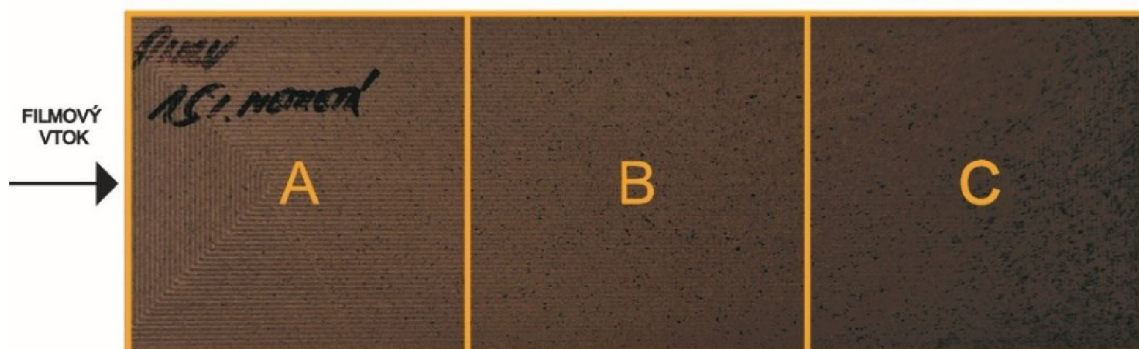
*Tab. 3.6 Výsledky měření DSC a stupně krystalinity*

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	$\Delta H_m$ [J/g]	$\chi_c$ [%]	$\Delta H_m$ [J/g]	$\chi_c$ [%]
PHBV	86,6	59,3	86,5	59,2
PHBV RH10	84,0	63,9	85	64,7
PHBV RH15	83,6	67,4	86,5	69,7
PHBV RH20	80,5	68,9	86,5	74,1
PHBV KM10	81,7	62,2	78,0	59,4
PHBV KM15	76,7	61,8	80,5	64,9
PHBV KM20	75,1	64,3	77,5	66,4
PHBV KN10	82,0	62,4	82	62,4
PHBV KN15	82,2	66,2	78,1	62,9
PHBV KN20	78,5	67,2	74,8	64,0

Měření DSC je do jisté míry ovlivněno metodickými faktory spojenými s přípravou vzorků. Protože cílem aplikace DSC metody bylo porovnání změny nadmolekulární struktury v povrchové části vstříku vystavené klimatickému stárnutí a abrazivnímu opotřebení bylo možné k analýze použít pouze omezené množství vzorku (ca 2 mg). Toto množství vzorků zvyšuje závislost výsledků na metodických faktorech spojených se zajištěním odpovídajícího množství plniva v polymerní matrici a ovlivňuje míru přesnosti stanoveného stupně krystalinity. Nicméně z výsledků je patrné, že vlivem klimatického stárnutí nedochází u sledovaných materiálových struktur k prokazatelnému nárůstu krystalické struktury (rozdíl ve stupni krystalinity nepřevyšuje 7,5 %, resp. pohybuje se od 0 do 7,5 %).

### **3.5 Abrazivní opotřebení zkušebních těles**

Zkušební tělesa pro abrazivní opotřebení byla zhotovena ze vstříkovaných desek po rozdělení na tři stejné části (A, B a C) o rozměrech (100×100×2) mm, viz obr. 3.12, které reprezentují oblasti s různou vzdáleností od vtoku a nehomogenitou rozložení plniva, ke kterému dochází vlivem tlakových poměrů ve formě během vstříkovacího procesu. Následně byl uprostřed každého vzorku vytvořen otvor o průměru 6,4 mm pro uchycení na pracovní stůl stroje.



*Obr. 3.12 Schéma rozdělení vstřikovaných vzorků*

Zkušební vzorky byly podrobeny opotřebení na přístroji Taber Abraser 5131 (Taber Industries, USA), viz obr. 3.13, který se skládá z rotačního stolu, brusné hlavice, pomocného závaží a vakuového systému. Před abrazivním opotřebením byl vzorek ustaven na rotační stůl otáčející se kolem vertikální osy a následně opotřebováván vlivem kontaktu se dvěma zatíženými brusnými kotouči otáčející se kolem horizontální osy, které jsou poháněny rotací vzorku v opačném směru. Brusné kotouče se otáčejí na brusné hlavici, přičemž jeden opotřebovává vzorek směrem ke kraji a druhý směrem ke středu. Kotouče tak vytvářejí v ustaveném vzorku dokonale kruhovou drážku o ploše ca 30 cm<sup>2</sup> se vzorem překřížených oblouků, díky čemuž lze stanovit odolnost vůči opotřebení ve všech příčných směrech. Tuto skutečnost lze s výhodou využít např. pro měření kompozitních struktur. Součástí zařízení je vakuový systém, který zajišťuje odvod obrobeného materiálu přes sklopnou odsávací trysku, která je umístěna mezi brusnými hlavicemi [72].



*Obr. 3.13 Přístroj pro testování abrazivního opotřebení Taber Abraser 5131*

Opotřebení bylo provedeno brusnými kotouči Calibrase CS-17 s pružným pojivem (které jsou běžně používány pro simulaci drsnějšího opotřebení plastů) při zatížení 1000 g na každém rameni. Pro dostatečnou hloubku drážky bylo zvoleno 1000 cyklů (otáček) při rychlosti otáčení 60 ot/min. Z důvodu ulpívání obrobeneých částic na povrchu vzorku bylo uvedených 1000 cyklů rozděleno do dvou částí po 500 cyklech. Po ukončení první části došlo k pozastavení procesu, při kterém byly brusné hlavice přesunuty do výchozí polohy a brusné kotouče společně s povrchem vzorku očištěny izopropylalkoholem. Následně byly hlavice s brusnými kotouče opět umístěny na obráběný vzorek a podrobeny druhé části opotřebení. Odolnost vůči opotřebení byla následně vyhodnocena metodou úbytku hmotnosti, úbytku objemu a profilometrickým měřením.

### 3.5.1 Metoda úbytku hmotnosti

Pro měření úbytku hmotnosti byly zkušební vzorky zváženy před a po opotřebení na vahách XSE Dual Range (Mettler Toledo, Švýcarsko) s přesností ( $\pm 0,01$ ) mg. Následně byl stanoven hmotnostní index opotřebení Taber ( $I_m$ ) dle vztahu (3.2), který charakterizuje úbytek hmotnosti na 1000 cyklů a umožňuje srovnání s kompozitními vzorky opotřebovávanými při různém počtu cyklů. Hodnoty úbytku hmotnosti v dané oblasti a jejich průměry, resp. hmotnostní index opotřebení jednotlivých kompozitních struktur před a po klimatickém stárnutí jsou uvedeny v tab. 3.7 a tab. 3.8. Dílčí hodnoty měření jsou uvedeny v příloze 4.

$$I_m = \frac{\Delta m \cdot 1000 \text{ cyklů}}{N_c} \quad (3.2)$$

Kde značí:	$I_m$	Hmotnostní index opotřebení Taber	[mg]
	$\Delta m$	Úbytek hmotnosti	[mg]
	$N_c$	Počet cyklů	[-]

**Tab. 3.7** Průměrné hodnoty hmotnostního indexu opotřebení Taber ( $I_m$ ) před stárnutím

Materiál	Před stárnutím [mg]			
	$I_{mA}$	$I_{mB}$	$I_{mC}$	$I_m \pm s$
PHBV	40	30	29	$33 \pm 5$
PHBV RH10	34	39	38	$37 \pm 2$
PHBV RH15	42	45	45	$44 \pm 2$
PHBV RH20	41	47	43	$43 \pm 2$
PHBV KM10	38	45	38	$40 \pm 3$
PHBV KM15	47	49	49	$49 \pm 1$
PHBV KM20	63	62	62	$62 \pm 1$
PHBV KN10	40	36	40	$39 \pm 2$
PHBV KN15	39	42	43	$42 \pm 2$
PHBV KN20	45	47	50	$47 \pm 2$

**Tab. 3.8** Průměrné hodnoty hmotnostního indexu opotřebení Taber ( $I_m$ ) po stárnutí

Materiál	Po stárnutí [mg]			
	$I_{mA}$	$I_{mB}$	$I_{mC}$	$I_m \pm s$
PHBV	31	22	27	$27 \pm 4$
PHBV RH10	36	35	80	$50 \pm 21$
PHBV RH15	50	51	49	$50 \pm 1$
PHBV RH20	9	34	40	$28 \pm 13$
PHBV KM10	15	39	42	$32 \pm 12$
PHBV KM15	42	42	46	$43 \pm 2$
PHBV KM20	49	54	56	$53 \pm 3$
PHBV KN10	29	34	33	$32 \pm 2$
PHBV KN15	39	41	41	$40 \pm 1$
PHBV KN20	34	42	46	$41 \pm 5$

### 3.5.2 Metoda úbytku objemu

Pro vyhodnocení odolnosti vůči opotřebení metodou úbytku objemu byly zkušební vzorky nejprve podrobeny měření hustoty imerzní metodou dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 1183-1. Zařízení pro imerzní metodu (viz obr. 3.14) se skládá z odměrné baňky, která je naplněna imerzní kapalinou, měřicího podstavce a váhy. Měření spočívá ve zvážení vzorku na vzduchu (v suchém stavu) a následně ponořeného v imerzní kapalině o dané hustotě. Z naměřených a známých hodnot je následně vypočtena hustota dle vztahu (3.3). Pro měření byly použity vzorky zhotovené ze vstřikovaných desek o hmotnosti  $(5 \pm 2)$  g a jako imerzní kapalina byl zvolen methylalkohol o hustotě  $0,791 \text{ g/cm}^3$  (stanoveno pyknometricky). Měření bylo provedeno bez korekce na vztlak. Dílčí hodnoty měření jsou uvedeny v příloze 5.

$$\rho_s = \frac{m_{s,A}}{V} = \frac{m_{s,A} \cdot \rho_{IL}}{m_{s,A} - m_{s,IL}} \quad (3.3)$$

Kde značí:	$\rho_s$	Hustota materiálu	$[\text{g/cm}^3]$
	V	Objem tělesa	$[\text{cm}^3]$
	$m_{s,A}$	Hmotnost vzorku na suchu	[g]
	$m_{s,IL}$	Hmotnost vzorku v imerzní kapalině	[g]
	$\rho_{IL}$	Hustota imerzní kapaliny $[\text{g/cm}^3]$	



*Obr. 3.14 Sestava pro měření hustoty imerzní metodou*



Následně byl z důvodu rozdílných hustot jednotlivých šarží proveden výpočet objemového indexu opotřebení Taber ( $I_V$ ) dle vztahu (3.4), který označuje opotřeбенý objem materiálu ve vztahu k jeho hustotě. Průměrné hodnoty hustot a objemového indexu opotřebení pro jednotlivé šarže před a po stárnutí jsou uvedeny v tab. 3.9 a tab. 3.10. Dílčí hodnoty měření jsou uvedeny v příloze 6.

$$I_V = \frac{\Delta m \cdot 1000 \text{ cyklů}}{\rho_s \cdot N_c} \quad (3.4)$$

Kde značí:	$I_V$	Objemový index opotřebení Taber	$[\text{mm}^3]$
	$\Delta m$	Úbytek hmotnosti	$[\text{mg}]$
	$\rho_s$	Hustota materiálu	$[\text{g}/\text{cm}^3]$
	$N_c$	Počet cyklů	$[-]$

**Tab. 3.9** Průměrné hodnoty hustoty ( $\rho$ ) a objemového indexu opotřebení ( $I_V$ ) před stárnutím

Materiál	$\rho_s$ $[\text{g}/\text{cm}^3]$	Před stárnutím $[\text{mm}^3]$			
		$I_{VA}$	$I_{VB}$	$I_{VC}$	$I_V \pm s$
PHBV	1,25	31,85	24,03	22,83	$26,24 \pm 4,00$
PHBV RH10	1,27	26,50	30,52	29,97	$29,00 \pm 1,78$
PHBV RH15	1,27	32,89	35,56	35,63	$34,69 \pm 1,28$
PHBV RH20	1,28	31,91	36,36	33,24	$33,83 \pm 1,86$
PHBV KM10	1,26	29,77	35,65	30,33	$31,92 \pm 2,65$
PHBV KM15	1,26	37,48	38,98	38,90	$38,45 \pm 0,69$
PHBV KM20	1,27	49,90	48,79	49,27	$49,32 \pm 0,45$
PHBV KN10	1,25	31,48	28,69	32,12	$30,77 \pm 1,49$
PHBV KN15	1,26	31,07	33,53	34,40	$33,00 \pm 1,41$
PHBV KN20	1,26	35,72	37,07	39,21	$37,33 \pm 1,43$

**Tab. 3.10** Průměrné hodnoty hustoty ( $\rho$ ) a objemového indexu opotřebení ( $I_V$ ) po stárnutí

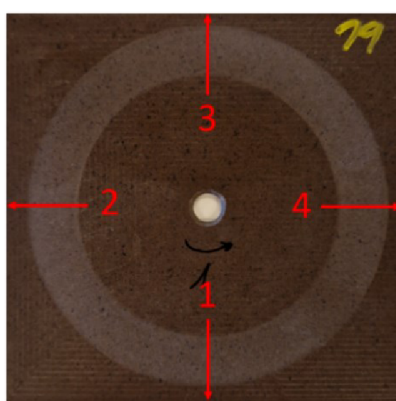
Materiál	$\rho_s$ [g/cm <sup>3</sup> ]	Po stárnutí [mm <sup>3</sup> ]			
		$I_{VA}$	$I_{VB}$	$I_{VC}$	$I_V \pm s$
PHBV	1,25	24,75	17,56	21,56	21,29 ± 2,94
PHBV RH10	1,27	28,39	27,60	63,09	39,70 ± 16,55
PHBV RH15	1,27	39,24	40,03	38,46	39,24 ± 0,64
PHBV RH20	1,28	7,02	26,53	31,21	21,59 ± 10,47
PHBV KM10	1,26	11,91	30,97	33,35	25,41 ± 9,59
PHBV KM15	1,26	33,28	33,28	36,45	34,33 ± 1,49
PHBV KM20	1,27	38,69	42,64	44,22	41,85 ± 2,32
PHBV KN10	1,25	23,11	27,10	26,30	25,50 ± 1,72
PHBV KN15	1,26	30,99	32,58	32,58	32,05 ± 0,75
PHBV KN20	1,26	26,93	33,27	36,43	32,21 ± 3,95

### 3.5.3 Profilometrické měření

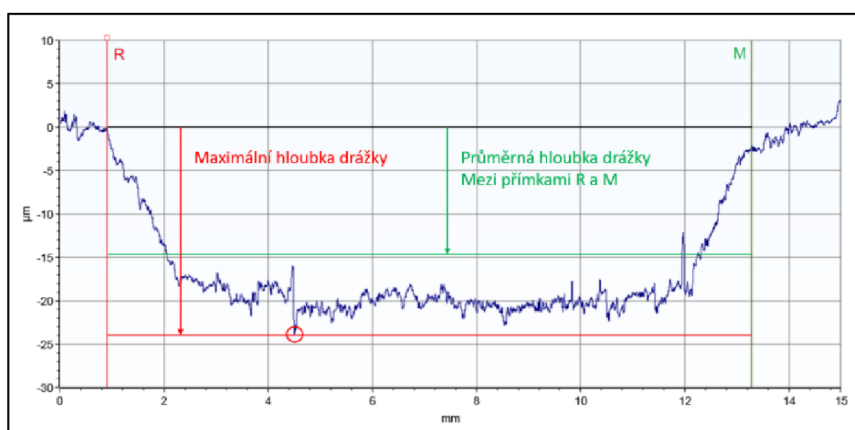
Měření profilu drážky (resp. průměrné hloubky drážky) bylo realizováno na mechanickém profilometru Dektak XT (Bruker, USA) se stylusem zakončeným diamantovým hrotem o průměru 2  $\mu\text{m}$ , viz obr. 3.15. Měření spočívalo v ustavení vzorku na stůl stroje, kde byl polohován tak, aby se hrot stylusu pohyboval kolmo přes celou šířku drážky. Délka dráhy, kterou vykonal hrot stylusu při každém měření byla 15 000  $\mu\text{m}$  a doba, za kterou hrot vykonal tuto dráhu byla 60 s. Velikost přítlaku hrotu na vzorek byla 10 mg a rozlišení 524  $\mu\text{m}/\text{krok}$ . Každý vzorek byl měřen ve čtyřech místech (viz obr. 3.16), přičemž pro každé měření byl vždy pootočen o 90°. Měření tak proběhlo dvakrát ve směru toku taveniny a dvakrát ve směru kolmém na směr tečení. Výsledkem každého měření byl profil drážky (viz obr. 3.17), ze kterého se určila průměrná hloubka drážky ( $\Delta h$ ). Z výsledných hodnot hloubek drážky byl poté (opět z důvodu přepočtu na 1000 brusných cyklů) vypočten hloubkový index Taber ( $I_h$ ) dle vztahu (3.5). Výsledné průměrné a místní hodnoty hloubkového indexu pro všechny šarže jsou uvedeny v tab. 3.11 a tab. 3.12. Dílčí hodnoty měření jsou uvedeny v příloze 7.



