



# Abrazivní opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem

## Diplomová práce

*Studijní program:*

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

*Autor práce:*

**Bc. Alžběta Kramsová**

*Vedoucí práce:*

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

*Konzultanti práce:*

Ing. Jiří Habr, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Ing. Totka Bakalova, Ph.D.

Katedra materiálu





## Zadání diplomové práce

# Abrazivní opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem

*Jméno a příjmení:* **Bc. Alžběta Kramsová**  
*Osobní číslo:* S20000245  
*Studijní program:* N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů  
*Zadávací katedra:* Katedra strojírenské technologie  
*Akademický rok:* **2021/2022**

### Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Výběr vhodného bioplastu a přírodního plniva, kompaundace kompozitních struktur a vstřikování zkušebních vzorků.
3. Klimatické stárnutí kompozitních vzorků.
4. Abraze kompozitních struktur třecí metodou.
5. Mikroskopické vyhodnocení geometrie opotřebení a zhodnocení odolnosti kompozitních struktur proti abrazi před a po klimatickém stárnutí.
6. Diskuse dosažených výsledků a závěr.

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

obrázky, tabulky, grafy  
cca 50 stran textu  
tištěná/elektronická  
Čeština



### Seznam odborné literatury:

- [1] CHAND, Navin a Mohammed FAHIM. *Tribology of natural fiber polymer composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2008, 220 s. ISBN 9781845695057.
- [2] STACHOWIAK, Gwidon a Andrew W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. 4. vyd. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014, 884 s. ISBN 9780123970473.
- [3] ABDELBAR, Ahmed. *Wear of polymers and composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2015, 256 s. ISBN 9781782421771.
- [4] JAGADISH a Sumit BHOWMIK. *Manufacturing and processing of natural filler based polymer composites*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2021. ISBN 9783030653620.
- [5] SUCHÁNEK, Jan, KUKLÍK, Vladimír a Eva ZDRAVECKÁ. *Abrazivní opotřebení materiálů*. Praha: ČVUT v Praze, 2007, 162 s. ISBN 9788001036594.

Vedoucí práce:

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

Konzultanti práce:

Ing. Jiří Habr, Ph.D.  
Katedra strojírenské technologie  
Ing. Totka Bakalova, Ph.D.  
Katedra materiálu

Datum zadání práce:

30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan

L.S.

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

## Prohlášení

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

Jsem si vědoma 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 vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

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

Beru na vědomí, že má 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 vědoma následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

12. května 2022

Bc. Alžběta Kramsová

## **Abrazivní opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem**

### **Abrasive wear of bioplastics with natural waste filler**

#### **Anotace**

Diplomová práce se zabývá studiem a hodnocením abrazivního opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem před a po klimatickém stárnutí. V této práci jsou použity dva typy matrice: PLLA a PHBV, a dva typy odpadních přírodních plniv: rýžové slupky (mleté) a kávová sedlina (mletá/nemletá). V rámci diplomové práce je analyzován a hodnocen vliv odpadních přírodních plniv na výslednou míru abrazivního opotřebení před a po jejich klimatickém stárnutí. Abrazivní opotřebení je realizováno metodou „Pin-on-disc“ dle normy ASTM G99-17 a hodnoceno na základě geometrie opotřebované drážky a pomocí hmotnostního úbytku.

**Klíčová slova:** abrazivní opotřebení, bioplasty, odpadní přírodní plniva, PLLA, PHBV, kávová sedlina, rýžové slupky

#### **Annotation**

The Diploma thesis deals with the study and rating of an abrasive wear of bioplastics with natural waste filler before and after climate aging. Two types of matrices: PLLA and PHBV and two types of natural waste fillers: rice husks (ground) and spent coffee grounds (ground/unground) are used. In this thesis, the effect of natural waste fillers on the abrasive wear rate before and after their climatic aging is analysed and rated. The abrasive wear is realized by the "Pin-on-disc" method using the ASTM G99-17 standard and rated by the geometry of the worn groove and by weight loss.

**Keywords:** abrasive wear, bioplastics, natural waste filler, PLLA, PHBV, spent coffee ground, rice husk

---

## Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu své diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D za odborné vedení, cenné rady a úsilí, které mi během vypracování této práce věnoval. Dále bych ráda poděkovala Ing. Totce Bakalové, Ph.D za pomoc při realizaci tribologických testů a za cenné rady, které mi během měření předávala. Můj dík patří také Ing. Jiřímu Habrovi, Ph.D za pomoc při přípravě a výrobě zkušebních vzorků. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým rodičům, partnerovi a přátelům za podporu, kterou mi během celého studia projevovali.

---

## Obsah

Seznam zkratk a symbolů .....	8
1 Úvod .....	11
2 Teoretická část .....	12
2.1 Bioplasty .....	12
2.1.1 Kyselina polymléčná .....	16
2.1.2 Polyhydroxyalkanoáty .....	20
2.2 Přírodní plniva .....	25
2.3 Tribologické vlastnosti (bio)plastů .....	31
2.3.1 Opotřebení .....	35
2.3.2 Metody hodnocení abrazivního opotřebení .....	36
3 Experimentální část .....	38
3.1 Materiálová charakteristika biopolymerní matrice .....	38
3.2 Materiálová charakteristika plniva .....	39
3.3 Příprava kompozitů a výroba zkušebních vzorků .....	45
3.3.1 Kompaundace materiálu .....	45
3.3.2 Vstřikování kompozitních desek .....	47
3.4 Klimatické stárnutí zkušebních vzorků .....	49
3.5 Diferenční snímací kalorimetrie .....	50
3.6 Tvrdost zkušebních vzorků .....	55
3.7 Drsnost povrchu zkušebních vzorků .....	57
3.8 Abrazivní opotřebení zkušebních vzorků .....	59
4 Vyhodnocení a diskuze výsledků .....	68
4.1 Vyhodnocení morfologické struktury kompozitních systémů .....	68
4.2 Vyhodnocení hodnot tvrdosti zkušebních vzorků .....	71
4.3 Vyhodnocení drsnosti povrchu zkušebních vzorků .....	72
4.4 Vyhodnocení třecích vlastností zkušebních vzorků .....	75
4.5 Vyhodnocení abrazivního opotřebení zkušebních vzorků .....	78
5 Závěr .....	85
Literatura .....	87
Seznam příloh .....	95

## Seznam zkratek a symbolů

$E_f$	Modul pružnosti v ohybu	[GPa]
$E_t$	Modul pružnosti v tahu	[GPa]
$F_N$	Normálová síla	[N]
$F_T$	Třecí síla	[N]
$M_w$	Hmotnostně průměrná molární hmotnost	[g·mol <sup>-1</sup> ]
$S_a$	Plošná průměrná drsnost povrchu	[μm]
Shore D	Tvrdost Shore D	[-]
$S_z$	Výška nerovností profilu povrchu	[μm]
$T_d$	Teplota degradace	[°C]
$T_g$	Teplota skelného přechodu	[°C]
$T_{p,m}$	Teplota tání	[°C]
$T_{p,pc}$	Teplota rekystalizace před roztavením	[°C]
$T_{p,sc}$	Teplota sekundární (dodatečné) krystalizace	[°C]
$X_C$	Hmotnostní krystalický podíl (stupeň krystalinity)	[%]
$\Delta H_m$	Změna měrné entalpie tání	[J·g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{m100}$	Změna měrné entalpie tání 100 % krystalického polymeru	[J·g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{pc}$	Změna měrné entalpie rekystalizace před roztavením	[J·g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{sc}$	Změna měrné entalpie sekundární (dodatečné) krystalizace	[J·g <sup>-1</sup> ]
$b$	Šířka opotřebovaného profilu	[μm]
$h_{MAX}$	Maximální hloubka opotřebovaného profilu	[μm]
$r$	Poloměr dráhy opotřebení	[mm]
$t$	Čas	[s]



---

w	Podíl aditiv ve vzorku	[-]
$\Delta m$	Hmotnostní úbytek materiálu	[g]
$\varepsilon_{tb}$	Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení	[%]
$\mu$	Koeficient smykového tření	[-]
$\mu_D$	Dynamický koeficient smykového tření	[-]
$\mu_S$	Statický koeficient smykového tření	[-]
$\rho$	Hustota	[g·cm <sup>-3</sup> ]
$\sigma_m$	Napětí na mezi pevnosti	[MPa]
CH <sub>2</sub>	Methylen	
CH <sub>3</sub>	Methyl	
CHO	Cyklické sloučeniny	
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý	
OH	Hydroxylový radikál	
Si-CH <sub>2</sub>	Silanol	
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý	
Si-OH	Siloxan (silikon)	
Si-O	Asymetrická vazba křemíku a kyslíku	
Si-O-Si-OH	Siloxan (silikon)	
Si-O-Si	Symetrická vazba křemíku a kyslíku	
SnCl <sub>2</sub>	Chlorid cínatý	
Sn((Oct) <sub>2</sub> )	2-ethylhexanoát cínatý	

---



---

PA	Polyamid
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
PEF	Polyethylenfuranoát
PET	Polyethylentereftalát
PBS	Polybutylensukcinát
PCL	Polykaprolakton
PTT	Polytrimethylentereftalát
PBAT	Polybutylenadipát-tereftalát
PEEK	Polyetheretherketon
PHA	Polyhydroxyalkanoát
PHB	Polyhydroxybutyrát
PHV	Polyhydroxyvalerát
PHBV	Polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerát
PLA	Kyselina polymléčná (polylaktidová)
PLLA	Kyselina poly(L–mléčná)
PDLA	Kyselina poly(D–mléčná)
PDLLA	Kyselina poly(D,L–mléčná)
DSC	Diferenční snímací kalorimetrie
FTIR	Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
KSm	Kávová sedlina mletá
KSn	Kávová sedlina nemletá
RS	Rýžové slupky (mleté)

---

# 1 Úvod

Dnešní společnost, a spolu s ní celý svět, se v současné době nejvíce zabývá otázkou ekologie, plynutí a využitelnosti odpadních surovin. Z těchto důvodů jsou biopolymery v poslední době velmi často skloňované slovo. Samotné polymerní materiály jsou známy již od 15. století, ale k výraznému rozvoji došlo až ve 20. století. [1] Od roku 1950 začala strmě stoupat produkce a výroba plastů, které se díky tomu staly nedílnou součástí našeho každodenního života. [2] Plasty jsou v současnosti využívány ve všech průmyslových odvětvích (obalovém průmyslu, textilním průmyslu, automobilovém průmyslu, lékařství atd.), kde je až 99 % [2] plastů vyrobeno z fosilních paliv, převážně ropy. Plasty jsou materiály, které jsou schopny v životním prostředí přetrvat mnoho let a zanechat za sebou velmi značnou uhlíkovou stopu, která má negativní dopad na klima a celkově na životní prostředí. Z těchto důvodů se polymerní průmysl a s ním i technický průmysl začíná více zabývat recyklovatelností plastů, a hlavně náhradou syntetických plastů biologicky rozložitelnými a kompostovatelnými plasty (bioplasty), které jsou za účelem rozšíření své aplikovatelnosti používány ve formě kompozitních struktur s přírodními plnivými.