Obr. 3.15 Profilometr Dektak XT



Obr. 3.16 Směr a místa měření profilometrem



Obr. 3.17 Směr a místa měření profilometrem

$$I_h = \frac{\Delta h \cdot 1000 \text{ cyklů}}{N_c} \quad (3.5)$$

Kde značí:  $I_h$  Hloubkový index opotřebení Taber  $[\mu\text{m}]$   
 $\Delta h$  Průměrná hloubka drážky  $[\mu\text{m}]$   
 $N_c$  Počet cyklů  $[-]$

**Tab. 3.11** Průměrné hodnoty hloubkového indexu Taber ( $I_h$ ) před stárnutím

Materiál	Před stárnutím [mg]			
	$I_{hA} \pm s$	$I_{hB} \pm s$	$I_{hC} \pm s$	$I_h \pm s$
PHBV	12,4 ± 1,3	9,5 ± 1,9	8,3 ± 3,1	10,1 ± 2,7
PHBV RH10	10,8 ± 1,8	10,8 ± 3,6	8,3 ± 5,1	10,0 ± 3,9
PHBV RH15	11,1 ± 3,4	9,4 ± 3,7	7,5 ± 5,6	9,3 ± 4,5
PHBV RH20	10,9 ± 3,3	11,9 ± 2,9	9,0 ± 4,2	10,6 ± 3,7
PHBV KM10	10,4 ± 1,9	8,8 ± 4,4	7,3 ± 3,0	8,8 ± 3,5
PHBV KM15	12,5 ± 1,6	15,1 ± 5,8	9,9 ± 4,1	12,5 ± 4,5
PHBV KM20	11,5 ± 0,5	12,1 ± 1,4	12,6 ± 2,6	12,0 ± 1,8
PHBV KN10	10,0 ± 3,7	9,0 ± 0,7	7,2 ± 2,7	8,7 ± 2,9
PHBV KN15	9,2 ± 1,5	9,7 ± 5,7	8,6 ± 5,1	9,2 ± 4,5
PHBV KN20	5,2 ± 3,5	7,5 ± 3,1	10,6 ± 3,0	7,7 ± 3,9

**Tab. 3.12** Průměrné hodnoty hloubkového indexu Taber ( $I_h$ ) po stárnutí

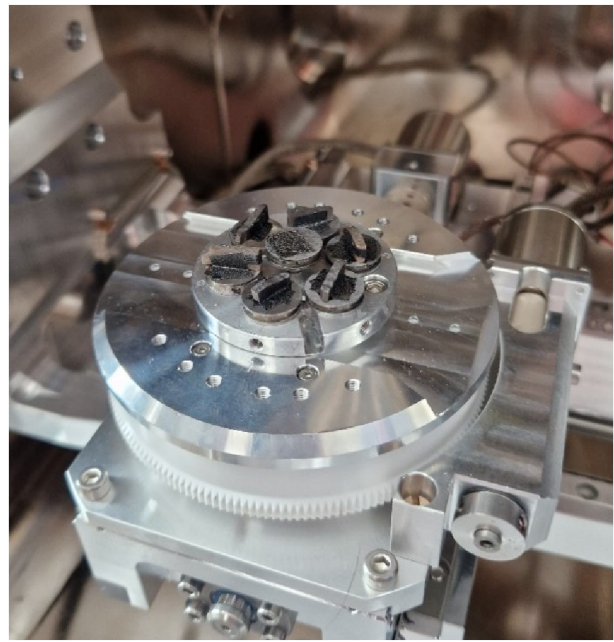
Materiál	Po stárnutí [mg]			
	$I_{hA} \pm s$	$I_{hB} \pm s$	$I_{hC} \pm s$	$I_h \pm s$
PHBV	7,5 ± 1,7	6,6 ± 3,1	8,4 ± 2,6	7,5 ± 2,7
PHBV RH10	10,5 ± 0,4	10,1 ± 2,0	8,8 ± 2,8	9,8 ± 2,1
PHBV RH15	12,7 ± 1,6	13,3 ± 1,8	12,6 ± 2,3	12,9 ± 1,9
PHBV RH20	9,0 ± 2,1	7,5 ± 3,7	7,6 ± 2,5	8,0 ± 2,9
PHBV KM10	9,6 ± 2,8	8,0 ± 4,9	8,9 ± 2,8	8,9 ± 3,7
PHBV KM15	12,3 ± 2,0	12,0 ± 7,4	11,6 ± 1,4	11,9 ± 4,5
PHBV KM20	9,9 ± 4,9	12,3 ± 2,3	13,2 ± 2,0	11,8 ± 3,6
PHBV KN10	8,7 ± 1,0	8,4 ± 3,0	6,4 ± 1,2	6,4 ± 1,2
PHBV KN15	9,2 ± 0,9	8,2 ± 4,8	8,3 ± 2,3	8,3 ± 3,2
PHBV KN20	5,8 ± 2,0	8,0 ± 1,2	7,9 ± 2,2	7,2 ± 2,1

### 3.6 Hodnocení struktury lomových ploch

Struktura lomových ploch byla zkoumána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na zařízení Mira 3 (Tescan, Česká republika) zejména z důvodu zhodnocení vlivu klimatického stárnutí na mezifázovou adhezi mezi plnivem a matricí, viz obr. 3.18. Současně byla věnována pozornost zhodnocení vlivu stárnutí na kvalitu povrchu studovaných vzorků. Skenovací elektronový mikroskop pracuje na principu dopadu tenkého svazku elektronů na povrch vzorku a jeho následného odrazu na detektor, ze kterého je tvořen výsledný obraz [73]. Pro měření byl využit detektor sekundárních elektronů (SED). Příprava lomových ploch byla realizována přeražením zkušebních těles o rozměrech (100×10×2) mm, které byly zhotoveny ze vstříkovaných desek. Před přeražením byla tělesa uložena do lázně s kapalným dusíkem po dobu 20 minut a poté přeražena rázovým kladivem. Následně byly připravené vzorky uloženy na terčíky s uhlíkovou páskou, která umožňuje odvod přebytečných elektronů z povrchu vzorku, čímž současně zabraňuje jejich hromadění, které má negativní dopad na kvalitu výchozích snímků. Před uložením na pracovní stůl mikroskopu (viz obr. 3.19) byl povrch vzorků pokoven směsí platina/paládium o celkové tloušťce 6 nm na zařízení Leica EM ACE200 (Leica Microsystems, Německo). Měření bylo provedeno na vzorcích s obsahem plniva 20 %. Snímky z elektronové mikroskopie jsou použity v příslušných částech kap. 4 pro podporu diskuse dosažených výsledků.



**Obr. 3.18** Elektronový skenovací mikroskop Mira 3 (Tescan, Česká republika)



**Obr. 3.19** Vzorky na pracovním stole mikroskopu

## 4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

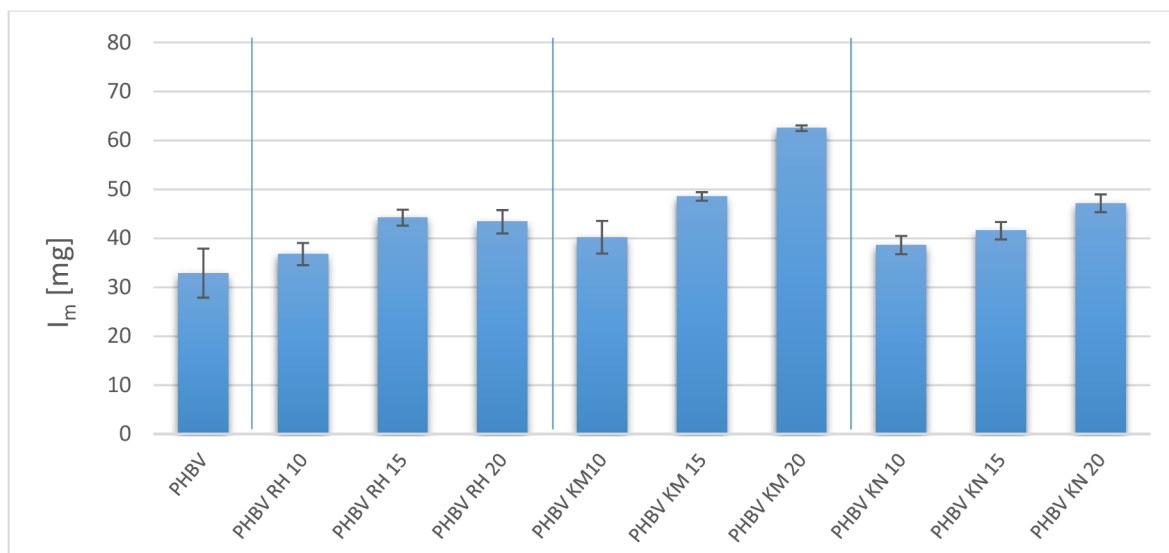
Tato část diplomové práce se zabývá vyhodnocením abrazivního opotřebení polymerních kompozitů na bázi PHBV s přírodním odpadním plnivem v podobě mleté (KM), resp. nemleté (KN) kávové sedliny a mletých rýžových slupek (RH) metodou úbytku hmotnosti, úbytku objemu a profilometrickým měřením geometrie drážky opotřebení. Současně byly výsledky podpořeny skenovací elektronovou mikroskopií (SEM) a diferenční skenovací kalorimetrií (DSC). Materiály jsou porovnány z hlediska vlivu klimatického stárnutí, velikosti částic plniva a jeho koncentrace v polymerní matici (10, 15 a 20) hm.%.

### 4.1 Vyhodnocení abrazivního opotřebení

Z výsledků měření úbytku hmotnosti u nestárnutých vzorků (viz obr. 4.1) je patrné, že použité typy plniv mají převážně negativní vliv na odolnost vůči opotřebení kompozitních struktur. V případě kávové sedliny mleté je patrné, že se zvyšujícím se podílem plniva dochází ke zvyšování úbytku hmotnosti, přičemž maximální úbytek hmotnosti, resp. nárůst hmotnostního indexu Taber po opotřebení oproti čisté matici, byl zaznamenán v případě koncentrace 20 hm. % (o 89 %). Ke zhoršení odolnosti vůči opotřebení došlo již při koncentraci 10 hm. % a to o 21 %, resp. o 48 % při koncentraci 15 hm. %. Obdobný trend lze pozorovat i v případě kávové sedliny nemleté, kde při koncentraci 20 hm. % došlo k navýšení hmotnostního indexu Taber o více než 42 % a při koncentraci 10 hm. % o 27 %, resp. o 30 % při obsahu plniva 15 %. Kompozitní vzorky plněné rýžovými slupkami vykazovaly nejvyšší úbytek hmotnosti při koncentraci plniva 15 hm. % a to o více než 33 %, resp. o 30 % při 20 hm. %. Při zohlednění rozptylu měřených hodnot je však tento rozdíl mezi kompozity PHBV RH 15 a PHBV RH 20 statisticky nevýznamný. Ze všech typů plniv vykazoval nejnižší úbytek hmotnosti kompozit s koncentrací 10 hm.% rýžových slupek, který oproti čisté matici PHBV dosahoval nárůstu pouze o 12 %. Dle studie Wang a kol. [74], která se zabývala opotřebením kompozitů na bázi PEEK s nanočásticemi SiO<sub>2</sub>, který je mimo jiné současně obsažen v rýžových slupkách, vykazoval nejmenší hodnotu opotřebení (oproti čistému PEEK) kompozit s koncentrací 7,5 hm.% SiO<sub>2</sub>. Nelze tedy vyloučit, že při nižších koncentracích rýžových slupek by opotřebení kompozitu bylo nižší než samotné PHBV matrice. Výše zmíněné výsledky potvrzuje i studie společnosti PV Antunes [75], ve které byl opotřebován kompozitní materiál na bázi polyesterové pryskyřice a mikročástic, resp. nanočástic SiO<sub>2</sub>. Studie prokázala, že zvyšování obsahu plniva zvyšuje tvrdost a modul pružnosti materiálu, což může mít za následek změnu poměru tvrdosti/modulu pružnosti, přičemž snížením tohoto poměru současně dochází i ke zhoršení

odolnosti vůči opotřebení. Toto tvrzení je v korelaci s Kramsovou [76], která prokázala, že se zvyšujícím se obsahem přírodního odpadního plniva na bázi kávové sedliny a rýžových slupek se výrazně nemění tvrdost materiálu, přičemž jeho modul pružnosti roste na základě studie provedené na KSP TUL [77].

Z grafické závislosti na obr. 4.1 lze současně pozorovat vliv velikosti částic plniva na výsledný úbytek hmotnosti v důsledku abrazivního opotřebení. V případě kávové sedliny je patrné, že se zvyšující se velikostí částic dochází ke snižování úbytku hmotnosti, resp. zvyšování odolnosti vůči opotřebení a současně lze konstatovat, že se zvyšující se koncentrací plniva dochází ke zvyšování rozdílu hmotnostního úbytku mezi kompozity se stejným typem plniva, avšak s jeho různou velikostí. Při koncentraci plniva 10 hm. % vykazuje kompozit s mletou kávovou sedlinou pouze nepatrný nárůst úbytku hmotnosti oproti kompozitu s nemletou kávovou sedlinou (o méně než 3 %). V případě koncentrace 15 hm. % již došlo k nárůstu úbytku hmotnosti o téměř 17 % a při koncentraci 20 hm. % o více než 31 %. Při pohledu na výsledky opotřebení kompozitů s rýžovými slupkami je patrné, že při koncentraci 10 hm. % a 20 hm. % vykazuje materiál lepší odolnost vůči opotřebení, než je tomu v případě kompozitu s kávovou sedlinou. Tyto výsledky potvrzuje studie Duranda a kol. [78], ve které byly opotřebovávány polymerní kompozity na bázi epoxidové pryskyřice a různých typů keramických částic ( $Al_2O_3$ , TiC, SiC aj.). Studie prokázala, že při použití plniva s menší velikostí částic dochází k vyššímu úbytku materiálu z důvodu snadnějšího odstraňování částic společně s úlomky polymeru (částice kávové sedliny jsou výrazně menší než mleté rýžové slupky). V případě obsahu rýžových slupek 15 hm.% je však patrné, že materiál vykazuje vyšší úbytek hmotnosti než v případě kompozitu s nemletou kávovou sedlinou a zároveň nižší než kompozit s mletou kávovou sedlinou. To může být způsobeno chybou měření, která vznikla např. v důsledku nedostatečného očištění vzorku při měření hmotnosti.