V souladu s uvedenou problematikou využití bioplastů se tato diplomová práce zabývá studiem a hodnocením tribologických vlastností kompozitních struktur na bázi kyseliny polymléčné (PLLA) a polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerátu (PHBV) s přírodním odpadním plnivem v podobě mleté (KSm) a nemleté (KSn) kávové sedliny a mletých rýžových slupek (RS) před a po klimatickém stárnutí. Výběr bioplastu a přírodního plniva navazuje na předchozí studie realizované na katedře strojírenské technologie [3–6] a získané výsledky z experimentálního výzkumu tak doplní poznatky získané z předchozích studií. Bioplasty PLLA i PHBV jsou díky svým fyzikálním vlastnostem a dostupností vhodnou alternativou k syntetickým plastům a spolu s odpadním přírodním plnivem a jeho nízkou pořizovací cenou tvoří široké možnosti využití v různých průmyslových aplikacích. Cílem této diplomové práce je zhodnocení abrazivního opotřebení kompozitních struktur před a po klimatickém stárnutí a charakteristika vlivu použitých typů matic a plniv na výslednou míru opotřebení. Abrazivní opotřebení bude realizováno ve spolupráci s katedrou materiálů na tribometru TRB<sup>3</sup> dle metody „Pin-on-disc“ odpovídající standardu ASTM G99-17. Míra opotřebení bude hodnocena hmotnostním úbytkem materiálu a mikroskopicky pomocí konfokálního mikroskopu na základě geometrie opotřebovaného profilu.

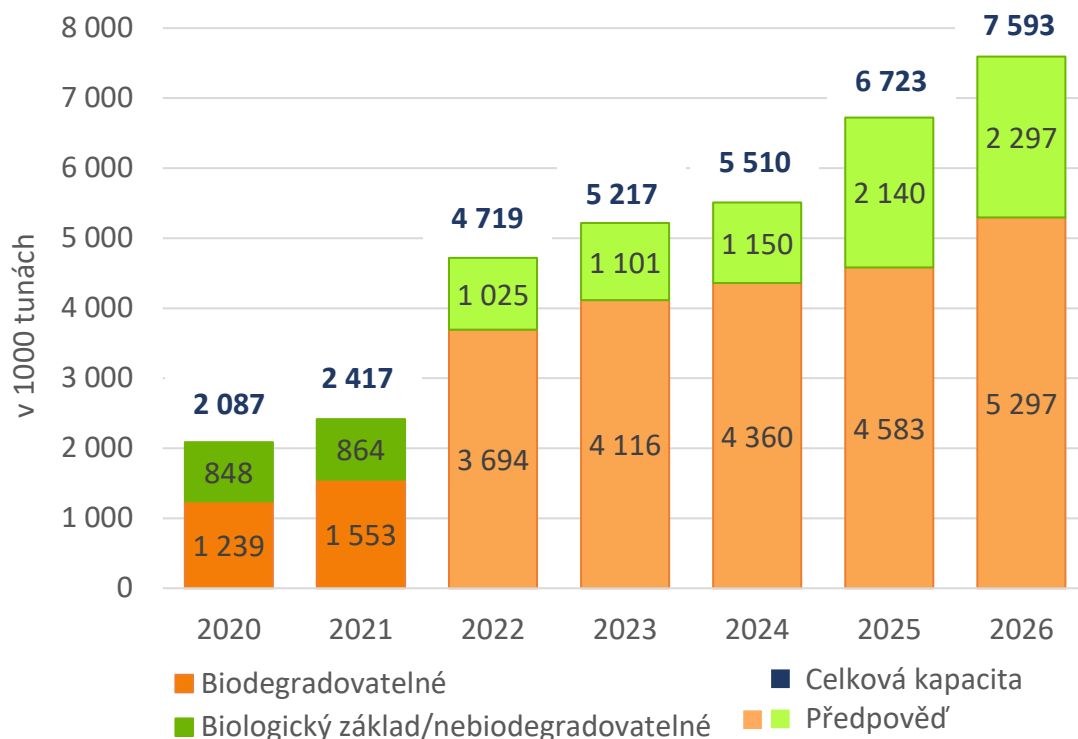
## 2 Teoretická část

V souladu s řešenou problematikou abrazivního opotřebení bioplastů s přírodním plnivem se teoretická část diplomové práce zabývá základní charakteristikou bioplastů, typy přírodních plniv používaných při přípravě biokompozitů a abrazivním opotřebením polymerů, resp. jejich tribologickými vlastnostmi.

### 2.1 Bioplasty

Bioplasty jsou v současnosti v oblasti obalového průmyslu nepostradatelnými materiály. Díky dlouholetému vývoji a inovacím má téměř každý konvenční polymer svou „bio-alternativu“. Biopolymery jsou zajímavé především svou udržitelností a biologickou degradací. Oba tyto aspekty mají pozitivní vliv na životní prostředí, což je v posledních letech alfou a omegou celosvětového průmyslu. Dnešní společnost klade velký důraz na udržitelnost a recyklovatelnost, což biopolymery díky využití biomasy a nezávislosti na fosilních zdrojích splňují. [2, 7]

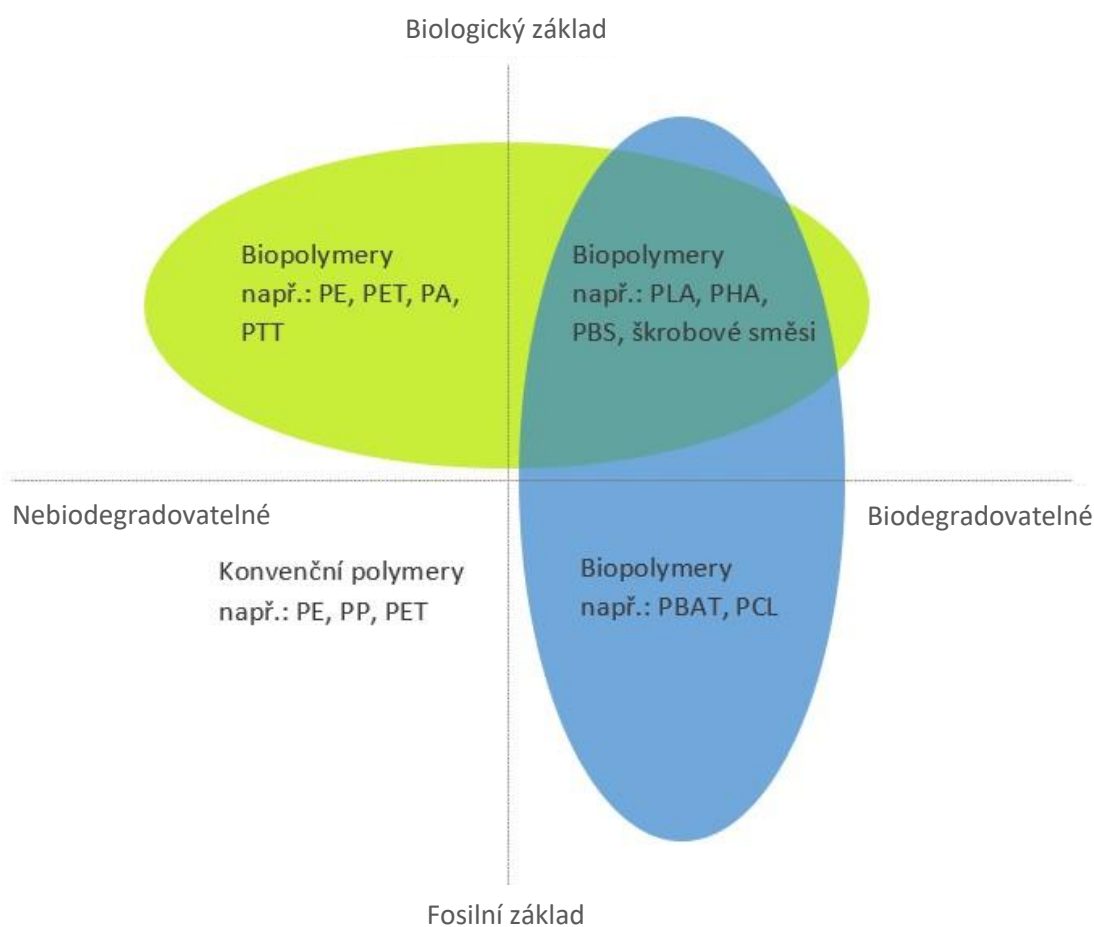
Současný svět se potýká s pandemií Covid-19, která s sebou přinesla vedle zdravotních, ekonomických a existenčních potíží, i zvýšenou spotřebu jednorázových plastových výrobků. Světová zdravotnická organizace (WHO) v prvních fázích potlačení šíření nákazy odhadla celosvětovou spotřebu lékařských masek na 86 milionů kusů, lékařských rukavic na 76 milionů kusů a zdravotních ochranných brýlí na 1,6 milionů kusů, což dohromady činí necelých 164 milionů kusů plastových produktů, které se po jednom použití stanou odpadem, a tedy zátěží pro životní prostředí. [2] Kromě lékařských pomůcek byla navýšena i spotřeba jednorázových obalů a plastových příborů, které se používaly především z důvodu sterility a hygieny. Tato nepříznivá situace byla motorem pro ještě větší rozvoj a využití biopolymerních materiálů s cílem omezit dopad plastových výrobků na životní prostředí. V současné době představují bioplasty stále pouze necelé 1 % z celosvětové produkce plastů, ale v následujících pěti letech se předpokládá nárůst světové produkce bioplastů o více jak 300 %. Na obr. 2.1 lze vidět tržní data European Bioplastics, která předpovídají nárůst světové produkce biopolymerů z přibližně 2,42 milionů tun v roce 2021 na 7,59 milionů tun v roce 2026. [7]



Obr. 2.1 Vývoj celosvětové produkce biopolymerů (2020–2026) [7]

Biopolymery neboli bioplasty jsou vysokomolekulární látky, které vznikají pomocí jednoduchých chemických reakcí (polyreakcí) monomerů, což jsou základní, opakující se strukturální jednotky v řetězci polymeru. Primární přínos a výhoda, kterou bioplasty oproti konvenčním syntetickým polymerům disponují, je jejich schopnost zlepšit dopad produktů na životní prostředí. Díky využití obnovitelných zdrojů pro výrobu bioplastů dochází ke snížení spotřeby fosilních paliv a tím i snížení produkce skleníkových plynů. Bioplasty také disponují schopností biologického a hydrolytického rozkladu, což umožňuje jejich kompostovatelnost, a tím dochází ke snížení celkového množství odpadního materiálu. Do současnosti převažovalo tvrzení, že výroba bioplastů probíhá na úkor produkce potravin. Je pravda, že dosud používaná biomasa k výrobě bioplastů byla získávána ze specializovaných plodin, které by za jiných okolností byly použity pro výrobu potravin. Avšak v dnešní době se již od této výrobní technologie ustupuje a pro výrobu bioplastů se využívají převážně vedlejší a odpadní materiály, jako např. melasa, která je získávána během zpracování cukrové třtiny. Tento trend využívání vedlejších a odpadních produktů pro výrobu bioplastů je nyní zkoumán a studován v několika projektech (např. COPROPLAST, URBIOFIN). [8, 9]

Bioplasty tvoří velkou skupinu polymerů, z nichž ne všechny disponují schopností biodegradace, která je způsobena přítomností kyslíku a dusíku v jejich struktuře. Bioplasty lze rozdělit tedy na biodegradovatelné a nebiodegradovatelné, zástupci obou těchto skupin mohou být buď na fosilním nebo biologickém základě, což je názorně ukázáno na obr. 2.2. Z obrázku je patrné, že schopnost biologického rozkladu nezávisí na surovinové bázi materiálu, ale je spíše spojena s jeho chemickou strukturou. Jinými slovy, biopolymery na biologickém základě mohou být biologicky nerozložitelné a biopolymery na fosilním základě mohou být biodegradovatelné. [10]

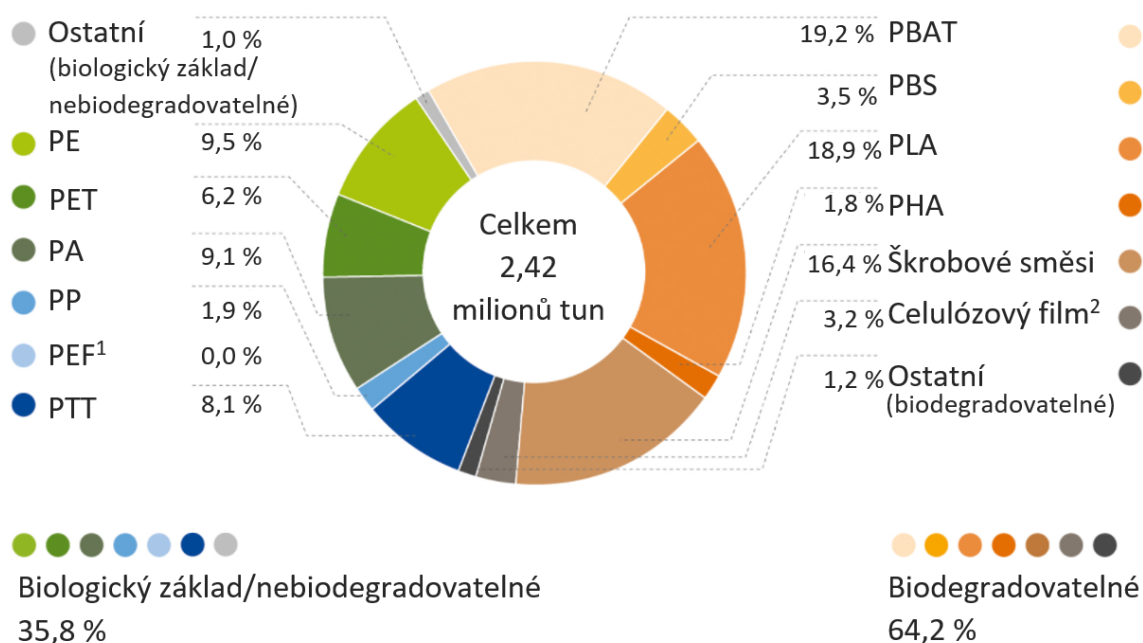


Obr. 2.2 Schématické rozdělení biopolymerů [10]

Konvenční syntetické polymery jsou vyráběné převážně z ropy (fosilní základ) a nejsou ani biologicky rozložitelné ani udržitelné. Do této skupiny polymerů patří běžně používané plasty jako je např. PE, PET, PP a další. Pro tyto polymery byly vytvořeny ekologicky vhodnější alternativy na biologickém základě: např. PE-bio, PA-bio a další. Tyto biopolymery si zachovávají vlastnosti svých konvenčních protějšků, ale na rozdíl od nich, snižují uhlíkovou stopu a jsou udržitelné. Bohužel tato skupina polymerů nemá

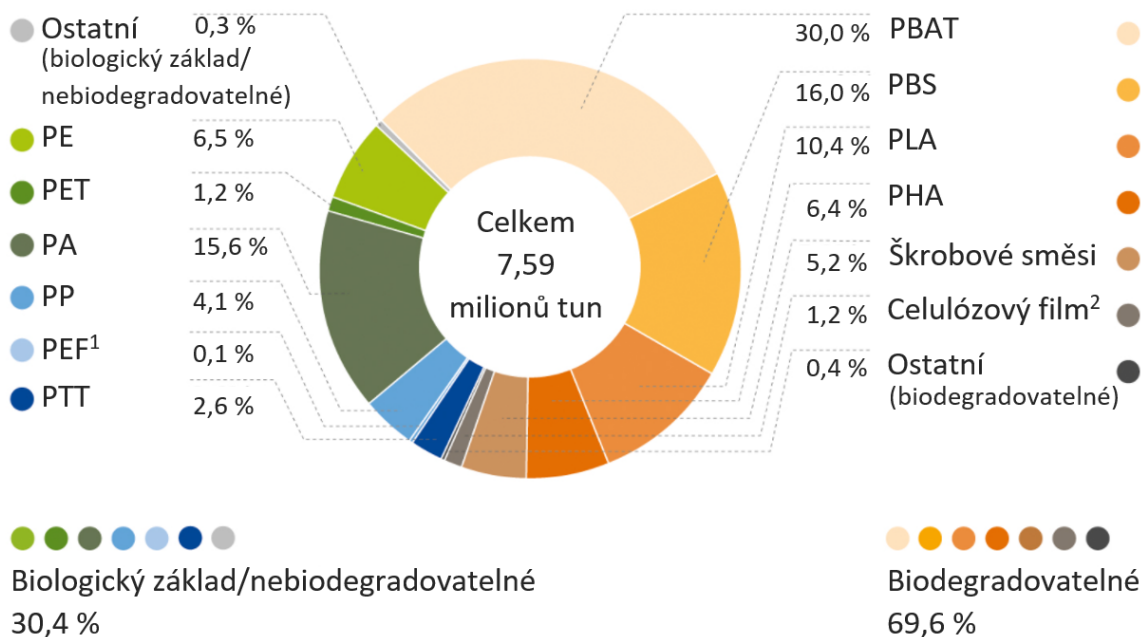
schopnost biodegradace, a tudíž jejich světová produkce za rok 2021 nepřekonalala biodegradovatelné biopolymery, což lze vidět na obr. 2.3. Podle předpokládaného vývoje budou nebiodegradovatelné biopolymery do budoucna ztrácet na svém postavení v celosvětové produkci, viz obr. 2.4. Současnou „nadějí“ pro nebiodegradovatelné materiály je PEF (polyethylenfuranoát). Jedná se o alternativu k polymeru PET, ale na rozdíl od něj je 100 % na biologické bázi, a snižuje tak uhlíkovou stopu. PEF se vyznačuje vynikajícími tepelnými a mechanickými vlastnostmi, které má dokonce lepší než samotný PET. [7]

Biodegradovatelné biopolymery, jak již název napovídá, mají oproti nebiodegradovatelným polymerům schopnost biologického rozkladu. Tyto polymery mohou být na biologickém nebo fosilním základě. Obě tyto skupiny jsou schopny se po skončení životnosti rozložit na vodu, oxid uhličitý (případně methan) a zbytkovou biomasu. Biologický rozklad zapříčiňují mikroorganismy, jako jsou houby, bakterie a řasy. Biodegradací procesy mohou probíhat buď za přítomnosti kyslíku (aerobní biodegradace) nebo bez něj (anaerobní biodegradace). V případě aerobní biodegradace vzniká oxid uhličitý a v případě anaerobní biodegradace naopak methan. [8] Díky schopnosti biodegradace jsou tyto materiály stále více žádaný v polymerním průmyslu a jejich produkce bude i do budoucna strmě růst. Do roku 2026 se předpokládá, že by produkce biodegradovatelných polymerů měla stoupnout až na téměř 70 % produkce bioplastů, což by představovalo přibližně 5,3 milionů tun (viz obr. 2.4). [7]



<sup>1</sup> PEF je v současné době stále ještě ve vývoji, předpokládané uvedení na trh je r. 2023, <sup>2</sup> Regenerovaný celulózový film

Obr. 2.3 Celosvětová produkce biopolymerů za rok 2020 (dle typu materiálu) [7]



<sup>1</sup> PEF je v současné době stále ještě ve vývoji, předpokládáné uvedení na trh je r. 2023, <sup>2</sup> Regenerovaný celulózoový film

Obr. 2.4 Předpokládaná celosvětová produkce biopolymerů za rok 2026 (dle typu materiálu) [7]

Nejznámější a nejvyužívanější biopolymery na fosilním základě, které mají schopnost biodegradace jsou PBAT (polybutylenadipát tereftalát) a PCL (polykaprolakton). Polykaprolakton je semikrystalický biopolymer, který našel uplatnění především ve farmaceutickém průmyslu, kde se využívá jako nosný materiál pro systémy dlouhodobého uvolňování léčiv. Oproti tomu biopolymer PBAT se využívá především ve spotřební sféře, a to na výrobu fólií, tašek nebo kuchyňského nádobí. [8]

I když jsou biodegradabilní biopolymery na fosilním základě velmi využívanými materiály, stále více se používají biodegradovatelné polymery na biologickém základě. Tyto biopolymery mohou být buď produkovány přímo živými organismy nebo jsou vyráběny syntézou monomerů nacházejících se v přírodě. Mezi jejich nejznámější a nejpoužívanější představitele patří: PLA (kyselina polymléčná), PHA (polyhydroxyalkanoáty), PBS (polybutylensukcinát) a biopolymery na bázi škrobu. [8]

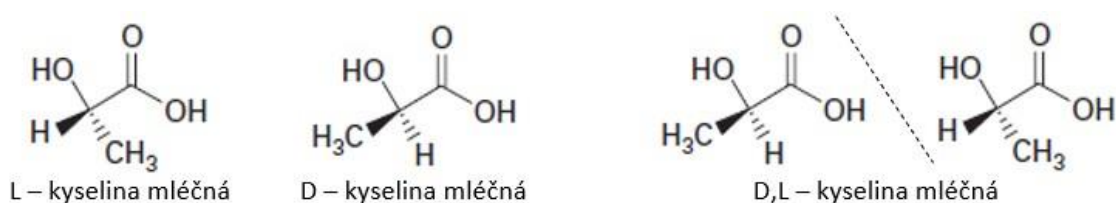
Následující odstavce se budou podrobněji zabývat biopolymery PLA a PHA, které jsou použity v experimentálním výzkumu této práce.