**Obr. 4.1** Výsledky hmotnostního indexu Taber

Výsledky měření hmotnostního indexu Taber na kompozitních vzorcích po klimatickém stárnutí (viz obr. 4.2) nepoukazují na očekávanou negativní změnu odolnosti materiálu vůči abrazivním opotřebením. To lze vysvětlit chemickou reakcí (zesítním makromolekul polymeru) v povrchové vrstvě vzorků vlivem slunečního záření v klimatické komoře. Obdobným chováním se zabývala studie Huanga a kol. [79], která poukazuje na zvýšení odolnosti vůči opotřebením vlivem radiačního zesítní povrchu vzorku. K zesítní dochází vlivem ozáření a následným vybuzením volných radikálů, které se mezi sebou rekombinují a dochází tak k reorganizaci polymerního řetězce. Zesítním struktury polymeru však dochází rovněž ke snížení jeho tekutosti z důvodu nedostatečné pohyblivosti makromolekul. Z toho důvodu bylo provedeno měření objemového indexu toku taveniny (MVR) dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 1133 u vzorků PHBV a jeho kompozitů s obsahem plniva 20 hm. % při teplotě 190 °C a zatížení 2,16 kg, viz tab. 4.1. Měření MVR výskyt zesítné struktury neprokázalo, neboť u všech testovaných vzorků došlo ke zvýšení tekutosti, což poukazuje „pouze“ na degradaci materiálu (štěpení makromolekul). Studie Iggui a kol. [80], která se zabývala studiem vlivu klimatického stárnutí na chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti kompozitu na bázi PHBV a montmorillonitu prokázala pokles jeho modulu pružnosti kompozitu po klimatickém stárnutí vlivem změn v chemické struktuře. Toto chování může v souladu se studií PV Antunes [75], ve které se prokázalo, že odolnost proti opotřebením se snižuje se snižujícím se poměrem tvrdosti/modulu pružnosti a studií Kramsově [76], která prokázala neměnnou tvrdost vzorků před a po klimatickém stárnutí, zvyšovat celkovou odolnost vůči opotřebením. Zachování tvrdosti výstřiku před ( $77,3 \pm 0,4$ )

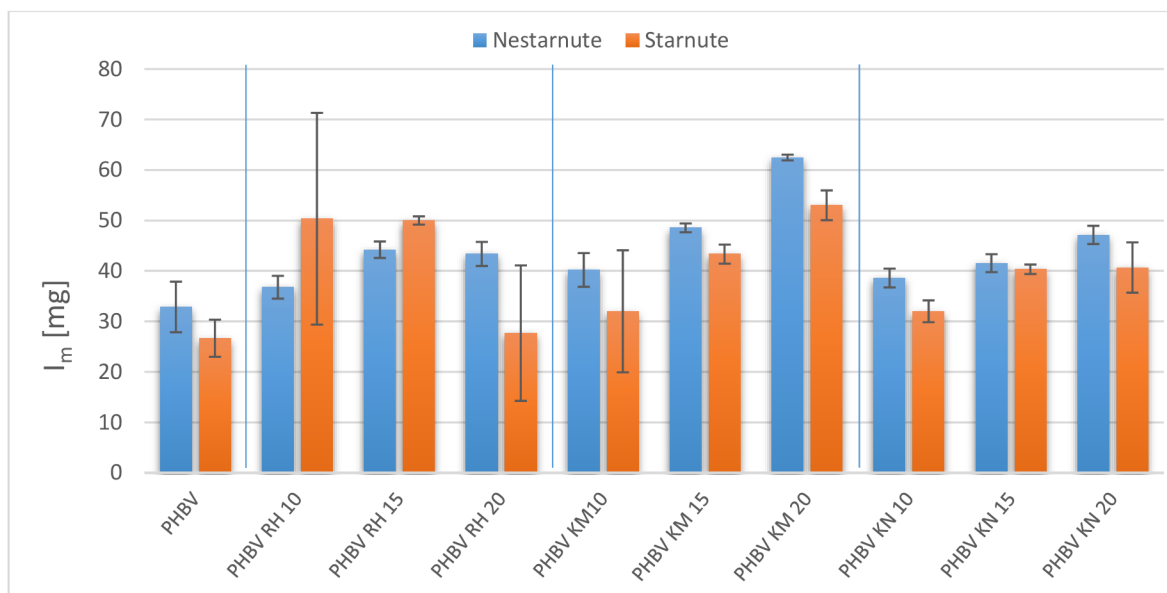


a po klimatickém stárnutí ( $78,2 \pm 0,6$ ) bylo ověřeno na čisté matici PHBV metodou Shore D dle mezinárodního předpisu ČSN EN ISO 868 na tvrdoměru Instron Shore (Instron, USA).

Po zohlednění rozptylu měřených hodnot hmotnostního Taberova indexu však nelze toto chování pozorovat u kompozitu s rýžovými slupkami v koncentraci 15 hm. %, kde bylo dosaženo snížení odolnosti vůči opotřebení o více než 13 %. Toto chování pravděpodobně způsobuje negativní účinek kombinace rychlosti opotřebení a zatížení brusnými kotouči na konkrétní složení materiálu, jak popisuje ve své studii Soni a kol. [81], který poukazuje na změnu trendu vlivu obsahu plniva (popela z rýžových slupek a písku) na abrazivní opotřebení polymerních kompozitů na bázi PP a PE při různém zatížení a rychlosti opotřebení.

**Tab. 4.1** Výsledky měření objemového indexu toku taveniny (MVR)

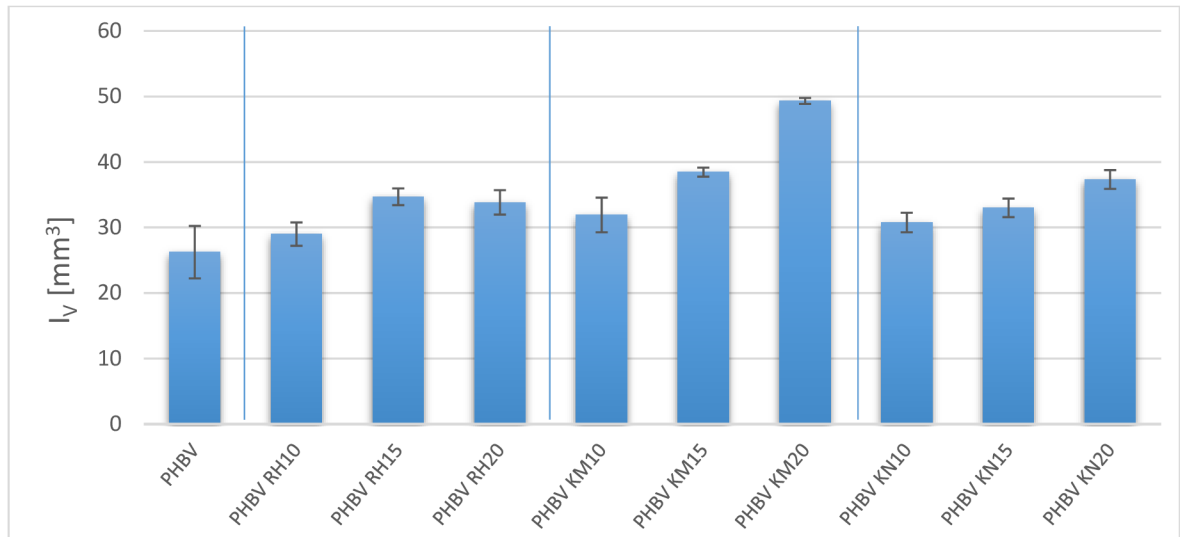
Materiál	Před stárnutím [ $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ ]		Po stárnutí [ $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ ]	
	MVR	s	MVR	s
PHBV	138	5	154	8
PHBV RH20	78	2	91	2
PHBV KM20	271	3	303	6
PHBV KN20	240	3	270	4



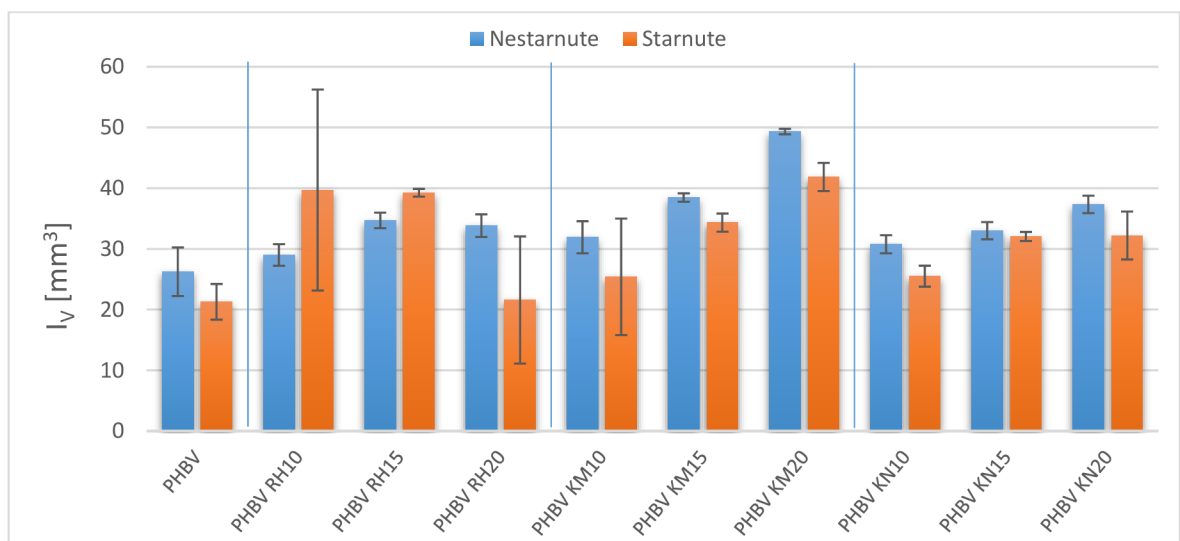
**Obr. 4.2** Výsledky hmotnostního indexu Taber před a po klimatickém stárnutí

Hodnocení abrazivního opotřebení pomocí objemového indexu Taber vychází z naměřených hodnot úbytku hmotnosti, přičemž tato metoda teoreticky poskytuje přesnější hodnoty

vlivem zahrnutí hustoty materiálu do výpočtu. Při zhodnocení minimálního rozptylu hodnot naměřených hustot pro jednotlivé šarže materiálu však vykazuje tato metoda téměř identické výsledky, viz obr. 4.3 a obr. 4.4.



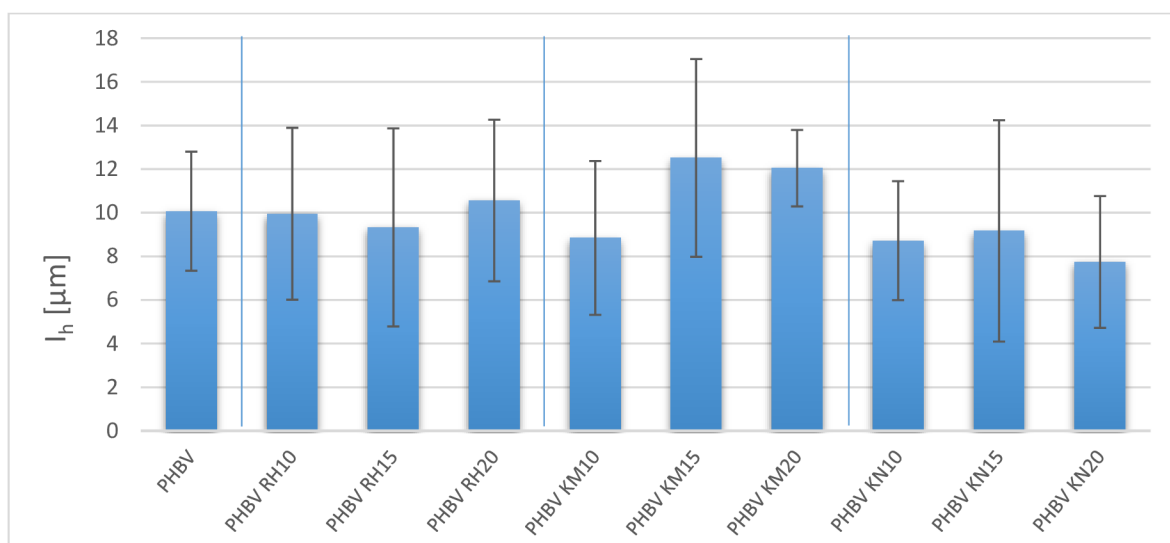
**Obr. 4.3** Výsledky objemového indexu Taber



**Obr. 4.4** Výsledky objemového indexu Taber před a po klimatickém stárnutí

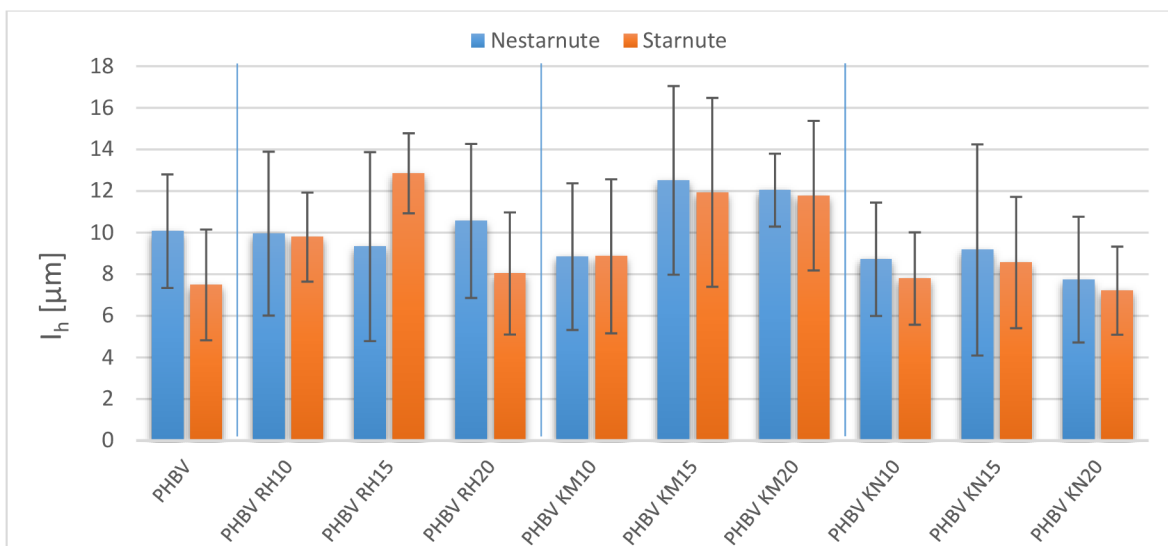
V případě profilometrického měření bylo pro více než polovinu studovaných šarží před stárnutím zjištěno, že vykazují lepší odolnost vůči opotřebení než neplněný materiál PHBV, viz obr. 4.5. Nejvyšší úbytek materiálu vyjádřený hloubkovým indexem Taber ( $I_n$ ), který reflektuje hloubku opotřebované drážky, byl zaznamenán v případě kávové sedliny mleté v koncentraci 15 hm.% a v koncentraci 20 hm.%. U kompozitů plněných rýžovými slupkami vykazuje vyšší odolnost vůči opotřebení (oproti čisté matici) materiál s koncentrací

15 hm.% a 10 hm.%. Při zohlednění směrodatné odchylky jsou však hodnoty totožné a nelze tedy konstatovat, že tyto výsledky jsou v rozporu s měřením pomocí hmotnostní a objemové metody. Z grafické závislosti lze zároveň pozorovat, že kompozity plněné nemletou kávovou sedlinou v těchto koncentracích vykazaly vyšší odolnost vůči opotřebení oproti čistému PHBV, která však vzhledem ke směrodatné odchylce nelze statisticky podložit a současně neodpovídá závěrům z předchozích metod stanovení odolnosti vůči opotřebení. Tyto rozdíly mohou být způsobeny podstatou profilometrického měření, neboť je možné, že hrot stylusu profilometru narazil na „vylomenou“ část plniva, která vyčnívala nad povrch opotřebené drážky a měření tak nereflektovalo skutečnou hloubku drážky. Současně mohla být chyba měření způsobena nedostatečným ukotvením měřeného vzorku na pracovní stůl profilometru, čímž mohlo být měření také negativně ovlivněno. Hlavním důsledkem nepřesnosti a nevýhodou profilometrického měření geometrie drážky je možnost měření její hloubky pouze ve vybraných místech, nikoliv po celé ploše dráhy opotřebení. Z tohoto důvodu je tato metoda z použitých metod hodnocení opotřebení nejméně přesnou a závěrečné shrnutí bude vycházet z výsledků úbytku hmotnosti, resp. objemu.



**Obr. 4.5** Výsledky hloubkového indexu Taber

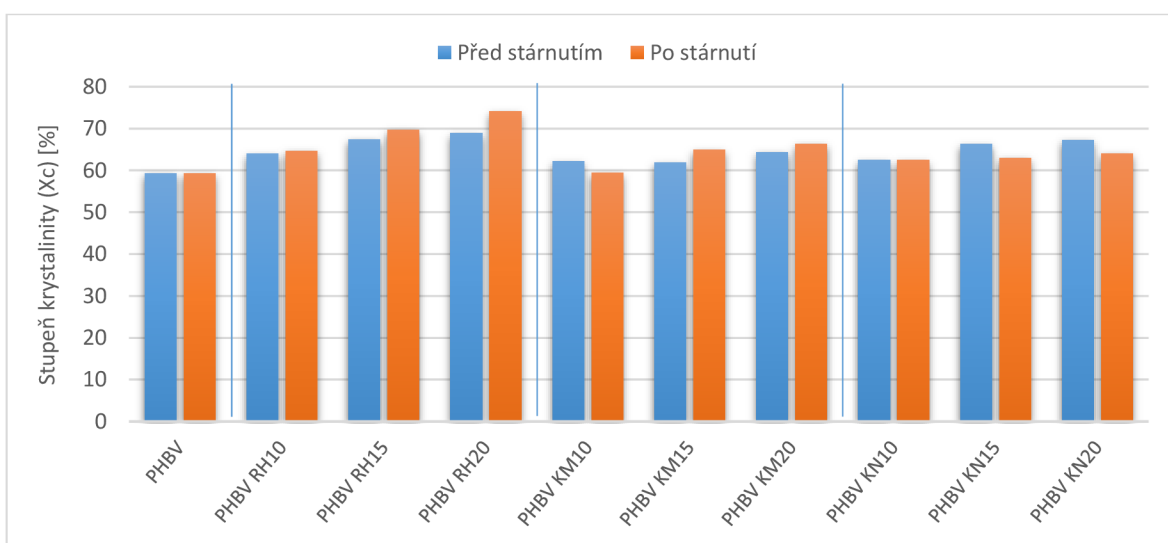
Profilometrické měření klimaticky stárnutých vzorků prokázalo obdobné výsledky jako předchozí metody, neboť téměř všechny použité šarže vykazují po stárnutí vyšší odolnost vůči opotřebení, viz obr. 4.6. Opět pouze v případě kompozitu s 15 hm. % rýžových slupek došlo ke zhoršení odolnosti vůči opotřebení oproti nestárnutému materiálu. Při pohledu na rozptyl hodnot jsou však výsledky měření profilometrickou metodou statisticky neprokazatelné.