### 2.1.1 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA) je biodegradovatelný a bioabsorbovatelný termoplastický polyester, který se vyrábí z monomeru kyseliny mléčné. Jedná se o křehký a netoxický polymer, který se může vyskytovat buď v semikrystalické nebo v amorfni podobě. [11, 12]

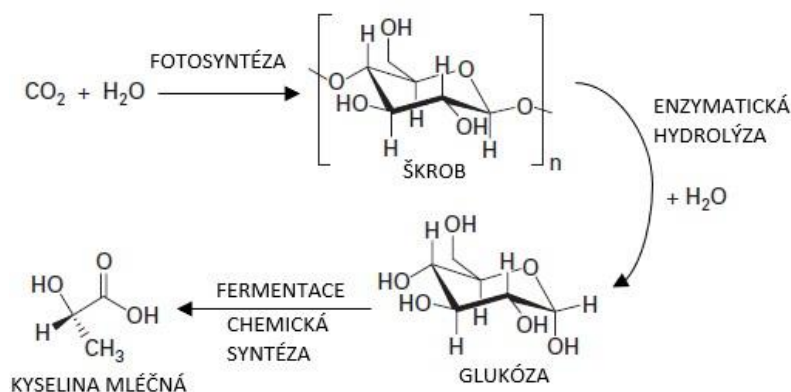


Kyselina mléčná se řadí do skupiny hydroxylových kyselin s asymetrickým (chirálním) uhlíkem ve své struktuře. Orientace alkylové skupiny na tomto uhlíku zapříčiňuje optickou aktivitu kyseliny mléčné, která díky tomu existuje ve dvou opticky aktivních stereoizomerech: L (-) a D (+), viz obr. 2.5. Znaménka u stereoizomerů označují směr otáčení roviny polarizovaného světla, kde L (-) stáčí rovinu polarizovaného světla v levotočivém směru a D (+) v pravotočivém směru. Kyselina mléčná se kromě těchto dvou forem může vyskytovat ještě jako opticky neaktivní forma, která vznikne kombinací stereoizomerů D a L. Monomer kyseliny mléčné pro stereoizomery L (-) a D (+) se získává fermentací zemědělských produktů za pomoci vhodných mikroorganismů (bakterií), zatímco pro získání monomeru D, L kyseliny mléčné se raději než fermentace používá chemická syntéza. U všech třech forem je shodné chemické složení, ale každá z forem disponuje jinými fyzikálními a užitnými vlastnostmi. [11, 12]



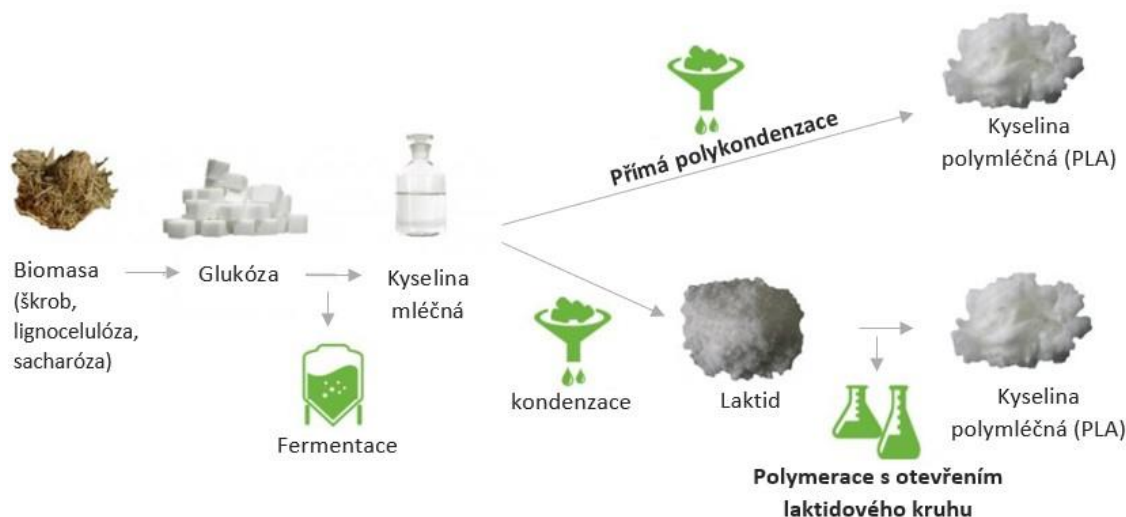
Obr. 2.5 Struktura L- kyseliny mléčné, D- kyseliny mléčné a D,L kyseliny mléčné [12]

Na obr. 2.6 je znázorněn chemický proces výroby kyseliny mléčné. Kyselina mléčná je vyráběna z obnovitelných plodin, jako jsou např. kukuřice, cukrová řepa nebo odpadní zemědělské rostliny s fermentovanými cukry. Za pomoci fotosyntézy se voda a oxid uhličitý v rostlinné buňce přemění na škrob, který je z rostliny extrahován a za pomoci enzymatické hydrolyzy přeměněn na fermentovaný cukr (glukózu). Z glukózy je poté fermentací nebo chemickou syntézou získána kyselina mléčná, ze které se následně vyrábí kyselina polymléčná (PLA). [13]



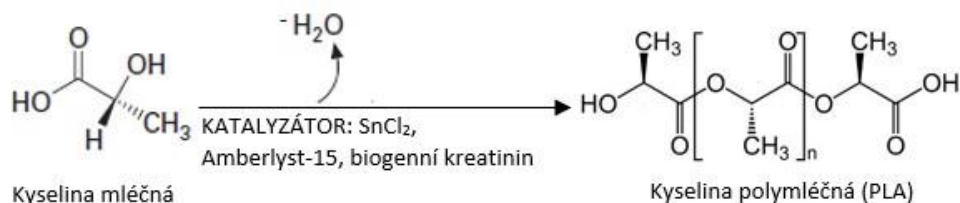
Obr. 2.6 Proces výroby kyseliny mléčné z obnovitelných zdrojů [13]

Výroba kyseliny polymléčné může probíhat dvěma způsoby: přímou polykondenzací kyseliny mléčné (direct polycondensation) nebo polymerací s otevřením laktidového kruhu (ring-opening polymerization), viz obr. 2.7. Z obrázku je patrné, že výchozím produktem, jak pro proces přímé polykondenzace, tak pro proces polymerace s otevřením laktidového kruhu, je kyselina mléčná, přesněji řečeno její monomer. [11, 13]



Obr. 2.7 Proces výroby kyseliny polymléčné (PLA) [11, 14]

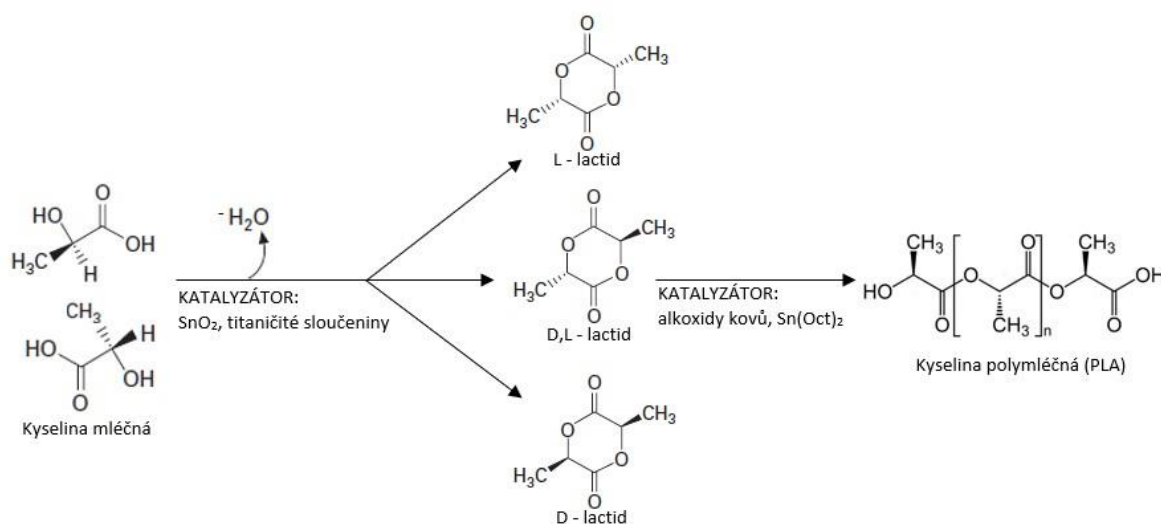
Proces přímé polykondenzace (viz obr. 2.8) probíhá následovně, monomery kyseliny mléčné za pomoci určitého katalyzátoru (např.  $\text{SnCl}_2$ , Amberlyst -15, biogenní kreatinin atd.) [11] spolu reagují, pomocí kondenzace dochází k odstranění vody, což dále zapříčiní spojování monomerů – řetězení a vznikne polymer PLA s určitou molární hmotností, která je přímo závislá na typu použitého katalyzátoru. [11] Kromě přímé polykondenzace za pomoci katalyzátorů může biopolymer PLA vzniknout i bez jejich pomoci, a to při tzv. „bez katalyzátorové reakci“, která probíhá ve vakuu. [11, 13]



Obr. 2.8 Proces výroby kyseliny polymléčné (PLA) přímou polykondenzací [11, 13]

Od využívání procesu přímé polykondenzace k výrobě kyseliny polymléčné se už v současnosti pomalu ustupuje, a to především s ohledem na jeho nevýhody, jež jsou nízká až střední molární hmotnost výsledného polymeru, složité odstraňování vody a nečistot během procesu a potřeba relativně velkého reaktoru s možností odpařování

a regenerace použitého katalyzátoru. [13] Z těchto důvodů je v současné době více využívaným procesem pro výrobu kyseliny mléčné polymerace s otevřením laktidového kruhu. Tento proces spočívá v otevření laktidového cyklu a následné polymeraci (viz obr. 2.9). [11, 13]



Obr. 2.9 Proces výroby kyseliny polymléčné (PLA) polymerací s otevřením laktidového kruhu [11, 13]

Nejprve je připraven samotný laktid (cyklický intermediární dimer), který za pomoci katalyzátorů (SnO<sub>2</sub>, titaničité sloučeniny) [11] vzniká z kyseliny mléčné za současného odstraňování vody (kondenzace). Laktid může vzniknout ve třech opticky rozdílných formách: L – laktid, D – laktid a D, L – laktid. V dalším kroku procesu je laktidový kruh pomocí katalyzátorů (alkoxidy kovů, Sn(Oct)<sub>2</sub>) [11] otevřen a dochází k polymerní reakci (řetězení) a vzniká kyselina polymléčná (PLA). Shodně jako u procesu přímé polykondenzace i zde ovlivňuje průběh reakce a výsledné vlastnosti polymeru především typ použitého katalyzátoru. Jak již bylo zmíněno, pro otevření laktidového kruhu se jako katalyzátory nejvíce využívají alkokidy kovů, a to především alkokid cínatý, nebo 2-ethylhexanoát cínatý (Sn(Oct)<sub>2</sub>). Tyto katalyzátory zaručují rychlý průběh polymerace a vyšší molární hmotnost u výsledného polymeru PLA a zároveň jsou snadno odstranitelné z výsledné struktury, tudíž polymer PLA vyráběný touto cestou je vhodný pro použití i na biomedicínské aplikace. [11, 13]

Výsledné vlastnosti kyseliny polymléčné jsou přímo závislé na způsobu výroby, použitých katalyzátorech a na čistotě a typu monomeru kyseliny mléčné. [11] V návaznosti na různé optické stereoizomery, nese kyselina polymléčná spolu s různými vlastnostmi,

tři různá označení PLLA, PDLA a PDLLA. Tyto tři typy kyseliny polymléčné mají stejné chemické složení, ale liší se právě svojí strukturou a užitnými vlastnostmi, viz tab. 2.1. Typy PLLA a PDLA se řadí mezi semikrystalické izotaktické biopolymery s teplotou tání mezi 120 a 150 °C pro PDLA a kolem 175 °C pro PLLA, zatímco typ PDLLA je amorfní ataktický biopolymer se střídajícími se stereoizomery L a D na chirálním uhlíku, s teplotou skelného přechodu přibližně 50 °C. [11, 15]

Tab. 2.1 Typické fyzikální vlastnosti různých typů stereoizomerů biopolymeru PLA [15]

Materiál	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	$T_g$ [°C]	$T_{p,m}$ [°C]	$T_d$ [°C]
PDLA	1,248	40 - 50	120 - 150	~ 200
PLLA	1,290	55 - 80	173 - 178	~ 200
PDLLA	1,250	43 - 53	/	185 - 200

Kyselina polymléčná je využívána především kvůli své schopnosti biodegradace, která může probíhat aerobně i anaerobně a její doba je přímo závislá na okolních podmínkách (vlhkosti, slunečním záření, teplotě, atd). Mimo aspekty okolního prostředí mají na biodegradaci PLA velký vliv její vlastnosti, a to především její molární hmotnost, způsob výroby nebo stupeň krystalinity. Bylo zjištěno, že L – laktid ve struktuře PLA prodlužuje čas biodegradace, krystalická část PLA odolává biodegradaci více než amorfní část, a že s rostoucí molární hmotností se zpomaluje celý proces biodegradace. [11] S ohledem na svoji biodegradabilitu, zdravotní nezávadnost a dobrou zpracovatelnost je PLA jeden z nejpoužívanějších biopolymerů na světě. [12] Používá se v řadě průmyslových odvětví, od obalového průmyslu, biomedicínských aplikací, až po využití v technickém průmyslu.

### 2.1.2 Polyhydroxyalkanoáty

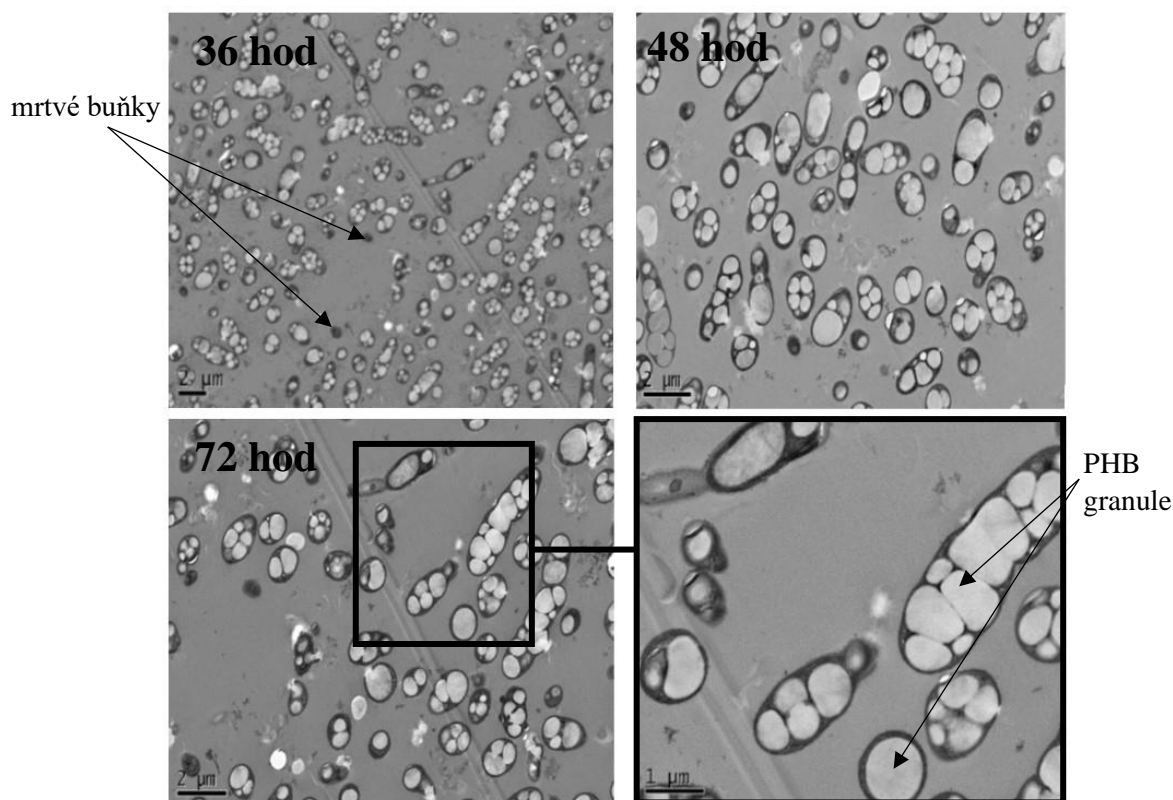
Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou polyesterů produkované živými organismy, nejčastěji bakteriemi. Bakterie si během své existence vytváří zásobní látky uhlíku a energie, které si v podobě granulí, obalených vrstvou proteinů a fosfolipidů, ukládají do cytoplazmy (viz obr. 2. 10). V případě výpadku jiných zdrojů obživy jsou následně tyto zásobní látky organismy spotřebovány. [8, 16]



Obr. 2.10 Uložení PHA granulí v cytoplasmě za použití elektronového mikroskopu [17]

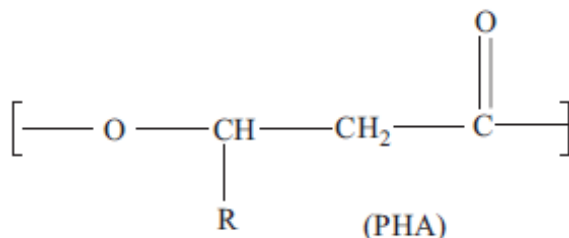
Výroba polyhydroxyalkanoátů spočívá v kultivaci vhodných druhů bakterií v laboratořích, kde jsou krmeny uhlíkovými substráty, nebo je uhlík získáván bakteriemi autotrofně, přímo z oxidu uhličitého ( $\text{CO}_2$ ). [16, 17] Základem pro výrobu polyhydroxyalkanoátu je tedy výběr vhodného druhu bakterie, výběr vhodných kultivačních podmínek a výběr vhodného zdroje uhlíku. Výsledná struktura polyhydroxyalkanoátů může být cíleně řízena úpravou uhlíkových substrátů, kterými jsou bakterie „živeny“ za účelem získání lepších chemicko-fyzikálních vlastností. Uhlíkové substráty jsou v dnešní době získávány především ze sacharidů z odpadních zemědělských plodin, ze sacharózy, která je získávána hydrolýzou, z celulózy nebo z odpadních průmyslových vod obsahující organické látky. [16, 18] Bakterie, jež jsou využívány pro produkci polyhydroxyalkanoátů, lze na základě kultivačních podmínek rozdělit do dvou skupin. První skupina bakterií, kam se řadí např. *Cupriavidus necator*, je nejprve umístěna do kultivační komory, kde má dostatek živin ke svému množení a růstu, následně je přemístěna do jiné komory, kde má za současného nadbytku uhlíku omezen příjem určitého biogenní prvku (kyslík, dusík, fosfor), čímž dochází k účinné syntéze PHA granulí v jejich buňkách. Druhá skupina, kam patří např. *Escherichia coli* nevyžaduje žádné omezení biogenního prvku (na rozdíl od první skupiny), ale k syntéze PHA granulí u ní dochází v kultivační komoře za současné fáze růstu. [16, 17] Syntéza PHA granulí v bakteriálních buňkách může být zkoumána pomocí transmisní elektronové mikroskopie, viz obr. 2. 11. Na obrázku lze vidět, jak se po dobu 72 hodin v bakterii (*Cupriavidus necator*) syntetizují granule PHA. [17] Bakterie je „živena“ do doby, dokud si tvoří zásobní látky v podobě PHA granulí. Po dosažení svého maximálního zaplnění, následuje proces, kdy se PHA izoluje z buněčné cytoplazmy bakterie. Izolace PHA z bakterií může probíhat několika způsoby: chemicky, biologicky nebo mechanicky. Jeden z nejvíce využívaných způsobů v dnešní době

je chemická izolace PHA pomocí chemických rozpouštědel, nejčastěji chloroformem nebo methanolem. Tato rozpouštědla poruší buněčnou stěnu bakterie, čímž umožní PHA granulím uvolnit se z cytoplazmy. Následuje odpaření použitých rozpouštědel a purifikace PHA. I když touto metodou vzniká PHA s velmi dobrou čistotou, je tento způsob velmi nákladný a neekologický z hlediska velké spotřeby rozpouštědel. Granule PHA lze z bakteriálních buněk dostat i biologickou cestou, kde se využívá tzv. enzymatického trávení. Tento proces spočívá ve schopnosti proteolytických enzymů, např. alkalázy a lysozymu, štěpit proteiny a fosfolipidy, čímž naruší obal PHA granulí, které se pak filtrací a purifikací izolují od zbytků buněk bakterie. Tento způsob zaručuje výrobu PHA o vysoké čistotě a na rozdíl od chemických rozpouštědel je šetrný a ekologický. Posledním způsobem izolace PHA z bakteriální buňky je mechanické narušení či přímo porušení buněčné struktury bakterií za pomoci zvýšeného tlaku, teploty, vibrací nebo mletí. Bakteriální buňka je poškozena, PHA granule se uvolní a následnou filtrací a purifikací je PHA oddělena od zbytků buněk bakterie. [17, 18]



Obr. 2.11 TEM snímky bakterie *Cupriavidus necator* produkující PHB granule [17]

Polyhydroxyalkanoáty lze s ohledem na počet atomů uhlíku v monomerních jednotkách rozdělit na tři základní typy: PHA s krátkým řetězcem (scl-PHA), PHA se střední délkou řetězce (mcl-PHA) a PHA s dlouhým řetězcem (lcl-PHA). [16, 18]



Obr. 2.12 Základní rozdělení PHA podle chemického složení [18]

Chemická struktura PHA je patrná z obr. 2.12, kde písmeno R ve struktuře označuje alkylovou skupinu, která se mění v závislosti na délce řetězce:

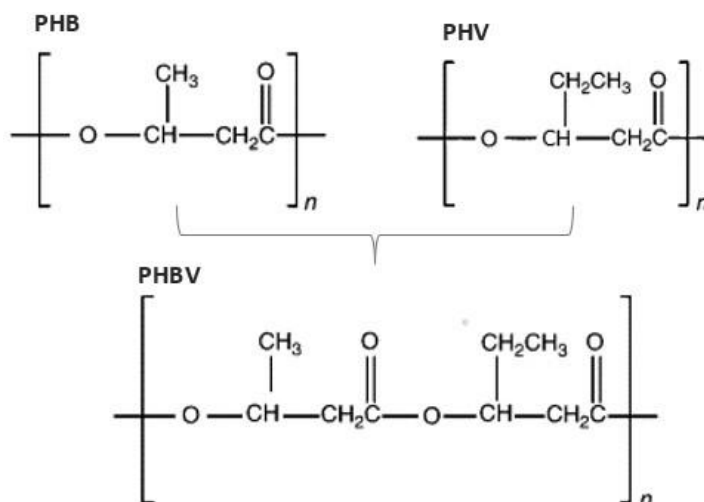
R= methyl nebo ethyl (scl-PHA),

R= propyl, butyl, pentyl, hexyl nebo heptyl (mcl-PHA),

R= undecyl, dodecyl, tridecyl (lcl-PHA). [18]