**Obr. 4.6** Výsledky hloubkového indexu Taber před a po klimatickém stárnutí

## 4.2 Vyhodnocení výsledků DSC analýzy

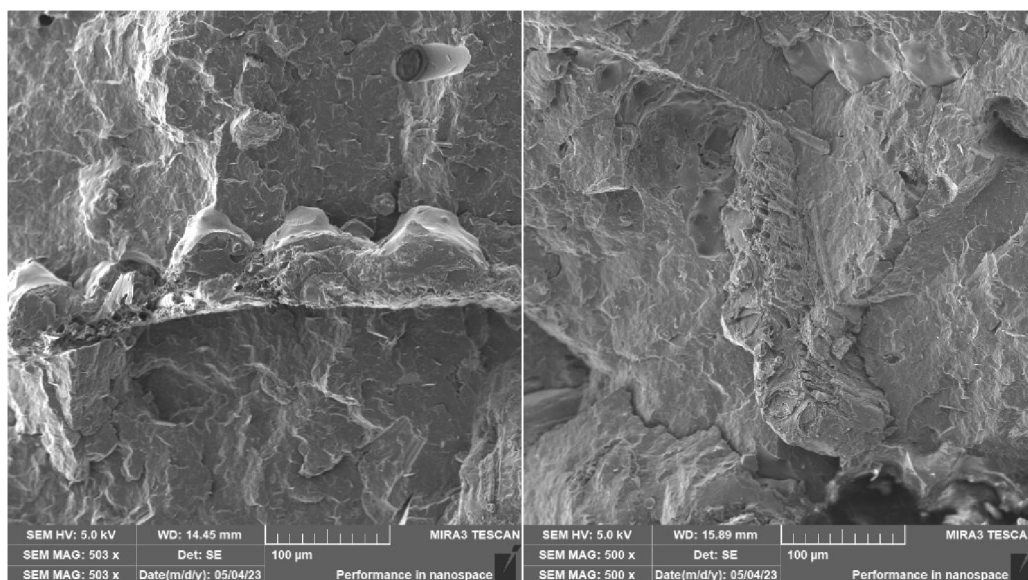
Diferenční skenovací kalorimetrie byla provedena především z důvodu zhodnocení vlivu klimatického stárnutí na nadmolekulární strukturu kompozitu. Z grafické závislosti (viz obr. 4.7) je patrné, že účinek stárnutí, resp. infračerveného světla obsaženého ve spektrální oblasti globálního záření, nemá významný vliv na podíl krystalické fáze ( $X_c$ ), což je pravděpodobně způsobeno vysokou hodnotou krystalinity PHBV matrice (59 %) a její vysokou rychlostí krystalizace, kterou studovali Běhálek a kol. [58]. Vyšší odolnost výstřiku vůči abrazivnímu opotřebení po klimatickém stárnutí tak není pravděpodobně ovlivněna změnou nadmolekulární struktury.



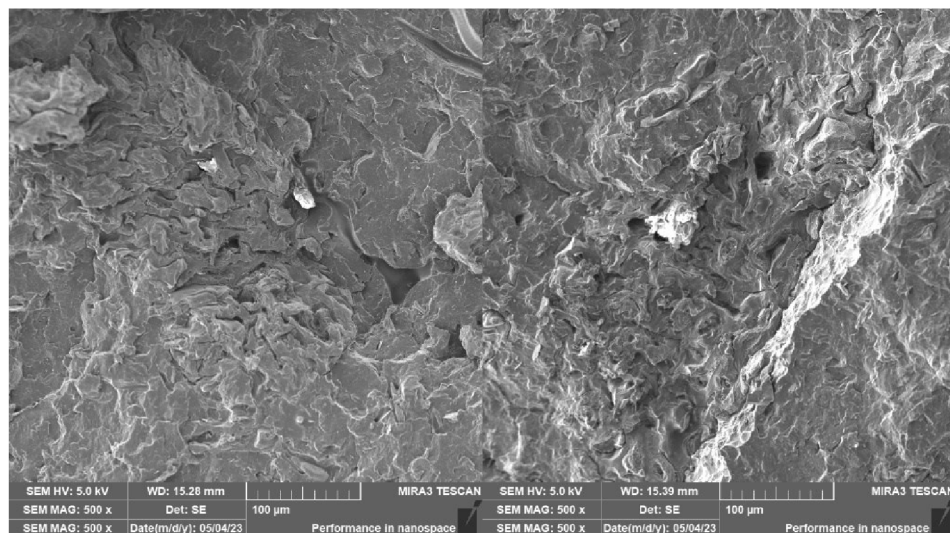
**Obr. 4.7** Podíl krystalické fáze před a po stárnutí

### 4.3 Vyhodnocení výsledků skenovací elektronové mikroskopie

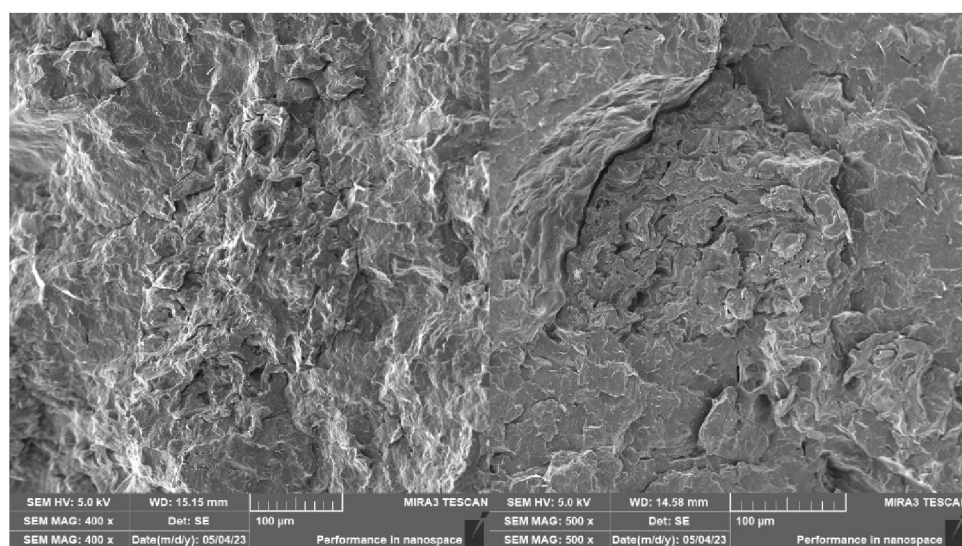
Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) byla provedena za účelem zhodnocení vlivu klimatického stárnutí na kvalitu mezifázové adheze na rozhraní matrice/plnivo v povrchové vrstvě výstřiku a na jeho povrchu. Pro analýzu byly použity kompozity s 20 hm.% plniva. Z výsledků měření je patrná velice dobrá adheze před i po stárnutí, což podporuje výsledky z měření opotřebení, kde vlivem stárnutí nedochází k negativnímu ovlivnění odolnosti vůči opotřebení, viz obr. 4.8 až obr. 4.10. Při hodnocení kvality dílu před abrazivním opotřebením jsou na jeho povrchu po klimatickém stárnutí patrné trhliny, které se na výsledné velikosti opotřebení ale negativně neprojevují, pravděpodobně z důvodu jejich průniku pouze do minimální hloubky pod povrch vzorku, neboť po opotřebení již materiál popraskání povrchu nevykazuje, viz obr. 4.11 až obr. 4.13. Míra povrchových trhlin, které negativně ovlivňují odolnost kompozitů vůči abrazivnímu opotřebení může být dána především hydrofilní povahou plniva (povrch výstřiků PHBV po klimatickém stárnutí trhliny nevykazuje, viz obr. 4.14), změnou morfologie materiálu na jeho povrchu a tvorbou napěťových polí vlivem dodatečné krystalizace (viz studie Yatigala a kol. [82]), která se však u sledovaných struktur jednoznačně neprokázala, což může přispívat k vyšší abrazní odolnosti kompozitů během jejich stárnutí.



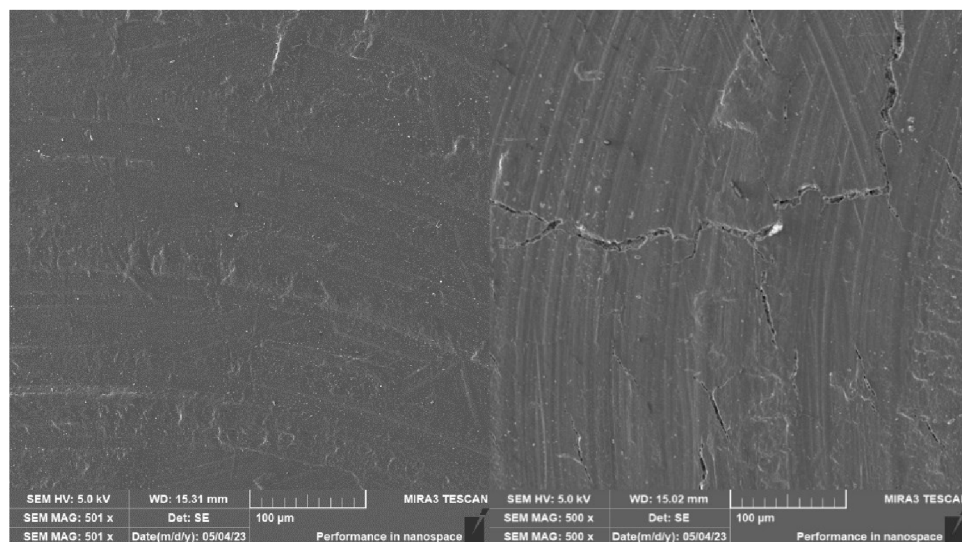
**Obr. 4.8** Lomová plocha PHBV + 20 hm. % RH před (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



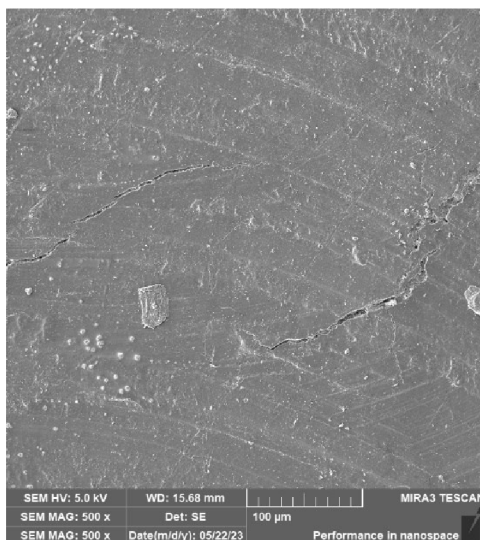
**Obr. 4.9** Lomová plocha PHBV + 20 hm. % KM před (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



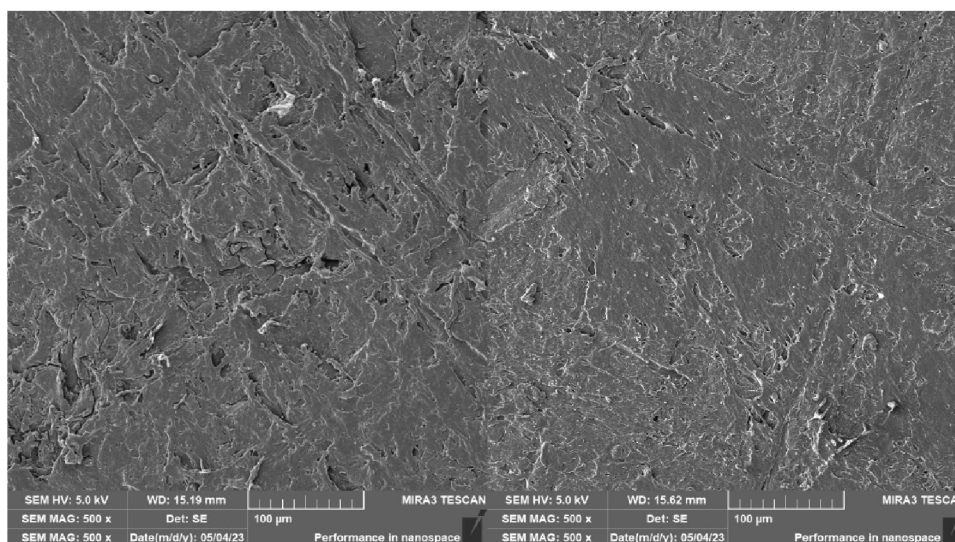
**Obr. 4.10** Lomová plocha PHBV + 20 hm. % KN před (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



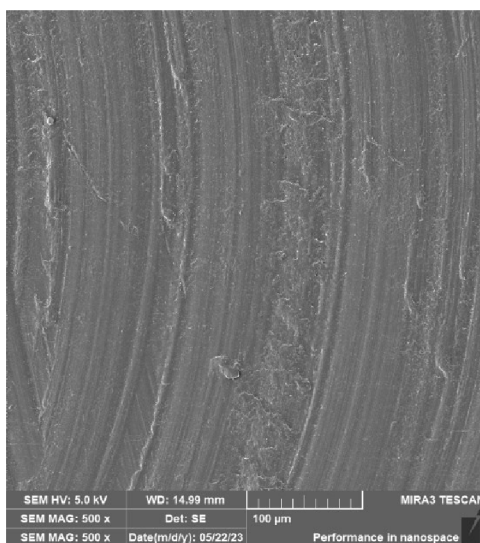
**Obr. 4.11** Neopotřebený povrch PHBV + 20 hm. % KN před (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



**Obr. 4.12** Neopotřebený povrch PHBV + 20 hm. % RH po stárnutí



**Obr. 4.13** Opotřebený povrch PHBV + 20 hm. % KN před (vlevo) a po stárnutí (vpravo)



**Obr. 4.14** Neopotřebený povrch PHBV po stárnutí

## 5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit vliv klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení biokompozitních struktur na bázi PHBV a přírodního odpadního plniva v podobě mleté, resp. nemleté kávové sedliny a mletých rýžových slupek v koncentracích (10, 15 a 20) hm.%. Vliv klimatického stárnutí byl hodnocen metodou úbytku hmotnosti, úbytku objemu a profilometrickým měřením. Pro přesnější identifikaci chování byly zkoumány také změny v morfologické struktuře výstřiků pomocí metod DSC, SEM a MVR.

Z výsledků měření metodou úbytku hmotnosti a objemu je zřejmé, že klimatické stárnutí má převážně pozitivní vliv na odolnost vůči abrazivnímu opotřebení, neboť u většiny vzorků dochází k jeho snížení. Tento jev je přisuzován snížení modulu pružnosti kompozitního systému, které má společně s neměnnou tvrdostí vzorků za následek celkové zlepšení odolnosti vůči abrazivnímu opotřebení. V případě koncentrace 20 hm.% rýžových slupek je však patrné naopak zhoršení odolnosti vůči abrazi, což je přisuzováno negativnímu dopadu kombinace rychlosti a zatížení opotřebení na konkrétní složení materiálu. Profilometrickým měřením bylo dosaženo obdobných výsledků jako v předchozích metodách, avšak při zhodnocení rozptylu naměřených hodnot nelze tyto hodnoty považovat za důvěryhodné. Navíc z důvodů uvedených v diskusi této práce lze konstatovat, že profilometrická metoda není pro měření odolnosti vůči opotřebení metodou Taber, která vytváří kruhovou stopu opotřebení, vhodná.

Pozornost byla věnována také vlivu velikosti a koncentraci částic na výsledné opotřebení nestárnutých kompozitních systémů. Bylo zjištěno, že použité typy plniv mají převážně negativní vliv na odolnost vůči opotřebení, neboť ve všech případech došlo po přidání plniva ke zvýšení opotřebení oproti čisté matici. V případě kávové sedliny docházelo s rostoucí koncentrací plniva k nárůstu opotřebení, přičemž nejvyšší opotřebení bylo zaznamenáno u koncentrace 20 hm. % mleté kávové sedliny (o 89 %), což je pravděpodobně způsobeno zvyšováním tuhosti systému, které má za následek i vyšší úbytek materiálu. Nejvyšší odolnost vůči opotřebení vykazoval kompozit s rýžovými slupkami v koncentraci 10 hm. %. Při zhodnocení vlivu velikosti částic se na velikost abrazivního opotřebení nejvíce negativně projevilo plnivo s nejmenší velikostí částic, které byly při opotřebení lépe odstraňovány z povrchu společně s úlomky polymeru, což má za následek vyšší úbytek objemu.