Hlavními představiteli polyhydroxyalkanoátů s krátkým řetězcem (scl-PHA) jsou polyhydroxybutyrát a polyhydroxyvalerát. Polyhydroxybutyrát neboli PHB je lineární polyester homopolymerní kyseliny 3-hydroxymáselné. Tento polyester, který má ve své struktuře zastoupenou alkylovou skupinu v podobě methylu, je akumulován ve více než 200 druzích bakterií (např. *Cupriavidus necator*, *Bacillus megaterium*, atd.), což z něj dělá nejrozšířenější polyhydroxyalkanoát na světě. [17] Polyhydroxybutyrát je termoplastický polymer, jehož materiálové vlastnosti závisí převážně na distribuci monomerních jednotek v řetězci a jeho molární hmotnosti. Obecně lze říci, že se jedná o vysoce krystalický, křehký a tuhý polymer, který má teplotu tání přibližně 180 °C a disponuje UV rezistencí. Při teplotě 200 °C dochází k jeho degradaci. Z důvodu své křehkosti a malé tažnosti nachází v průmyslových aplikacích pouze omezené uplatnění, zpravidla se ale dále modifikuje nebo kopolymeruje s hydroxyvalerátem. [16, 17] Polyhydroxyvalerát je stejně jako polyhydroxybutyrát lineární termoplastický polyester, který má ve své struktuře místo methylu zastoupenou alkylovou skupinu ethylem. Díky tomu (na rozdíl od PHB) disponuje velice dobrou tažností. Kopolymer polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerát neboli PHBV má ve své struktuře náhodné uspořádání dvou monomerů, a to methylu a ethylu (viz obr. 2.13). Díky přítomnosti

hydroxyvalerátu ve struktuře PHBV dochází ke zvýšení jeho rázové houževnatosti, tažnosti, pevnosti v tahu a snížení Youngova modulu pružnosti a snížení stupně krystalinity. Materiálové vlastnosti PHB, PHV a PHBV jsou uvedeny a porovnány v tab. 2.2. [16, 18]



Obr. 2.13 Schématické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce PHB, PHV a PHBV [8]

Tab. 2.2 Typické materiálové vlastnosti PHB, PHV a PHBV [16, 18]

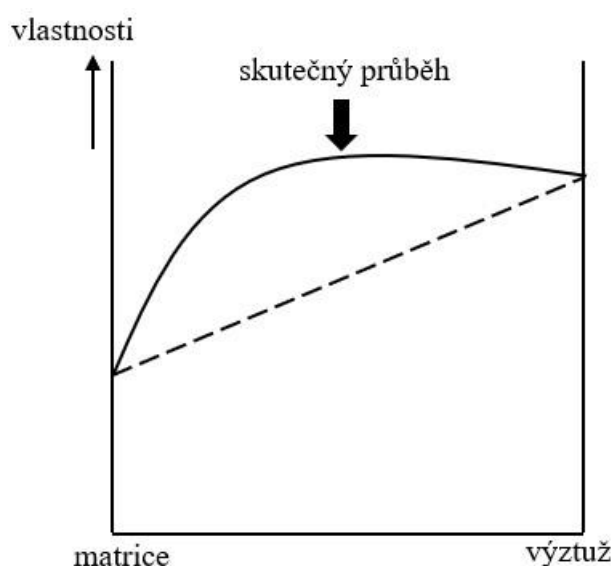
Materiál	T <sub>p,m</sub> [°C]	σ <sub>m</sub> [MPa]	E <sub>t</sub> [GPa]	ε <sub>tb</sub> [%]
PHB	175 - 180	40	3,5	6
PHV	105 - 115	20	0,4	20
PHBV	110 - 150	25 - 35	1 - 2	8 - 15

Kopolymer PHBV je tuhý a poměrně křehký polymer s teplotou tání v rozsahu 110 ÷ 150 °C (záleží na poměru hydroxyvalerátu a hydroxybutyrátu ve struktuře). Tento kopolymer je charakteristický odolností vůči UV záření a také vůči tukům a olejům. Díky svému biologickému původu, biokompatibilitě, biologické rozložitelnosti, absorpční kapacitě a nulové toxicitě je kopolymer PHBV nejvíce využívaným materiálem pro biomedicínské aplikace, ale lze ho použít i v obalovém průmyslu a v technických aplikacích (např. interiérové díly automobilů). Jeho fyzikální a mechanické vlastnosti úzce souvisí s jeho chemickou strukturou, a to zejména s obsahem hydroxyvalerátu. Se zvyšujícím se obsahem hydroxyvalerátu ve struktuře se snižuje hodnota teploty tání, klesá stupeň krystalinity a tím se zrychluje proces biodegradace. [19]



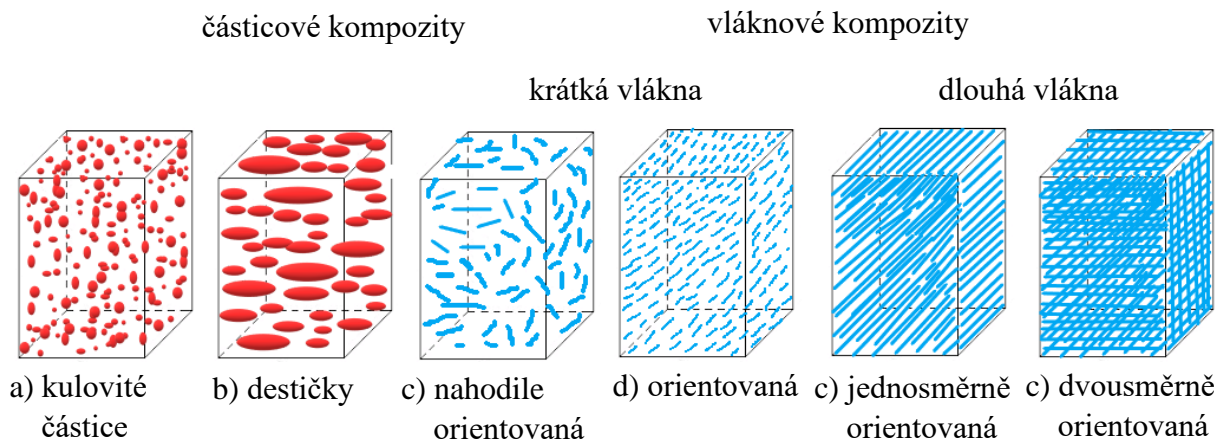
## 2.2 Přírodní plniva

Bioplasty se velmi často používají také při přípravě biokompozitních struktur na bázi přírodních plniv. Přírodní plniva, ale i plniva obecně, se v kompozitních strukturách používají jako výztuže pro zlepšení výsledných mechanických a užitných vlastností. Kompozitní struktury se skládají ze dvou nebo více fází, spojité a nespojitě. Výztuž, jakožto nespojitá fáze v kompozitních strukturách, je charakteristická svou tuhostí a pevností na rozdíl od matrice, spojité fáze, která plní úlohu především pojiva. Důvodem, proč jsou kompozitní struktury využívány v praxi v takové míře, je jejich synergický efekt. Synergický efekt lze popsat tak, že výsledné vlastnosti kompozitních struktur jsou lepší, než by bylo poměrné sečtení vlastností jednotlivých použitých složek, viz obr. 2.14. [20, 21]



Obr. 2.14 Synergické chování složek kompozitní struktury [20]

Kompozitní struktury lze podle geometrického tvaru výztuže rozdělit na kompozity vláknové a částicové, viz obr. 2.15. Částicovou výztuž lze definovat tak, že všechny vyztužující útvary mají stejný, případně podobný rozměr, řadí se sem např. kulovité částice, destičky, tyčinky nebo částice nepravidelných tvarů. Naproti tomu vláknové výztuže jsou vyztužující prvky, které v jednom směru nabývají větších rozměrů než ve směrech ostatních. S ohledem na délku vláken lze potom rozlišovat dva typy vláknových výztuží, a to krátká a dlouhá vlákna, která mohou být v kompozitu různě orientována. V případě dlouhých vláken lze při dvousměrné orientaci hovořit přímo o pleteninách nebo tkaninách. [20]



Obr. 2.15 Rozdělení kompozitních materiálů podle geometrického tvaru výztuže [20]

Výztuž se v kompozitních strukturách nejvíce vyskytuje v podobě vláken, a to buď jako přírodní nebo syntetická vlákna. Pro svoje vynikající materiálové vlastnosti jsou v současnosti nejvíce využívaná vlákna uhlíková, skelná nebo aramidová. Syntetická vlákna mají velice dobré mechanické vlastnosti, a to především tuhost a pevnost, bohužel se u nich vyskytují i negativa, a to především vysoká pořizovací cena, vyšší hustota a neschopnost biologického rozkladu. Rozdíl v pořizovacích nákladech je mezi syntetickými a přírodními vlákny výrazný, např. pořizovací náklady skelných vláken se pohybují mezi 1,3 – 2,0 USD/kg (28 až 43 Kč/kg), zatímco pořizovací cena přírodních vláken se průměrně pohybuje mezi 0,22 – 1,1 USD/kg (4 až 24 Kč/kg). [21] Na základě těchto negativ započalo využívání přírodních vláken na bázi juty, konopí, lnu, sisalu, kenafu, bavlny nebo bambusu, která na rozdíl od syntetických vláken mají nejen nižší pořizovací cenu, ale i hustotu a jsou biodegradovatelné, čímž jsou šetrnější k životnímu prostředí. [21, 22] Bohužel i tato vlákna mají své nedostatky, a to především omezenou teplotu použitelnosti cca do 230 °C (při vyšší teplotě by mohlo docházet k rozkladu vláken) a jsou hydrofilní, což v kompozitu může způsobit zhoršení mechanických vlastností. Absorpci vody vlákna lze eliminovat chemickou úpravou jejich povrchu např. silanem nebo hydroxidem sodným. [22, 23] V tab. 2.3 jsou uvedeny mechanické vlastnosti vybraných přírodních a syntetických vláken. Přírodní vlákna bohužel nedosahují takových mechanických vlastností jako syntetická vlákna, dobře je to patrné z porovnání hodnot pevnosti v tahu, ale oproti syntetickým vláknům disponují stejnou a v některých případech dokonce lepší tažností a nižší hustotou, která při výrobě kompozitních struktur hraje významnou roli. [21, 23]

Tab. 2.3 Porovnání materiálových vlastností přírodních a syntetických vláken [21, 23]

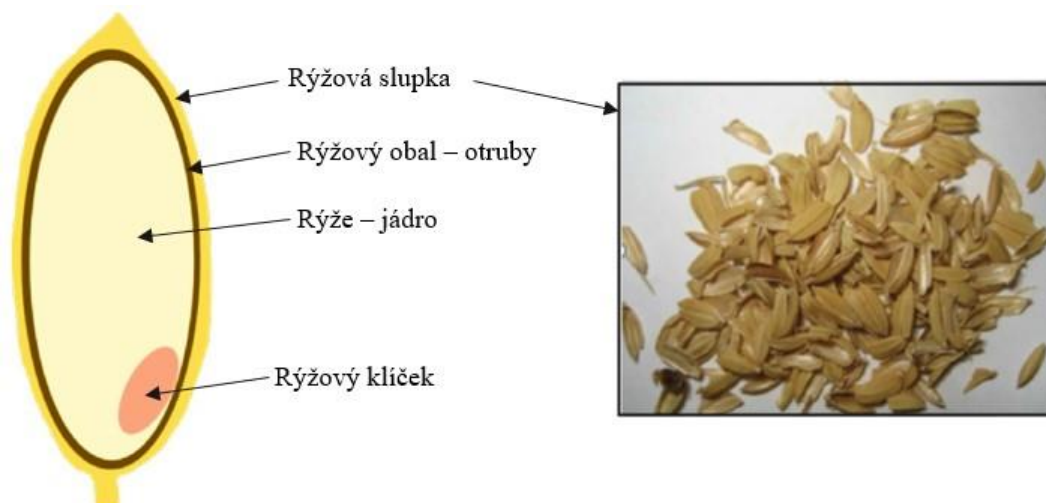
Typ vlákna	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	$E_f$ [GPa]	$\sigma_m$ [MPa]	$\varepsilon_{tb}$ [%]
Sklo	2,56	72	2000 - 3400	1,8 - 3,2
Uhlík	1,75 - 1,93	230 - 240	4000	1,0 - 2,1
Len	1,4 - 1,5	45 - 100	600 - 1100	1,5 - 2,4
Konopí	1,4 - 1,5	35	389	1,1 - 1,6
Juta	1,3 - 1,45	43	320 - 550	1,7