Na základě získaných výsledků by bylo vhodné se v navazujících studiích zabývat změnami v mikrostrukturu povrchu přírodních odpadních plniv po klimatickém stárnutí, které mohou



mít za následek zlepšení odolnosti kompozitního systému vůči abrazi. Další možností pro navazující studie může být výzkum mezimolekulárních vazeb mezi matricí a plnivem, které se mohou měnit při podmínkách klimatického stárnutí a způsobovat tak synergické efekty. Přínosný může být také výzkum abrazivního opotřebení polymerních směsí PHBV, který může být použit např. pro modifikaci krystalických vlastností PLLA.

## Seznam literatury

- [1] Food and Agriculture Organization of the United Nations. *FAOHome* [online]. [vid. 2023-05-07]. Dostupné z: <https://www.fao.org/home/en/>
- [2] PHIRI, Resego, Mavinkere Rangappa SANJAY, Suchart SIENGCHIN, Oluseyi Philip OLADIJO a Hom Nath DHAKAL. Development of sustainable biopolymer-based composites for lightweight applications from agricultural waste biomass: A Review. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research* [online]. 2023, S2542504823000337. ISSN 25425048. Dostupné z: doi:10.1016/j.aiepr.2023.04.004
- [3] KAPLAN, D. L. Introduction to Biopolymers from Renewable Resources. In: David L. KAPLAN, ed. *Biopolymers from Renewable Resources* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998 [vid. 2023-01-12], s. 1–29. ISBN 978-3-642-08341-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-662-03680-8\_1
- [4] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [5] PILLA, Srikanth. *Handbook of bioplastics & biocomposites engineering applications*. Hoboken, NJ : Salem, Mass: Wiley ; Scrivener, 2011. ISBN 978-0-470-62607-8.
- [6] *PlasticsEurope* [online]. [vid. 2021-03-04]. Dostupné z: <https://www.plasticseurope.org/en>
- [7] DALTON, Bryan, Purabi BHAGABATI, Jessica DE MICCO, Ramesh Babu PADAMATI a Kevin O'CONNOR. A Review on Biological Synthesis of the Biodegradable Polymers Polyhydroxyalkanoates and the Development of Multiple Applications. *Catalysts* [online]. 2022, 12(3), 319. ISSN 2073-4344. Dostupné z: doi:10.3390/catal12030319
- [8] ROY, Ipsita a Visakh P. M., ed. *Polyhydroxyalkanoate (PHA) based blends, composites and nanocomposites*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC green chemistry, No. 30. ISBN 978-1-84973-946-7.
- [9] YOUSUF, Rawa. *Novel polyhydroxybutyrate(PHB) production using a waste date seed feedstock* [online]. B.m., 2018. University of Baghdad. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/directory/publications>
- [10] KOLEKTIV. Způsob produkce polyhydroxyalkanoátů (PHA) na olejovém substrátu. CZ 304183 B6. 11. prosinec 2013. Vysoké učení technické v Brně, Brno.
- [11] THOMAS, Sabu, ed. *Natural polymers, biopolymers, biomaterials, and their composites, blends, and IPNs*. Toronto: Apple Academic Press, 2013. Advances in materials science, volume 2. ISBN 978-1-926895-16-1.
- [12] POLICASTRO, Grazia, Antonio PANICO a Massimiliano FABBRICINO. Improving biological production of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate)

- (PHBV) co-polymer: a critical review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* [online]. 2021, **20**(2), 479–513. ISSN 1569-1705, 1572-9826. Dostupné z: doi:10.1007/s11157-021-09575-z
- [13] POLYMERS, PHAradox by Helian. About PHA. *PHAradox* [online]. [vid. 2023-02-11]. Dostupné z: <https://pharadox.com/about/about-pha/>
- [14] RIVERA-BRISO, Ariagna L. a Ángel SERRANO-AROCA. Poly(3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate): Enhancement Strategies for Advanced Applications. *Polymers* [online]. 2018, **10**(7), 732. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10070732
- [15] KARGER-KOCSIS, József, Haroon MAHMOOD a Alessandro PEGORETTI. Recent advances in fiber/matrix interphase engineering for polymer composites. *Progress in Materials Science* [online]. 2015, **73**, 1–43. ISSN 00796425. Dostupné z: doi:10.1016/j.pmatsci.2015.02.003
- [16] ZHILA, Natalia O., Kristina Yu. SAPOZHNIKOVA, Evgeniy G. KISELEV, Ivan V. NEMTSEV, Anna V. LUKYANENKO, Ekaterina I. SHISHATSKAYA a Tatiana G. VOLOVA. Biosynthesis and Properties of a P(3HB-co-3HV-co-4HV) Produced by *Cupriavidus necator* B-10646. *Polymers* [online]. 2022, **14**(19), 4226. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14194226
- [17] PTÁČKOVÁ, Eva. *Morfologie a vlastnosti nových kompozitních systémů s polymerní maticí*. Praha, nedatováno. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství.
- [18] MISRA, Manjusri, Jitendra K. PANDEY a Amar K. MOHANTY, ed. *Biocomposites: design and mechanical performance*. Amsterdam Heidelberg: Elsevier, 2015. Woodhead Publishing series in composites science and engineering, 61. ISBN 978-1-78242-394-2.
- [19] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. Liberec, nedatováno. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Luboš BĚHÁLEK.
- [20] GORIPARTHI, Bhanu K., K. N. S. SUMAN a Nalluri MOHAN RAO. Effect of fiber surface treatments on mechanical and abrasive wear performance of polylactide/jute composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2012, **43**(10), CompTest 2011, 1800–1808. ISSN 1359-835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2012.05.007
- [21] SHI, Chunxiang, Qingsong TU, Houfu FAN, Carlos A. O. RIOS a Shaofan LI. Interphase Models for Nanoparticle-Polymer Composites. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics* [online]. 2016, **6**(2), 04016003. ISSN 2153-5434, 2153-5477. Dostupné z: doi:10.1061/(ASCE)NM.2153-5477.0000107

- [22] HÁJEK, Tomáš. *Problematika adheze u kompozitních materiálů s polymerní matricí* [online]. B.m., nedatováno. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství. Dostupné z: <https://dspace.cvut.cz/handle/10467/66266>
- [23] DAĐOUREK, Karel. Adhezní síly v kompozitech. In: [online]. Technická univerzita v Liberci. 2010. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/NKM/02adheze.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NKM/02adheze.pdf)
- [24] HOLUB, Jiří. *Smáčivost povrchu vůči kapalinám a druhá viskozita kapalin*. Brno, 2010. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [25] VASIL, Tomáš. *Řešení adheze u kompozitů s polymerní matricí* [online]. Praha, 2017. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství. Dostupné z: [https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/73379/F2-DP-2017-Vasil-Tomas-Diplomova\\_prace\\_Tomas\\_Vasil\\_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/73379/F2-DP-2017-Vasil-Tomas-Diplomova_prace_Tomas_Vasil_2017.pdf?sequence=1&isAllowed=y)
- [26] SCHNEIDER, Martin. *Nakládání s odpady ze zemědělského provozu*. Praha, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav pro životní prostředí.
- [27] KALIA, Susheel, B. S. KAITH a INDERJEET KAUR, ed. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites: green chemistry and technology*. Heidelberg: Springer, 2011. ISBN 978-3-642-17369-1.
- [28] LUŇÁK, Kryštof. *Přírodní organicko-anorganická plniva v polymerních systémech*. Liberec, 2015. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Dora KROISOVÁ.
- [29] *The success of cellulose - IELTS reading practice test* [online]. [vid. 2023-02-11]. Dostupné z: <http://mini-ielts.com/1475/reading/the-success-of-cellulose>
- [30] KOENIGOVÁ, Michaela. *Káva*. Liberec, 2011. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní.
- [31] LICHNOVSKÁ, Vladislava. *Vliv kvality surovin a podmínek pražení na vlastnosti kávy*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav biochemie a analýzy potravin.
- [32] HEJNA, Aleksander. Potential applications of by-products from the coffee industry in polymer technology – Current state and perspectives. *Waste Management* [online]. 2021, **121**, 296–330. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2020.12.018
- [33] The journey from the seed to your cup. *Essense Coffee* [online]. 27. červen 2019 [vid. 2023-02-21]. Dostupné z: <https://essense.coffee/en/coffee-the-journey-from-the-seed-to-your-cup/>
- [34] CESTARI, Sibeled Piedade, Luis Claudio MENDES, Daniela França Da SILVA, Jorge Pereira CHIMANOWSKY, Volker ALTSTÄDT, Vitaly DEMCHUK, Anneliese LANG, Rodrigo Gheno LEONHARDT a Jan-Hendrik KELLER. Properties of recycled high density polyethylene and coffee dregs composites. *Polímeros Ciência e Tecnologia*

[online]. 2013, **23**(6), 733–737. ISSN 1678-5169. Dostupné z: doi:10.4322/polimeros.2014.011

[35] NOVÁK, Jan. *Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny*. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní. Vedoucí práce Luboš BĚHÁLEK.

[36] *ORYZA SATIVA L. – rýže setá / ryža siata* | *BOTANY.cz* [online]. 30. listopad 2021 [vid. 2023-02-21]. Dostupné z: <https://botany.cz/cs/oryza-sativa/>

[37] ARJMANDI, Reza, Azman HASSAN, Khaliq MAJEED a Zainoha ZAKARIA. Rice Husk Filled Polymer Composites. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2015, **2015**, 1–32. ISSN 1687-9422, 1687-9430. Dostupné z: doi:10.1155/2015/501471

[38] GARBA, Umar. Structure of rice grain. *ResearchGate* [online]. [vid. 2023-02-21]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-rice-grain-Source-24\\_fig1\\_333867852](https://www.researchgate.net/figure/Structure-of-rice-grain-Source-24_fig1_333867852)

[39] ABDULKAREEM, Sulyman Age; ADENIYI, Adewale George. Tensile and water absorbing properties of natural fibre reinforced plastic composites from waste polystyrene and rice husk. 2018.

[40] FARHAN ZAFAR, Mohd a M.Arif SIDDIQUI. Raw natural fiber reinforced polystyrene composites: Effect of fiber size and loading. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2018, **5**(2), 5908–5917. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2017.12.190

[41] CHOUDHARY, Manish, Dhananjay SINGH, G.L. DEVNANI a Anshuman MISHRA. Impact of various surface modifications on agro waste rice husk and its reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2021, **45**, 4760–4762. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.01.187

[42] SINTHARM, Praewpakun a Muenduen PHISALAPHONG. Green Natural Rubber Composites Reinforced with Black/White Rice Husk Ashes: Effects of Reinforcing Agent on Film's Mechanical and Dielectric Properties. *Polymers* [online]. 2021, **13**(6), 882. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13060882

[43] KROISOVÁ, Dora, Štěpánka DVOŘÁČKOVÁ, Rawaa YAHYA a Petr KŮSA. Rice Husks - Potential Source of Cellulose Microfibers/Nanofibers and Biogenic Silicon Dioxide Nanoparticles. *Key Engineering Materials* [online]. 2022, **927**, 149–153. ISSN 1662-9795. Dostupné z: doi:10.4028/p-553qz6

[44] ABDELBAR, Ahmed. *Wear of polymers and composites*. Cambridge, MA: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, 2014. Woodhead publishing in materials. ISBN 978-1-78242-177-1.

[45] STACHOWIAK, G. W., ed. *Wear--materials, mechanisms and practice*. Chichester, England ; Hoboken, NJ: Wiley, 2005. Tribology in practice series. ISBN 978-0-470-01628-2.

- [46] SHARMA, Sanjeev, Jayashree BIJWE a Stephane PANIER. Exploration of potential of Zylon and Aramid fibers to enhance the abrasive wear performance of polymers. *Wear* [online]. 2019, **422–423**, 180–190. ISSN 0043-1648. Dostupné z: doi:10.1016/j.wear.2019.01.068
- [47] FRIEDRICH, Klaus, ed. *Friction and wear of polymer composites*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1986. Composite materials series, 1. ISBN 978-0-444-42524-9.
- [48] STACHOWIAK, G. W. a A. W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. Fourth edition. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 978-0-12-397047-3.
- [49] FRIEDRICH, Klaus. Wear of Reinforced Polymers by Different Abrasive Counterparts. In: *Composite Materials Series* [online]. B.m.: Elsevier, 1986 [vid. 2023-05-05], s. 233–287. ISBN 978-0-444-42524-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-42524-9.50012-0
- [50] TEWARI, U.S., J. BIJWE, J.N. MATHUR a Indu SHARMA. Studies on abrasive wear of carbon fibre (short) reinforced polyamide composites. *Tribology International* [online]. 1992, **25**(1), 53–60. ISSN 0301679X. Dostupné z: doi:10.1016/0301-679X(92)90121-3
- [51] MÜLLER, Miroslav, Petr VALÁŠEK, Martin TICHÝ, Alessandro RUGGIERO a Roberto D'AMATO. Investigation on Polymer Composite Materials Wear Reinforced by Microparticles of *Jatropha Curcas* L. Waste. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* [online]. 2019, **638**(1), 012011. ISSN 1757-8981, 1757-899X. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/638/1/012011
- [52] RUGGIERO, Alessandro, Petr VALÁŠEK a Miroslav MÜLLER. Exploitation of waste date seeds of *Phoenix dactylifera* in form of polymeric particle biocomposite: Investigation on adhesion, cohesion and wear. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2016, **104**, 9–16. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2016.08.014
- [53] VALÁŠEK, Petr, Alessandro RUGGIERO a Miroslav MÜLLER. Experimental description of strength and tribological characteristic of EFB oil palm fibres/epoxy composites with technologically undemanding preparation. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2017, **122**, 79–88. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2017.04.014
- [54] CORREA, Carlos Eduardo, Santiago BETANCOURT, Analía VÁZQUEZ a Piedad GAÑAN. Wear resistance and friction behavior of thermoset matrix reinforced with *Musaceae* fiber bundles. *Tribology International* [online]. 2015, **87**, 57–64. ISSN 0301679X. Dostupné z: doi:10.1016/j.triboint.2015.02.015
- [55] SHARMA, Hitesh, Joy Prakash MISRA a Inderdeep SINGH. Friction and wear behaviour of epoxy composites reinforced with food waste fillers. *Composites Communications* [online]. 2020, **22**, 100436. ISSN 24522139. Dostupné z: doi:10.1016/j.coco.2020.100436

- [56] *Natureplast PHI 002 by Natureplast: Technical Datasheet* [online]. [vid. 2023-03-27]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/product/t-natureplast-natureplast-phi-002>
- [57] *NaturePlast Bioplastic Materials for NaturePlast | UL Prospector* [online]. [vid. 2023-03-27]. Dostupné z: <https://www.ulprospector.com/plastics/en/datasheet/120559/natureplast-phi-002>
- [58] BĚHÁLEK, Luboš, Jan NOVÁK, Pavel BRDLÍK, Martin BORŮVKA, Jiří HABR a Petr LENFELD. Physical Properties and Non-Isothermal Crystallisation Kinetics of Primary Mechanically Recycled Poly(l-lactic acid) and Poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). *Polymers* [online]. 2021, **13**(19), 3396. ISSN 2073-4360. Dostupné z: [doi:10.3390/polym13193396](https://doi.org/10.3390/polym13193396)
- [59] KANIA, Patrik. INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE [online]. nedatováno. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [60] REIS, Nádia, Adriana S. FRANCA a Leandro S. OLIVEIRA. Performance of diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy and chemometrics for detection of multiple adulterants in roasted and ground coffee. *LWT - Food Science and Technology* [online]. 2013, **53**(2), 395–401. ISSN 00236438. Dostupné z: [doi:10.1016/j.lwt.2013.04.008](https://doi.org/10.1016/j.lwt.2013.04.008)
- [61] WEI-LUNG CHOU. Investigation of indium ions removal from aqueous solutions using spent coffee grounds. *International Journal of Physical Sciences* [online]. 2012, **7**(16) [vid. 2023-03-27]. ISSN 19921950. Dostupné z: [doi:10.5897/IJPS12.192](https://doi.org/10.5897/IJPS12.192)
- [62] RIBEIRO, J.S., M.M.C. FERREIRA a T.J.G. SALVA. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. *Talanta* [online]. 2011, **83**(5), 1352–1358. ISSN 00399140. Dostupné z: [doi:10.1016/j.talanta.2010.11.001](https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.11.001)
- [63] CRAIG, Ana Paula, Bruno G. BOTELHO, Leandro S. OLIVEIRA a Adriana S. FRANCA. Mid infrared spectroscopy and chemometrics as tools for the classification of roasted coffees by cup quality. *Food Chemistry* [online]. 2018, **245**, 1052–1061. ISSN 03088146. Dostupné z: [doi:10.1016/j.foodchem.2017.11.066](https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.066)
- [64] CHOUDHARY, Manish, Sandesh Kumar JAIN, G.L. DEVNANI, Shri Ram S. SONAWANE a Dhananjay SINGH. Thermal kinetics and morphological investigation of alkaline treated rice husk biomass. *Journal of the Indian Chemical Society* [online]. 2022, **99**(5), 100444. ISSN 00194522. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jics.2022.100444](https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100444)
- [65] SRIVASTAVA, Vimal Chandra, Indra Deo MALL a Indra Mani MISHRA. Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2006, **134**(1–3), 257–267. ISSN 03043894. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.052](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.11.052)

- [66] Ultraodstředivý mlyn ZM 200, Retsch. *Aloquence s.r.o. | Laboratorní vybavení* [online]. [vid. 2023-03-28]. Dostupné z: <https://aloquence.eu/kategorie/3817-ultraodstredivy-mlyn-zm-200-retsch.html>
- [67] KOWALENKO, C.G. a D. BABUIN. Inherent factors limiting the use of laser diffraction for determining particle size distributions of soil and related samples. *Geoderma* [online]. 2013, **193–194**, 22–28. ISSN 00167061. Dostupné z: doi:10.1016/j.geoderma.2012.09.006
- [68] Arburg Allrounder 320 C Golden Edition. *ARBURG GmbH + Co KG* [online]. [vid. 2023-04-01]. Dostupné z: <https://www.arburg.com/cs/cz/>
- [69] *Laboratoř stárnutí a biodegradace plastů - Katedra strojírenské technologie* [online]. [vid. 2023-04-01]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-starnuti-a-biodegradace-plastu>
- [70] S.R.O, SIMPLO. *Zkušební, teplotní a klimatické komory | Kaitrade* [online]. [vid. 2023-04-23]. Dostupné z: <http://kaitrade.cz/>
- [71] VANÍČEK, Jiří. Metody termické analýzy [online]. nedatováno. Dostupné z: [https://dSPACE.tul.cz/bitstream/handle/15240/49156/DSC\\_\\_prednaska4.pdf?sequence=5](https://dSPACE.tul.cz/bitstream/handle/15240/49156/DSC__prednaska4.pdf?sequence=5)
- [72] *Taber Industries* [online]. [vid. 2023-04-03]. Dostupné z: <https://www.taberindustries.com/>
- [73] *Elektronová mikroskopie* [online]. [vid. 2023-05-08]. Dostupné z: [http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El\\_mikr/El\\_mikr.html](http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html)
- [74] WANG, Qihua, Qunji XUE a Weichang SHEN. The friction and wear properties of nanometre SiO<sub>2</sub> filled polyetheretherketone. *Tribology International* [online]. 1997, **30(3)**, 193–197. ISSN 0301679X. Dostupné z: doi:10.1016/S0301-679X(96)00042-4
- [75] ANTUNES, P.V., A. RAMALHO a E.V.P. CARRILHO. Mechanical and wear behaviours of nano and microfilled polymeric composite: Effect of filler fraction and size. *Materials & Design* [online]. 2014, **61**, 50–60. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2014.04.056
- [76] KRAMSOVÁ, Alžběta. *Abrzivní opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem*. Liberec, 2022. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní.
- [77] KOLEKTIV. *Interní studie vlivu přírodních odpadních plniv na mechanické vlastnosti biopolymerů PHBV a PLLA*. Liberec, 2019. Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní.
- [78] DURAND, J.M., M. VARDAVOULIAS a M. JEANDIN. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites. *Wear* [online]. 1995, **181–183**, 833–839. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1648(95)90203-1



- [79] HUANG, Guodong, Zifeng NI, Guomei CHEN a Yongwu ZHAO. The Influence of Irradiation and Accelerated Aging on the Mechanical and Tribological Properties of the Graphene Oxide/Ultra-High-Molecular-Weight Polyethylene Nanocomposites. *International Journal of Polymer Science* [online]. 2016, **2016**, 1–9. ISSN 1687-9422, 1687-9430. Dostupné z: doi:10.1155/2016/2618560
- [80] IGGUI, Kahina, Mustapha KACI, Nicolas LE MOIGNE a Anne BERGERET. Účinky hygrotermálního stárnutí na chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti bionanokompozitu poly(3-hydroxybutyrát-co-3-hydroxyvalerát)/Cloisite 30B [online]. 2021. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1002/pc.25943
- [81] SONI, Ashish, Pankaj Kumar DAS, Mohammad YUSUF a Syahrir RIDHA. Tribological behavior of particulates reinforced sustainable composites: Effect of composition, load, and sliding speed. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* [online]. 2022, **29**, 100748. ISSN 23525541. Dostupné z: doi:10.1016/j.scp.2022.100748
- [82] YATIGALA, Nikushi S., Dilpreet S. BAJWA a Sreekala G. BAJWA. Compatibilization Improves Performance of Biodegradable Biopolymer Composites Without Affecting UV Weathering Characteristics. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2018, **26**(11), 4188–4200. ISSN 1566-2543, 1572-8919. Dostupné z: doi:10.1007/s10924-018-1291-7

## **Seznam příloh**

**Příloha P1:** Materiálový list PHBV PHI 002

**Příloha P2:** TGA mleté a nemleté kávové sedliny

**Příloha P3:** Výsledky měření DSC

**Příloha P4:** Výsledky měření hmotnosti

**Příloha P5:** Výsledky měření hustoty

**Příloha P6:** Výsledky objemového indexu Taber

**Příloha P7:** Výsledky měření z profilometru

# Příloha P1: Materiálový list PHBV PHI 002

## NaturePlast PHI 002

Polyhydroxyalkanoate

NaturePlast

**PROSPECTOR®**

www.ulprospector.com

### Technical Data

#### Product Description

PHAs are thermoplastic polyesters produced using annually renewable biomass like maize or different sugars obtained from agricultural activities. In time, ongoing developments in industrialisation will allow producing these polymers from waste material or by-products from various industries.

#### Properties

- 100% biobased
- Biodegradable in different environments and industrially compostable
- Rigid
- Opaque
- Food safe

#### Applications

##### Process:

- Primarily injection moulding
- Thermoforming

##### Markets:

- Horticulture / agriculture
- Rigid packaging: containers, pots, boxes
- Regular consumption goods
- Fishkeeping / fish farming

#### General

Material Status	• Commercial: Active		
Literature <sup>1</sup>	• <a href="#">Technical Datasheet (English)</a>		
Availability	• Europe	• North America	
Features	• Biodegradable	• Food Contact Acceptable	• Renewable Resource Content
	• Compostable	• Good Rigidity	
Uses	• Agricultural Applications	• Fishing Applications	• Rigid Packaging
	• Consumer Applications	• Lawn and Garden Equipment	
Appearance	• Opaque		
Processing Method	• Injection Molding		

Physical	Nominal Value Unit	Test Method
Density	1.25 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183
Melt Mass-Flow Rate (MFR) (190°C/2.16 kg)	15 to 30 g/10 min	ISO 1133
Mechanical	Nominal Value Unit	Test Method
Tensile Modulus	4200 MPa	ISO 527-1
Tensile Strain (Break)	4.0 %	ISO 527-2
Impact	Nominal Value Unit	Test Method
Charpy Unnotched Impact Strength	5.0 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179
Thermal	Nominal Value Unit	Test Method
Deflection Temperature Under Load 0.45 MPa, Unannealed	134 °C	ISO 75-2/B

#### Notes

<sup>1</sup> These links provide you with access to supplier literature. We work hard to keep them up to date; however you may find the most current literature from the supplier.

<sup>2</sup> Typical properties: these are not to be construed as specifications.

1 of 2

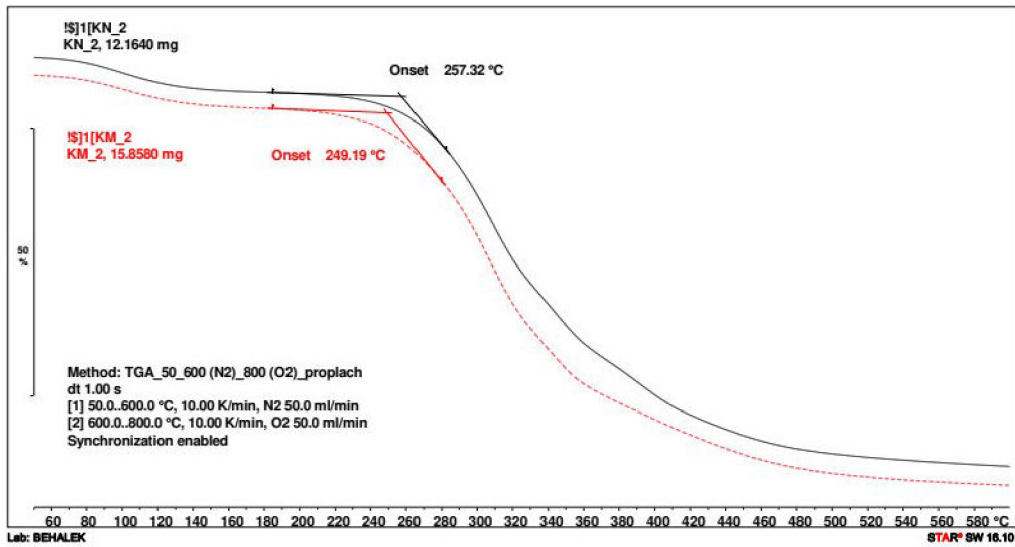


UL LLC ©2023. All rights reserved.  
UL Prospector | 800-786-4668 or 307-743-9227 | [www.ulprospector.com](http://www.ulprospector.com)

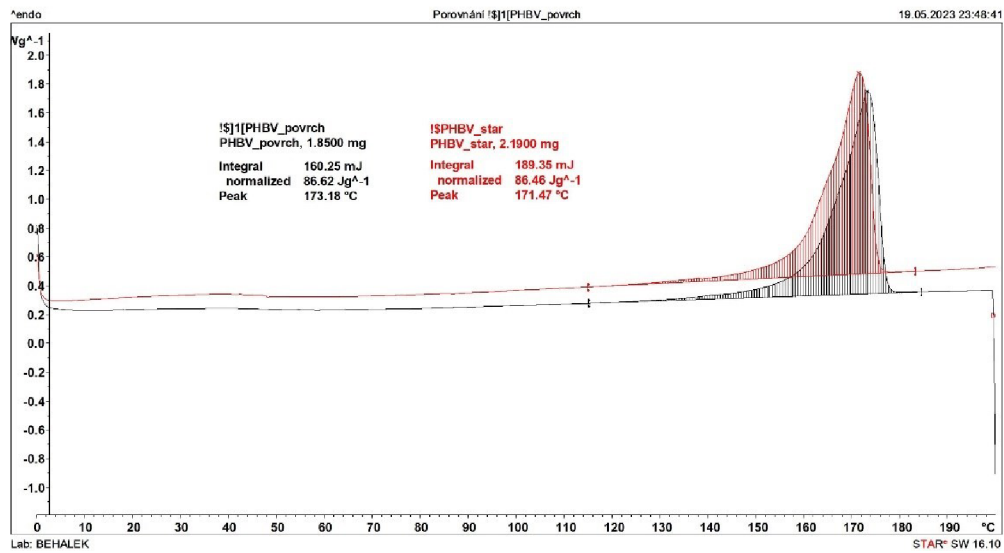
Form No. 105-120509-en  
Document Created: Thursday, March 16, 2023  
Added to Prospector: September 2008  
Last Updated: 01/15/2019

The information presented here was acquired by UL from the producer of the product or material or original information provider. However, UL assumes no responsibility or liability for the accuracy of the information contained on this website and strongly encourages that upon final product or material selection information be validated with the manufacturer. This website provides links to other websites owned by third parties. The content of such third party sites is not within our control, and we cannot and will not take responsibility for the information or content.

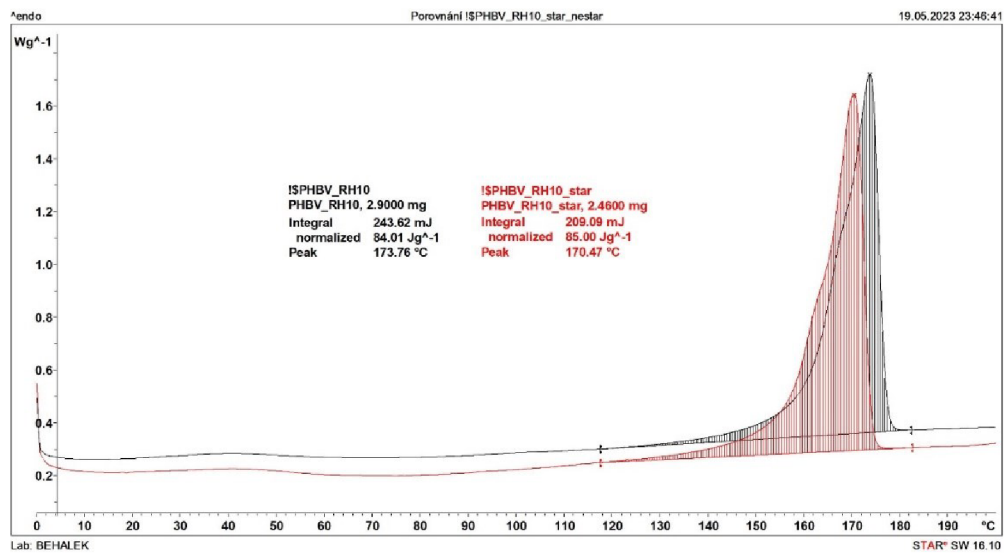
**Příloha P2: TGA mleté a nemleté kávové sedliny**



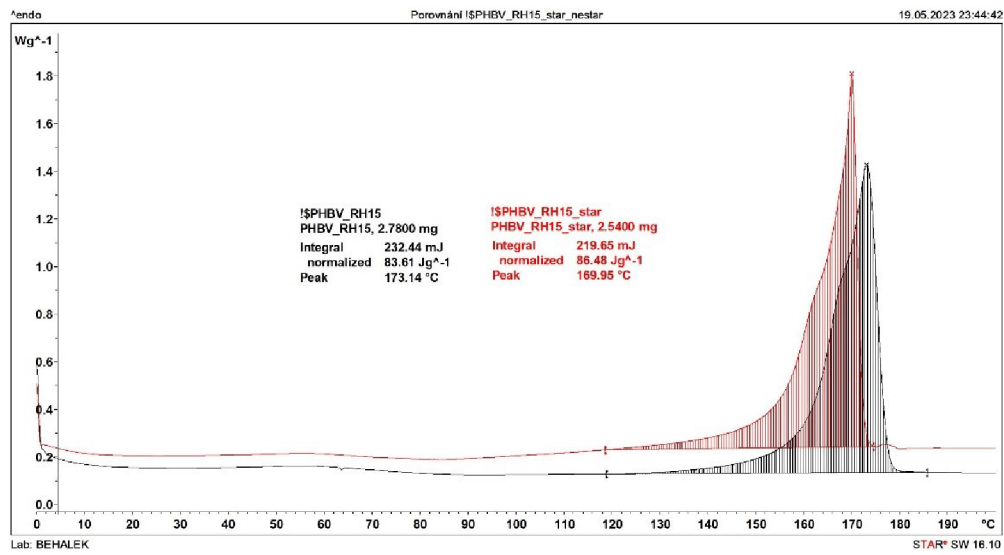
**Příloha P3.1 DSC křivka prvního ohřevu PHBV před a po klimatickém stárnutí**



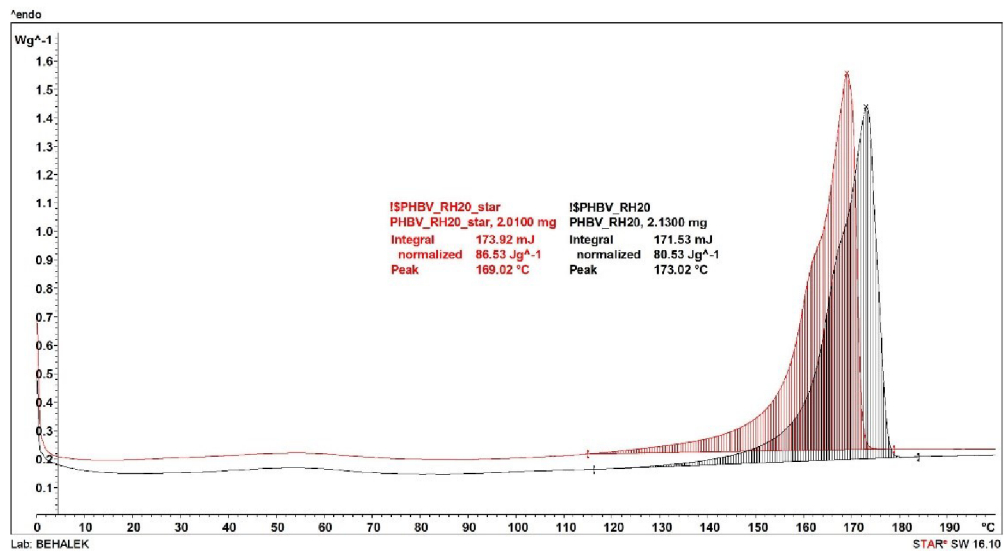
**Příloha P3.2 DSC křivka prvního ohřevu PHBV RH10 před a po klimatickém stárnutí**