Přírodní vlákna se pro své dobré materiálové vlastnosti používají jako výplně kompozitů pro zlepšení tribologických vlastností. Za zmínku stojí výzkum vlivu vláken rostliny *Jatropha curca* (Dávivec černý) v epoxidové matrici na zlepšení opotřebení výsledné kompozitní struktury [24]. V případě obsahu vláken v kompozitu 20 hm% došlo ke zvýšení jeho odolnosti proti opotřebení o 69 až 82 % oproti čisté epoxidové pryskyřici. [24, 25] Další studie zkoumala kompozit s přírodními vlákny z palmy olejné jako odpadního materiálu po extrakci palmového oleje v epoxidové matrici. [24] Vlákna různých délek byla použita v poměrech 0 až 10 hm%, bohužel výsledky nezaznamenaly žádná zlepšení odolnosti vůči opotřebení oproti čisté epoxidové matrici, ale také žádná zhoršení. Je tedy možné procentuální část epoxidové pryskyřice v kompozitu nahradit levným odpadním materiálem v podobě vláken. [24, 26]

V kompozitních strukturách je vedle vláknové výztuže využíváno i výztuže částicové. Tato výztuž využívá především odpadních surovin na přírodní bázi, jako jsou např. kávové slupky, kávová sedlina, dřevitá moučka, rýžové slupky, vaječné skořápky atd. [27] Jedním z materiálů využívaných ke zlepšení tribologických vlastností je dřevitá moučka. Profesor Ibrahim provedl výzkum, kde do polymerní matrice z PP přidal plnivo v podobě dřevité moučky v poměru 5 hm%, 15 hm%, 25 hm%, 35 hm%, 45 hm% a 55 hm%. [28] Získané výsledky prokázaly, že u těchto kompozitních struktur došlo ke zlepšení tribologických vlastností, a to konkrétně ke snížení hodnoty koeficientu tření a k nižší míře otěru. Nejnižší specifická míra opotřebení byla naměřena u kompozitní struktury s 15 hm% dřevité moučky. [24, 28]

V experimentální části diplomové práce jsou jako částicová výztuž využity rýžové slupky a kávová sedlina. Proto se následující odstavce zabývají těmito druhy přírodních plniv.

Rýže je jedna z primárních zemědělských plodin na světě a pokrývá přibližně 1 % zemského povrchu. Při jejím zpracování a čištění vzniká rýžový odpad v podobě slupek (viz obr. 2.16), uvádí se, že na 1 tunu rýžových zrn připadá 0,23 tun rýžových slupek. [27] Podle statistik byla produkce rýže mezi lety 2010 a 2013 necelých 275 milionů tun, což znamená přibližně 63 milionů tun rýžových slupek [27], jakožto odpadního materiálu, který se ve většině případů spaluje, což má za následek znečištění ovzduší. Z těchto důvodů byly prováděny studie na možné využití rýžových slupek jakožto plniva do kompozitních struktur. [27]



Obr. 2.16 Struktura rýžového zrna [27, 29]

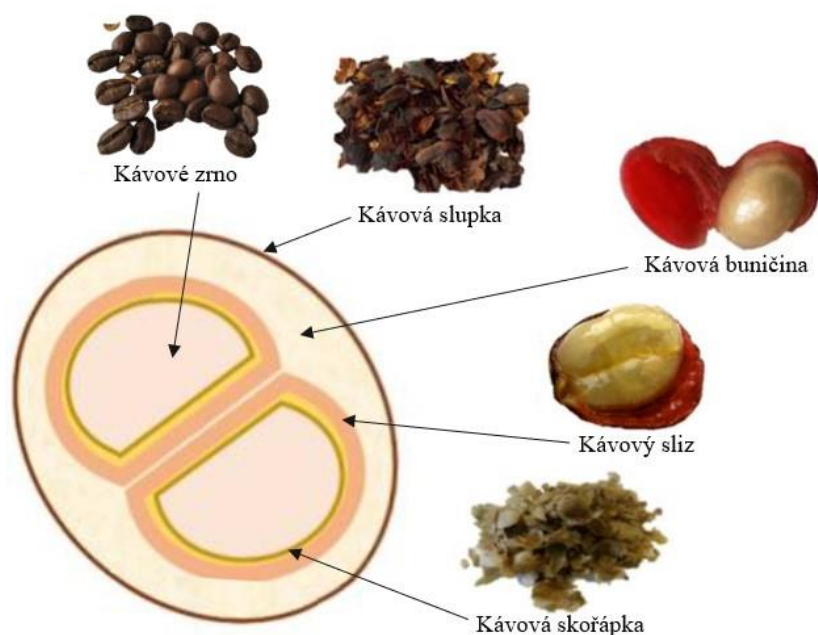
Díky jedinečnému složení rýžových slupek (viz tab. 2.4) dosahují kompozitní struktury s tímto plnivem lepších mechanických vlastností, a to zejména pevnosti v tahu, pevnosti v ohybu a odolnosti vůči rázům. [27] Rýžové slupky se v kompozitních strukturách využívají převážně v rozemleté podobě (prášku). Profesor Chand zkoumal vliv prášku z rýžových slupek na výsledné tribologické vlastnosti kompozitu. [30] Jako matici zvolil polymer PVC plněný práškem z rýžových slupek v obsahu 10 hm%, 20 hm%, 30 hm% a 40 hm%. Pro snížení mezifázového rozhraní mezi plnivem a polymerem bylo použito roubování řetězce polymeru maleinanhydridem. Výsledky studie prokázaly, že k nejlepším tribologickým vlastnostem, tedy k nejmenšímu opotřebení, dochází u kompozitní struktury s 10 hm% prášku z rýžových slupek. Kompozitní struktury s vyšším obsahem prášku

z rýžových slupek vykazovaly nehomogenní rozptýl v matrici a vyšší navlhání, což vedlo ke zhoršení mechanických a tribologických vlastností. [24, 30]

Tab. 2.4 Chemické složení rýžových slupek [27]

Složky	Obsah složky v rýžových slupkách [%]
Celulóza	25 - 35
Hemicelulóza	18 - 21
Lignin	26 - 31
SiO <sub>2</sub>	15 - 17
Rozpustné látky	2 - 5
Obsah vlhkosti	5 - 10

Dalším plnivem, které je použito v experimentální části je kávová sedlina. Kávový průmysl je jedním z největších a nerozšířenějších potravinářských průmyslů na světě. Podle mezinárodní kávové organizace (International Coffee Organization) byla celosvětová produkce kávy v období 2019/2020 přes 10 milionů tun kávových zrn [31] s průměrným ročním tempem růstu přibližně 1,9 %. Statisticky lze do roku 2050 očekávat spotřebu kávy až okolo 155 tun. [32] Díky takto velké produkci kávy, vzniká během jejího zpracování velké množství vedlejších odpadních produktů, jako jsou kávové slupky, kávová buničina, kávový sliz nebo kávové skořápky (viz obr. 2.17), které jsou bohužel opomíjeny a ve většině případech se dále nevyužívají. [31, 32]



Obr. 2.17 Struktura kávového plodu [31]

Kávové plody mohou být zpracovávány suchou nebo mokrou metodou. Suchá metoda spočívá v sušení kávových plodů (na slunci nebo v sušicích zařízeních) a následném oddělení kávových zrn od kávových slupek. Mokrý metoda je oproti tomu značně složitější, díky čemuž ale produkuje lepší kvalitu kávy. Při mokré metodě se kávové plody ponoří do vody a následně pomocí lisování přes zástěnu dochází k mechanickému oddělení kávové buničiny a kávového slizu od kávových zrn. Kávová zrna se poté umístí do nádrže s aktivním vodním proudem, který kávu dočišťuje a podporuje fermentaci. Po dokončení obou procesů (suchý a mokrá) se kávová zrna dále praží a oddělují od kávové skořápky. Po pražení jsou kávová zrna připravena k distribuci do kaváren nebo domácností, kde se melou a vaří, čímž jsou připraveny k následné konzumaci. Po konzumaci zůstává rozemletý kávový zbytek, který je nazýván kávová sedlina. Právě kávová sedlina tvoří největší procento odpadu vyprodukovaného během celého procesu zpracování a výroby kávy. [31, 32] Z tohoto důvodu, se dnešní společnost začala zajímat o možné využití kávové sedliny např. jako hnojiva pro zahrady nebo pro výrobu kosmetických produktů. Pozornost byla taktéž zaměřena na možnost využití kávové sedliny v udržitelných inženýrských aplikacích. [32] V tab. 2.5 je uvedeno chemické složení jednotlivých částí kávových plodů. [31]

Tab. 2.5 Chemické složení jednotlivých částí kávových plodů [31]

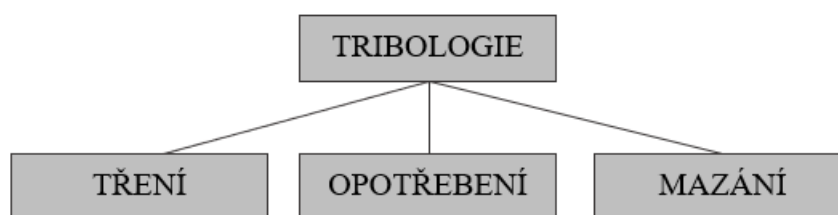
Složky [%]	Kávová slupka	Kávová buničina	Kávový sliz	Kávová skořápka	Kávová sedlina
Celulóza	28	36	8	59	25
Hemicelulóza	25	9	18	16	/
Lignin	38	/	/	29	/
Lipidy	1 - 3	/	/	2 - 5	13 - 15
Proteiny	8 - 11	/	17	/	5
Polysacharidy	/	21	30	40	66
Kofein	1	/	/	1	0,01 - 0,5
Obsah vlhkosti	13 - 15	78 - 81	84	4 - 7	61

S cílem využití kávové sedliny jako přírodního plniva do kompozitních struktur, jsou v současnosti prováděny studie zabývající se jejich fyzikálními, chemickými a mechanickými vlastnostmi. [32] Za zmínku stojí diplomová práce Valeše [5], který zkoumal vliv obsahu kávové sedliny (5 hm%, 10 hm%, 15hm% a 20 hm%) v PLA matrici na výsledné mechanické vlastnosti kompozitu a taktéž porovnával mezi sebou průmyslovou a laboratorní výrobu této kompozitní struktury. Z jeho měření bylo zjištěno, že kávová sedlina

v kompozitu nesnižuje hodnotu modulu pružnosti v tahu ani modulu pružnosti v ohybu, jinými slovy neovlivňuje jeho tuhost. Tento poznatek je důležitý z hlediska nákladů na výrobu kompozitní struktury, protože díky tomuto zjištění lze nahradit část obsahu drahé polymerní matrice za levné odpadní plnivo se zachováním tuhosti kompozitní struktury. [5]