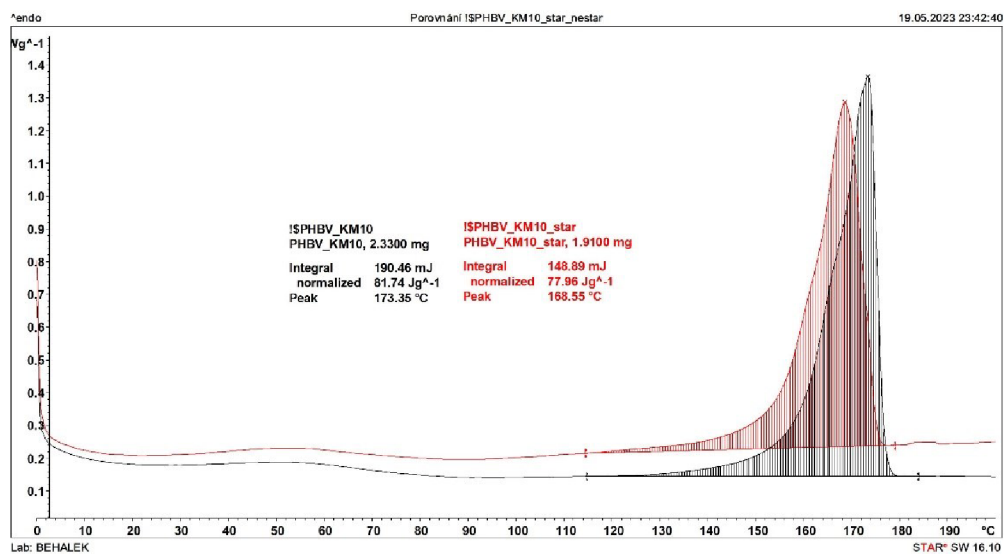
**Příloha P3.3 DSC křivka prvního ohřevu PHBV RH15 před a po klimatickém stárnutí**



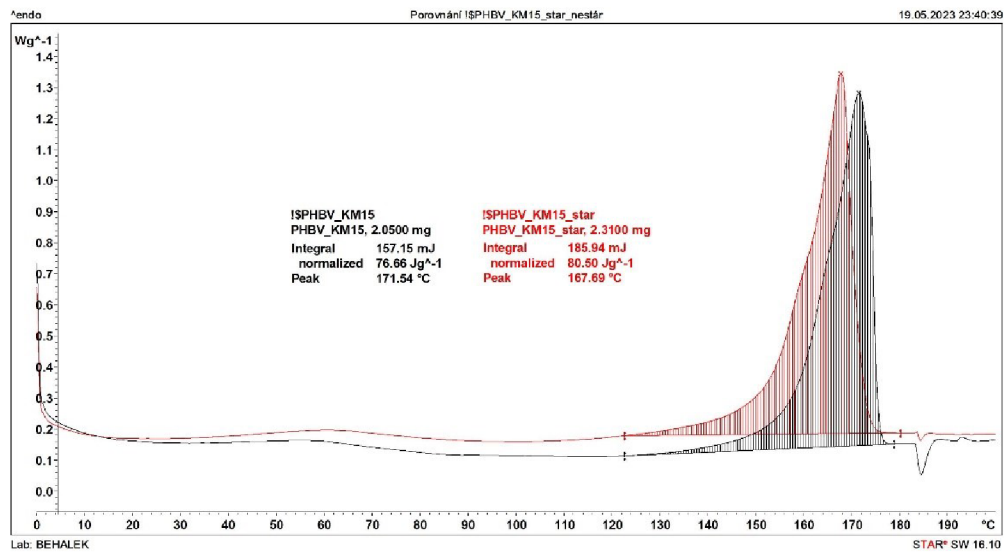
**Příloha P3.4 DSC křivka prvního ohřevu PHBV RH20 před a po klimatickém stárnutí**



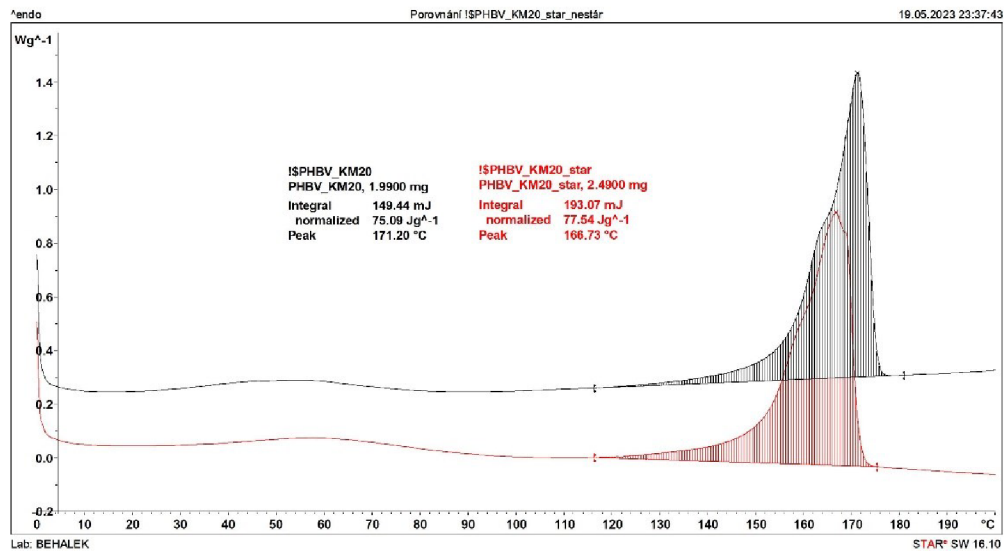
**Příloha P3.5 DSC křivka prvního ohřevu PHBV KM10 před a po klimatickém stárnutí**



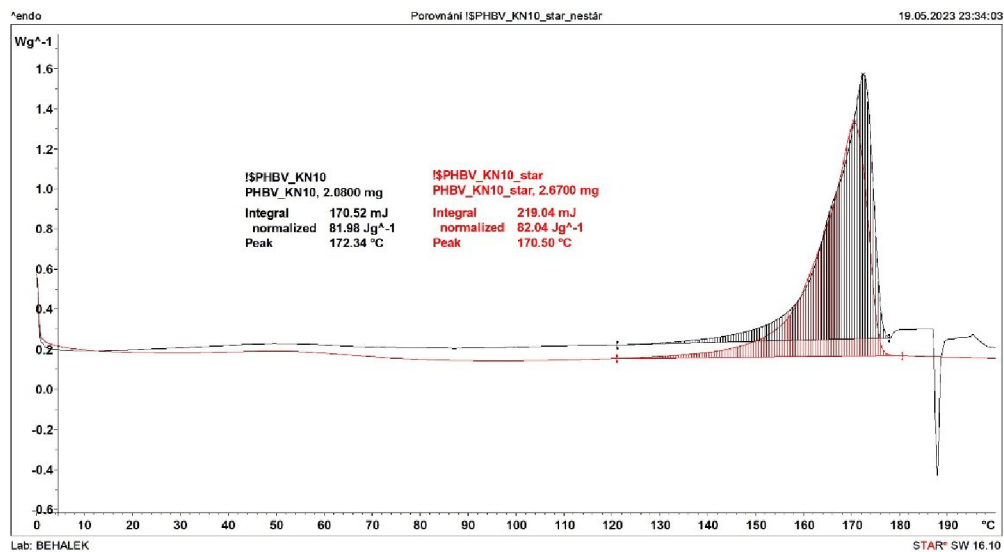
**Příloha P3.6 DSC křivka prvního ohřevu PHBV KM15 před a po klimatickém stárnutí**



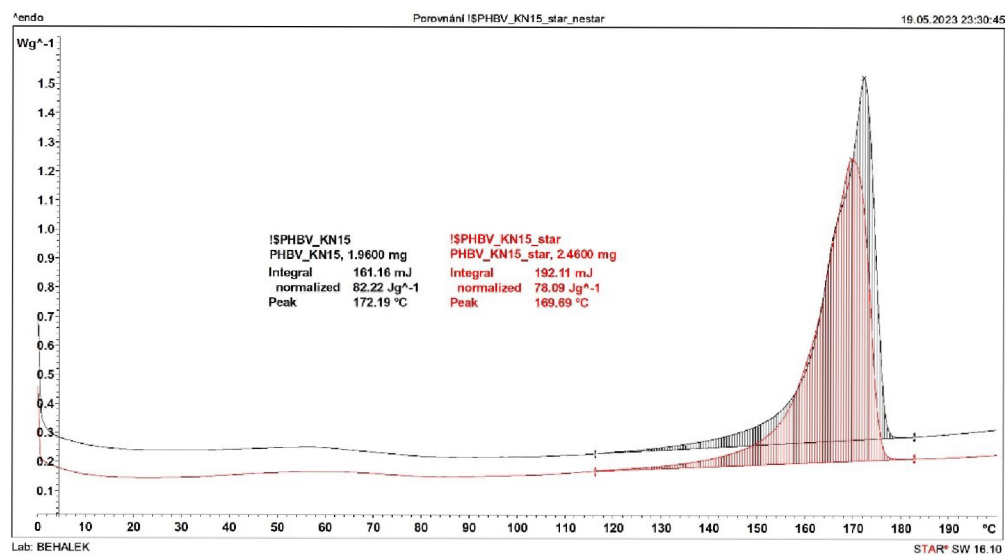
**Příloha P3.7 DSC křivka prvního ohřevu PHBV KM20 před a po klimatickém stárnutí**



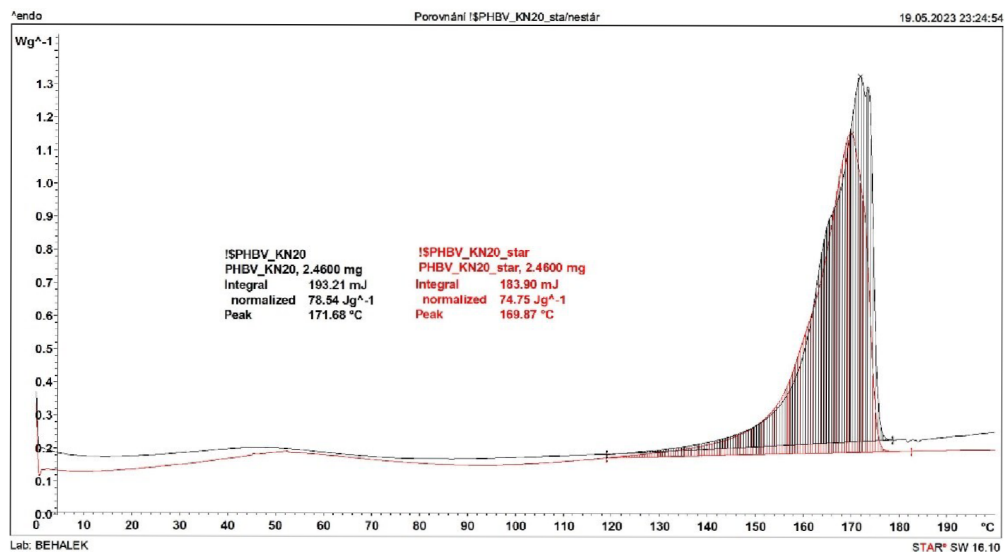
**Příloha P3.8 DSC křivka prvního ohřevu PHBV KN10 před a po klimatickém stárnutí**



*Příloha P3.9 DSC křivka prvního ohřevu PHBV KN15 před a po klimatickém stárnutí*



*Příloha P3.10 DSC křivka prvního ohřevu PHBV KN20 před a po klimatickém stárnutí*



*Příloha P4.1 Výsledky měření hmotnosti před stárnutím*

Nestar.	A [g]	B [g]	C [g]	$\Delta A$ [g]	$\Delta B$ [g]	$\Delta C$ [g]	$\varnothing\Delta$ [g]	s [g]	Index $I_m$
PHBV	24,758	24,898	24,401	0,040	0,030	0,029	0,033	0,005	0,033
	24,718	24,868	24,372						
PHBV RH 10	24,768	24,852	25,034	0,034	0,039	0,038	0,037	0,002	0,037
	24,735	24,813	24,996						
PHBV RH 15	24,865	25,028	25,290	0,042	0,045	0,045	0,044	0,002	0,044
	24,823	24,983	25,245						
PHBV RH 20	25,066	25,185	26,103	0,041	0,047	0,043	0,043	0,002	0,043
	25,025	25,138	26,060						
PHBV KM10	24,884	25,171	24,625	0,038	0,045	0,038	0,040	0,003	0,040
	24,847	25,127	24,587						
PHBV KM 15	24,829	25,084	24,765	0,047	0,049	0,049	0,049	0,001	0,049
	24,782	25,035	24,716						
PHBV KM 20	24,866	24,904	25,321	0,063	0,062	0,062	0,062	0,001	0,062
	24,803	24,843	25,258						
PHBV KN 10	24,454	24,691	24,737	0,040	0,036	0,040	0,039	0,002	0,039
	24,415	24,655	24,697						
PHBV KN 15	24,694	24,710	24,496	0,039	0,042	0,043	0,042	0,002	0,042
	24,655	24,668	24,452						
PHBV KN 20	24,732	24,810	24,981	0,045	0,047	0,050	0,047	0,002	0,047
	24,687	24,763	24,932						

*Příloha P4.2 Výsledky měření hmotnosti po stárnutí*

Star.	A [g]	B [g]	C [g]	$\Delta A$ [g]	$\Delta B$ [g]	$\Delta C$ [g]	$\varnothing\Delta$ [g]	s	Index $I_m$
PHBV	24,734	24,250	24,447	0,031	0,022	0,027	0,027	0,004	0,027
	24,703	24,228	24,420						
PHBV RH 10	25,115	24,446	24,964	0,036	0,035	0,080	0,050	0,021	0,050
	25,079	24,411	24,884						
PHBV RH 15	25,367	24,581	25,041	0,050	0,051	0,049	0,050	0,001	0,050
	25,317	24,530	24,992						
PHBV RH 20	25,495	24,880	25,234	0,009	0,034	0,040	0,028	0,013	0,028
	25,486	24,846	25,194						
PHBV KM 10	25,015	24,705	24,542	0,015	0,039	0,042	0,032	0,012	0,032
	25,000	24,666	24,500						
PHBV KM 15	25,299	24,425	24,754	0,042	0,042	0,046	0,043	0,002	0,043
	25,257	24,383	24,708						
PHBV KM 20	25,295	24,535	24,864	0,049	0,054	0,056	0,053	0,003	0,053
	25,246	24,481	24,808						
PHBV KN 10	24,921	24,336	24,438	0,029	0,034	0,033	0,032	0,002	0,032
	24,892	24,302	24,405						
PHBV KN 15	24,960	24,365	24,518	0,039	0,041	0,041	0,040	0,001	0,040
	24,921	24,324	24,477						
PHBV KN 20	25,201	24,355	24,682	0,034	0,042	0,046	0,041	0,005	0,041
	25,167	24,313	24,636						



*Příloha P5 Výsledky měření hustoty*

<b>Materiál</b>	<b>Hodnota</b>	<b>Měření 1</b>	<b>Měření 2</b>	<b>Měření 3</b>	<b>Měření 4</b>	<b>Průměr</b>
<b>PHBV</b>	m <sub>vz</sub> [g]	5,68	6,33	6,71	5,95	-
	m <sub>ik</sub> [g]	2,1	2,33	2,47	2,19	-
	ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	<b>1,25</b>	<b>1,25</b>	<b>1,25</b>	<b>1,25</b>	<b>1,25</b>
<b>PHBV RH10</b>	m <sub>vz</sub>	5,84	6,12	6,48	5,78	-
	m <sub>ik</sub>	2,2	2,3	2,43	2,18	-
	ro	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>
<b>PHBV RH15</b>	m <sub>vz</sub>	6,44	6,34	6,14	5,58	-
	m <sub>ik</sub>	2,44	2,41	2,33	2,11	-
	ro	<b>1,27</b>	<b>1,28</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>
<b>PHBV RH20</b>	m <sub>vz</sub>	6,35	5,91	6,14	6,23	-
	m <sub>ik</sub>	2,43	2,26	2,35	2,39	-
	ro	<b>1,28</b>	<b>1,28</b>	<b>1,28</b>	<b>1,28</b>	<b>1,28</b>
<b>PHBV KM10</b>	m <sub>vz</sub>	6,02	6,11	6,11	5,93	-
	m <sub>ik</sub>	2,24	2,27	2,27	2,21	-
	ro	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>
<b>PHBV KM15</b>	m <sub>vz</sub>	6,18	6,02	5,85	6,49	-
	m <sub>ik</sub>	2,3	2,25	2,19	2,42	-
	ro	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>
<b>PHBV KM20</b>	m <sub>vz</sub>	6,2	6,07	6,11	6,07	-
	m <sub>ik</sub>	2,33	2,28	2,29	2,28	-
	ro	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>	<b>1,27</b>
<b>PHBV KN10</b>	m <sub>vz</sub>	6,17	6,12	6	5,93	-
	m <sub>ik</sub>	2,27	2,26	2,22	2,2	-
	ro	<b>1,25</b>	<b>1,25</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,25</b>
<b>PHBV KN15</b>	m <sub>vz</sub>	6,07	6	6,49	5,8	-
	m <sub>ik</sub>	2,25	2,23	2,41	2,16	-
	ro	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>
<b>PHBV KN20</b>	m <sub>vz</sub>	6,02	6,1	6,12	6,07	-
	m <sub>ik</sub>	2,25	2,28	2,29	2,26	-
	ro	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>	<b>1,26</b>

*Příloha P6 Výsledky objemového indexu Taber (I<sub>V</sub>)*

Materiál	Nestárnuté [mm <sup>3</sup> ]					Stárnuté [mm <sup>3</sup> ]				
	A	B	C	Průměr	s	A	B	C	Průměr	s
<b>PHBV</b>	31,85	24,03	22,83	26,24	4,00	24,75	17,56	21,56	21,29	2,94
<b>PHBV RH 10</b>	26,50	30,52	29,97	29,00	1,78	28,39	27,60	63,09	39,70	16,55
<b>PHBV RH 15</b>	32,89	35,56	35,63	34,69	1,28	39,24	40,03	38,46	39,24	0,64
<b>PHBV RH 20</b>	31,91	36,36	33,24	33,83	1,86	7,02	26,53	31,21	21,59	10,47
<b>PHBV KM 10</b>	29,77	35,65	30,33	31,92	2,65	11,91	30,97	33,35	25,41	9,59
<b>PHBV KM 15</b>	37,48	38,98	38,90	38,45	0,69	33,28	33,28	36,45	34,33	1,49
<b>PHBV KM 20</b>	49,90	48,79	49,27	49,32	0,45	38,69	42,64	44,22	41,85	2,32
<b>PHBV KN 10</b>	31,48	28,69	32,12	30,77	1,49	23,11	27,10	26,30	25,50	1,72
<b>PHBV KN 15</b>	31,07	33,53	34,40	33,00	1,41	30,99	32,58	32,58	32,05	0,75
<b>PHBV KN 20</b>	35,72	37,07	39,21	37,33	1,43	26,93	33,27	36,43	32,21	3,95

*Příloha P7.1 Výsledky profilometrického měření před stárnutím*

Měření/materiál	PHBV		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A		
1	17	12	10,7
2	17,5	12,1	10,8
3	16,6	11,1	10,8
4	22,9	14,5	11
Průměr	18,5	12,4	10,8
s	2,6	1,3	0,1
Oblast	B		
1	14,4	7,2	11
2	17,6	10	11,1
3	14,9	8,5	11
4	18,7	12,2	11,3
Průměr	16,4	9,5	11,1
s	1,8	1,9	0,1
Oblast	C		
1	7	--	--
2	18,8	10,5	10,8
3	12,1	3,9	11
4	16,6	10,5	11,5
Průměr	13,6	8,3	11,1
s	4,5	3,1	0,3
celk. průměr	16,2	10,1	11,0
celk. sm. Odch.	3,8	2,7	0,2

*Příloha P7.2 Výsledky profilometrického měření před stárnutím*

Měření/materiál	PHBV KM10			PHBV KM15			PHBV KM20		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A			A			A		
1	16,2	11,8	10,5	20	13,1	11,5	22	10,9	11,3
2	20,7	12	11,2	22,6	14,4	12	28,4	12,2	11,6
3	14,1	7,2	11,3	16,6	10	11,3	21,1	11,1	11,7
4	19,2	10,7	11,4	18,9	12,5	11,5	20,7	11,7	11,9
Průměr	17,6	10,4	11,1	19,5	12,5	11,6	23,1	11,5	11,6
s	2,6	1,9	0,4	2,2	1,6	0,3	3,1	0,5	0,2
Oblast	B			B			B		
1	13,9	2,2	13,4	16,9	--	--	21,7	10,2	11,5
2	21,2	13,5	11,7	20,2	11,5	11,9	21,9	11,8	11,8
3	19	7,4	11,3	33,2	23,3	11,9	22,8	12,3	11,9
4	20,5	12,2	11,8	18	10,5	11,5	24,2	14	11,8
Průměr	18,7	8,8	12,1	22,1	15,1	11,8	22,7	12,1	11,8
s	2,9	4,4	0,8	6,5	5,8	0,2	1,0	1,4	0,2
Oblast	C			C			C		
1	16,5	3,8	11,4	17,1	7,6	11,8	26,4	10,9	12
2	14,4	8,5	12,2	19,8	12,5	11,5	28,7	14,7	11,7
3	15,5	5,3	11,6	15,1	4,5	11,2	22,1	9,3	11,9
4	22,2	11,5	11,2	24,2	15,1	12	27,1	15,4	11,9
Průměr	17,2	7,3	11,6	19,1	9,9	11,6	26,1	12,6	11,9
s	3,0	3,0	0,4	3,4	4,1	0,3	2,4	2,6	0,1
celk. průměr	17,8	8,8	11,6	20,2	12,5	11,7	23,9	12,0	11,8
celk. sm. Odch.	2,9	3,5	0,7	4,6	4,5	0,3	2,8	1,8	0,2

*Příloha P7.3 Výsledky profilometrického měření před stárnutím*

Měření/materiál	PHBV KN10			PHBV KN15			PHBV KN20		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A			A			A		
1	13,5	3,8	11,5	16,5	7	10,8	9,2	--	11,2
2	22,4	13,5	11,8	18,5	9,1	11,1	17,8	7,6	11,5
3	16,4	11,3	11,9	14,7	9,5	11,4	19,8	7,7	11,5
4	19,5	11,2	11,7	15,5	11,3	11,3	9,8	0,2	11,7
Průměr	18,0	10,0	11,7	16,3	9,2	11,2	14,2	5,2	11,5
s	3,3	3,7	0,1	1,4	1,5	0,2	4,7	3,5	0,2
Oblast	B			B			B		
1	15,3	8,1	12,4	11,9	0,5	11,3	14,6	4	11,3
2	19,1	10,1	11,8	21,1	10,7	11,6	15,6	6,9	11,6
3	17,2	9,1	11,6	27	16	11,6	15,4	--	11,7
4	16,4	8,8	11,6	20,9	11,7	11,1	20,9	11,6	11,8
Průměr	17,0	9,0	11,9	20,2	9,7	11,4	16,6	7,5	11,6
s	1,4	0,7	0,3	5,4	5,7	0,2	2,5	3,1	0,2
Oblast	C			C			C		
1	15,4	7,8	11,7	22,4	10,4	11,6	21	10	11,4
2	17,8	8,6	11,9	20,8	7,4	11,5	27,1	15	12,1
3	13,5	2,6	12	15,7	1,2	11,4	16	6,5	11,4
4	18,3	9,7	11,6	25,8	15,2	11,3	21,9	10,7	11,6
Průměr	16,3	7,2	11,8	21,2	8,6	11,5	21,5	10,6	11,6
s	1,9	2,7	0,2	3,6	5,1	0,1	3,9	3,0	0,3
celk. průměr	17,1	8,7	11,8	19,2	9,2	11,3	17,4	7,7	11,6
celk. sm. Odch.	2,5	2,9	0,2	4,4	4,5	0,2	4,9	3,9	0,2

*Příloha P7.4 Výsledky profilometrického měření před stárnutím*

Měření/materiál	PHBV RH10			PHBV RH15			PHBV RH20		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A			A			A		
1	20,7	11,5	11,7	15,7	8,1	11,3	17,4	7,5	11,8
2	20,3	10,8	11,8	20,5	10,3	11,5	19,1	11,6	11,9
3	16,9	7,9	11,8	16,5	9,1	11,3	16,6	8,3	12
4	19,3	12,9	11,4	20	16,7	11	25,5	16	11,7
Průměr	19,3	10,8	11,7	18,2	11,1	11,3	19,7	10,9	11,9
s	1,5	1,8	0,2	2,1	3,4	0,2	3,5	3,3	0,1
Oblast	B			B			B		
1	12,9	5,1	11,1	13,9	4,7	11,3	17,5	7,3	11,6
2	17,8	11	11,1	16	7,2	11	20	12,4	11,7
3	18,2	11,9	11,1	21,4	14	11,4	22,9	15,3	11,7
4	21,1	15,2	11,5	19,3	11,8	11,4	23,4	12,4	11,3
Průměr	17,5	10,8	11,2	17,7	9,4	11,3	21,0	11,9	11,6
s	2,9	3,6	0,2	2,9	3,7	0,2	2,4	2,9	0,2
Oblast	C			C			C		
1	11,2	3,4	11,6	10,8	3,8	11,1	14,3	5,6	11,3
2	24	13,3	11,4	28,6	11,1	10,7	21,7	13,5	11,6
3	13	3	11,1	10,4	0,6	11,1	8,9	4,1	11
4	20,4	13,4	11,6	24,8	14,5	12,5	17,9	12,7	11,7
Průměr	17,2	8,3	11,4	18,7	7,5	11,4	15,7	9,0	11,4
s	5,2	5,1	0,2	8,2	5,6	0,7	4,7	4,2	0,3
celk. průměr	18,0	10,0	11,4	18,2	9,3	11,3	18,8	10,6	11,6
celk. sm. Odch.	3,7	3,9	0,3	5,2	4,5	0,4	4,3	3,7	0,3

*Příloha P7.5 Výsledky profilometrického měření po stárnutí*

Měření/materiál	PHBV		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A		
1	12,9	7,7	12,1
2	15,8	9,8	12,5
3	11,2	4,9	11,7
4	14,9	7,6	11,7
Průměr	13,7	7,5	12,0
s	1,8	1,7	0,3
Oblast	B		
1	16,5	9,2	12,3
2	13,3	7,1	11,8
3	8,6	1,3	11,7
4	16	8,7	12,3
Průměr	13,6	6,6	12,0
s	3,1	3,1	0,3
Oblast	C		
1	13,1	6,2	11,7
2	15,2	5,8	11,7
3	17,7	9,3	11,9
4	20,2	12,2	12,4
Průměr	16,6	8,4	11,9
s	2,7	2,6	0,3
celk. průměr	14,6	7,5	12,0
celk. sm. Odch.	2,9	2,7	0,3

*Příloha P7.6 Výsledky profilometrického měření po stárnutí*

Měření/materiál	PHBV KM10			PHBV KM15			PHBV KM20		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A			A			A		
1	17	9,6	12,2	20,3	12,2	11,8	24	14,6	12,4
2	20,4	13,4	12,7	23,8	11,7	12,2	22,6	11,8	12,7
3	11,1	5,4	11,6	24,7	15,4	13,3	9,6	1,7	11,5
4	22	10,1	12,1	22,8	9,7	11,7	27,9	11,5	12,2
Průměr	17,6	9,6	12,2	22,9	12,3	12,3	21,0	9,9	12,2
s	4,2	2,8	0,4	1,6	2,0	0,6	6,9	4,9	0,4
Oblast	B			B			B		
1	25,4	15,1	11,8	41,3	24	12,6	27	14,9	12,5
2	16,6	8,4	11,6	21,3	9,3	11,6	20,3	12	13
3	9,4	1,3	11,1	12,9	3,7	3,9	17	8,7	12
4	17,5	7,3	11,6	24,2	10,9	11,8	23,7	13,5	12,7
Průměr	17,2	8,0	11,5	24,9	12,0	10,0	22,0	12,3	12,6
s	5,7	4,9	0,3	10,3	7,4	3,5	3,7	2,3	0,4
Oblast	C			C			C		
1	18,4	8,6	11,8	21,5	10,3	11,8	26,9	16,5	12,7
2	21,4	12,1	12,2	24,6	13,2	12,5	21	12,7	12,3
3	12,2	4,6	11,4	18,5	10	12,1	19,1	11,6	12,5
4	20,6	10,4	11,7	27	12,8	12	29,4	11,8	12,2
Průměr	18,2	8,9	11,8	22,9	11,6	12,1	24,1	13,2	12,4
s	3,6	2,8	0,3	3,2	1,4	0,3	4,2	2,0	0,2
celk. průměr	17,7	8,9	11,8	23,6	11,9	11,4	22,4	11,8	12,4
celk. sm. Odch.	4,6	3,7	0,4	6,4	4,5	2,3	5,3	3,6	0,4



*Příloha P7.7 Výsledky profilometrického měření po stárnutí*

Měření/materiál	PHBV KN10			PHBV KN15			PHBV KN20		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A			A			A		
1	17,5	10,4	12	17,1	10,2	12,7	15,4	8,1	12,1
2	13,2	7,8	12	16,1	7,9	11,9	11,4	2,6	12
3	18,6	8,4	11,4	15,4	8,7	12	15	6,3	11,9
4	14,6	8	11,7	19,5	9,9	11,6	14,5	6	11,4
Průměr	16,0	8,7	11,8	17,0	9,2	12,1	14,1	5,8	11,9
s	2,2	1,0	0,2	1,6	0,9	0,4	1,6	2,0	0,3
Oblast	B			B			B		
1	24,9	13,3	12,3	23	13,2	11,8	18,8	8,1	12,1
2	15,8	6,5	11,6	15,9	8,5	11,8	21,2	9,3	12
3	14,4	5,5	11,8	11,3	0,4	11,8	17	6,1	12
4	20,3	8,2	11,7	20,8	10,7	12	16,6	8,5	11,8
Průměr	18,9	8,4	11,9	17,8	8,2	11,9	18,4	8,0	12,0
s	4,1	3,0	0,3	4,5	4,8	0,1	1,8	1,2	0,1
Oblast	C			C			C		
1	13,8	6,4	12,1	18,2	8,9	11,5	14,8	5,4	11,7
2	17,9	8,3	11,9	19,1	11,4	12	23,4	11,2	12,3
3	10,5	4,9	11,5	12,9	4,9	11,6	17,1	8,5	11,8
4	15	5,8	11,8	29,6	8	11,8	21,3	6,4	12,1
Průměr	14,3	6,4	11,8	20,0	8,3	11,7	19,2	7,9	12,0
s	2,7	1,2	0,2	6,1	2,3	0,2	3,4	2,2	0,2
celk. průměr	16,4	7,8	11,8	18,2	8,6	11,9	17,2	7,2	11,9
celk. sm. Odch.	3,6	2,2	0,2	4,6	3,2	0,3	3,3	2,1	0,2

*Příloha P7.8 Výsledky profilometrického měření po stárnutí*

Měření/materiál	PHBV RH10			PHBV RH15			PHBV RH20		
	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky	Max. hloubka	Prům. hloubka	Šířka drážky
Oblast	A			A			A		
1	18,3	11,1	12,2	22,7	14,2	12,1	13,4	6,5	11,9
2	18,8	10,1	12,2	20,5	11,9	12	19,9	10,6	12,3
3	18,2	10,2	12	18,6	10,4	12	19,8	11,6	11,8
4	19,6	10,4	12,1	26,3	14,2	12,2	13,3	7,3	11,7
Průměr	18,7	10,5	12,1	22,0	12,7	12,1	16,6	9,0	11,9
s	0,6	0,4	0,1	2,9	1,6	0,1	3,3	2,1	0,2
Oblast	B			B			B		
1	21,3	13,1	12,8	27,4	16	12	15,2	8,7	11,9
2	21,3	9,8	12	24,3	12,5	12,2	22,6	11,2	12,3
3	17,3	7,4	11,9	20,3	11,2	12,1	10,7	1,4	11,6
4	19,3	10	12	23,7	13,5	11,9	16,5	8,7	12
Průměr	19,8	10,1	12,2	23,9	13,3	12,1	16,3	7,5	12,0
s	1,7	2,0	0,4	2,5	1,8	0,1	4,3	3,7	0,3
Oblast	C			C			C		
1	17,7	5	11,9	22	11,1	11,6	12,7	5,7	11,9
2	20,8	12,2	12,2	25,2	14,3	11,9	17,3	9,4	12,3
3	17,4	7,3	12,1	23,4	9,7	11,9	15,5	4,6	11,7
4	19,2	10,8	11,7	28,3	15,2	11,8	19,1	10,7	11,6
Průměr	18,8	8,8	12,0	24,7	12,6	11,8	16,2	7,6	11,9
s	1,4	2,8	0,2	2,4	2,3	0,1	2,4	2,5	0,3
celk. průměr	19,1	9,8	12,1	23,6	12,9	12,0	16,3	8,0	11,9
celk. sm. Odch.	1,4	2,1	0,3	2,8	1,9	0,2	3,4	2,9	0,3