### 2.3 Tribologické vlastnosti (bio)plastů

Tribologie je vědní obor zabývající se studiem vzájemných interakcí dotykových ploch materiálů při relativním pohybu, zahrnující tři hlavní výzkumné směry: tření, opotřebení a mazání (viz obr. 2.18). Všechny tři výzkumné směry jsou vzájemně svázané a na sobě závislé, tj. mazací médium přímo ovlivňuje tření a bez tření by nedocházelo k opotřebení. [33, 34] Tribologie polymerů se však od tribologie kovů výrazně liší, vzhledem k jejich viskoelastickému chování. Příznivé tribologické vlastnosti polymerů mohou být negativně ovlivněny provozními podmínkami nebo okolním prostředím. I přesto jsou polymery stále více využívané pro aplikace, při kterých dochází k třecím kontaktům, a to hlavně díky své elasticitě, nízké hodnotě koeficientu tření, menší míře/velikosti opotřebení, možnosti povrchové modifikace a přizpůsobení se rázovému namáhání a konkrétní aplikaci. [35]



Obr. 2.18 Dělení vědního oboru tribologie [33]

*Tření* charakterizuje odpor v tangenciálním směru proti relativnímu pohybu dvou těles v oblasti dotyku jejich povrchů. [33] U polymerních materiálů se jedná v podstatě o velikost ovlivněné oblasti (míru rozptýlené energie), která může být způsobena buď mechanickým nebo chemickým poškozením na rozhraní a uvnitř materiálu nebo jejich vzájemným působením, následkem čehož lze tření rozdělit na vnější a vnitřní. [34, 36] Vnitřní tření probíhá uvnitř materiálu, kde dochází současně i k rozptylu energie. K vnějšímu tření dochází při relativním pohybu dvou těles v oblasti dotyku jejich povrchů. Na základě relativního pohybu a tvaru třecích ploch, lze tření rozdělit na smykové (kluzné) a valivé. Smykové tření vzniká mezi dvěma povrchy těles, které se vůči sobě posouvají/smýkají. Toto tření je silně ovlivněno drsností povrchů dotykových ploch a jeho následkem

je většinou výrazné opotřebení. [33, 37] Poměr mezi třecí silou a normálovou silou udává koeficient smykového tření  $\mu$ , který je dán rovnicí (2.1):

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (2.1)$$

kde je:

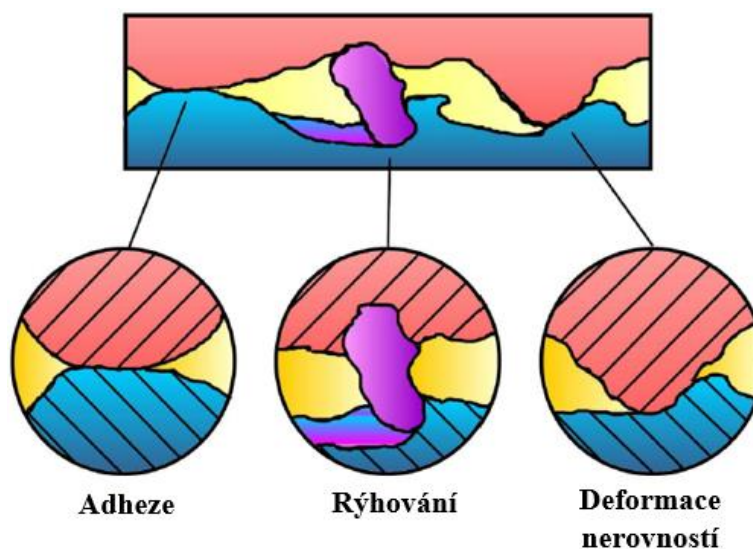
$\mu$  – koeficient smykového (kluzného) tření [-]

$F_T$  – třecí síla [N]

$F_N$  – normálová síla [N]

Valivé tření (valivý odpor) vzniká při rotačním pohybu kruhového tělesa (koule, válce) po podložce za současného posuvu rovnoběžně s podložkou. Valivé tření oproti smykovému tření má menší hodnoty koeficientu tření a taktéž má menší vliv na velikost opotřebení. [37]

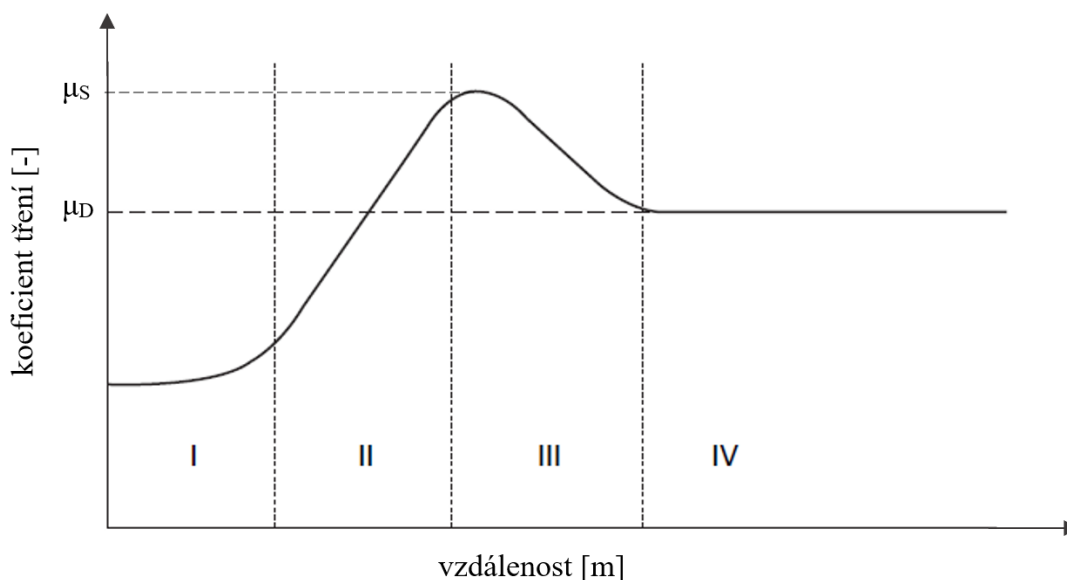
Při smykovém (kluzném) tření je možné pozorovat tři fáze ovlivňující proces opotřebení: adheze, rýhování a deformace nerovností. Opotřebení vlivem adheze neboli přilnavostí, je způsobeno nerovnostmi (drsností) povrchu dotýkajících se ploch. V tomto případě dochází ke vzniku primárních (kovalentních) a sekundárních (van der Waalsových) přitažlivých interakčních sil, které přispívají k soudržnosti dvou materiálů. Vlivem třecích procesů dochází k deformaci nerovností povrchu, což má za následek uvolnění částic, které způsobují opotřebení formou rýhování (viz obr. 2.19). Rýhování může být způsobeno i abrazivními částicemi z okolí. [36, 38]



Obr. 2.19 Fáze tření [38]



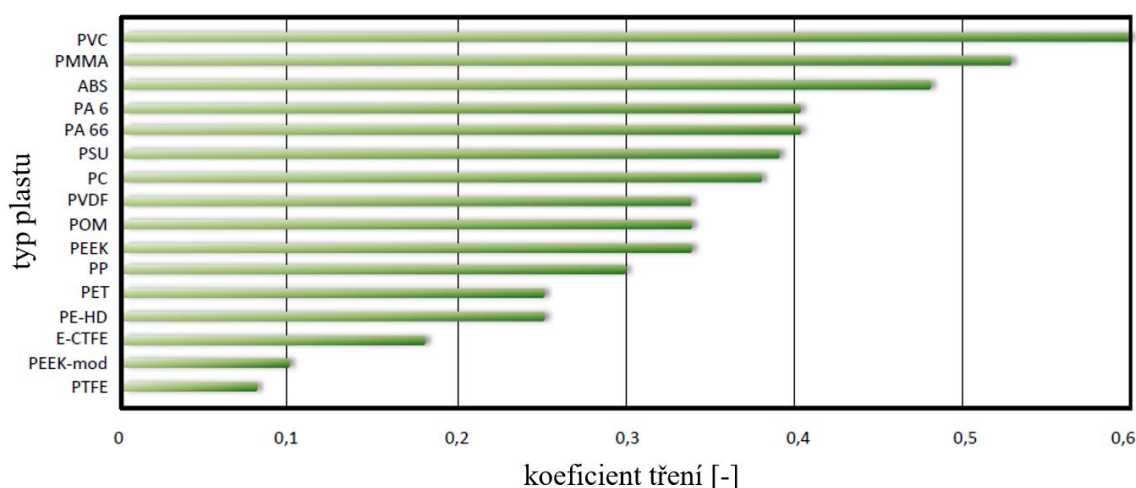
Proces tření lze obecně charakterizovat průběhem závislosti koeficientu tření na kluzné vzdálenosti (viz obr. 2.20). Zmíněnou křivku lze rozdělit do několika oblastí. V oblasti (I) je třecí proces ovlivněn drsností povrchu vzájemně se pohybujících tuhých těles, které jsou zaneseny nečistotami. Ve výsledku nedochází k přímému kontaktu třecích ploch, tj. probíhá zde pouze proces rýhování. Povrchy se neustálým vzájemným smýkáním „zbavují“ nečistot a dochází tak ke zvýšení třecích ploch, a tedy ke vzájemnému kontaktu a k nárůstu adhezních sil, následkem čehož je mírný nárůst třecí síly, tj. koeficientu tření (I). Následná kombinace adhezního tření, rýhování a deformace nerovností povrchů vede k lineárnímu nárůstu koeficientu tření až do doby, kdy uvolněné částice odchází pryč z kontaktního místa a nic tedy neinicuje další nárůst třecí síly (II). Koeficient tření z důvodu postupného „vyhlazování“ styčných ploch postupně klesá (III) a ustálí se na „konstantní“ hodnotě (IV). [34, 38] Počáteční nárůst hodnoty koeficientu tření je známý jako statické neboli klidové tření ( $\mu_s$ ), které udává hodnotu síly, která je potřebná k uvedení tělesa do pohybu. Koeficient statického tření ve většině případů (není to pravidlem) bývá dvakrát až třikrát větší než koeficient dynamického tření ( $\mu_D$ ). Oproti tomu koeficient dynamického, lze měřit až za vrcholem působení statického tření a jeho hodnota je ovlivněná experimentálními podmínkami a vlivem okolního prostředí. [36, 37]



Obr. 2.20 Závislost koeficientu tření na kluzné vzdálenosti [34]

Třecí procesy způsobené vzájemnou interakcí polymerů ovlivňuje celá řada faktorů, jako například materiálové vlastnosti, provozní podmínky, drsnost povrchu, velikost zatížení dvou dotýkajících se těles atd. Mezi hlavní faktory ovlivňující tření polymerů patří bezesporu kluzná rychlost. Obecně lze říci, že vyšší kluzná rychlost má za následek snížení

hodnoty koeficientu tření, ale pouze za předpokladu, že nedochází k výraznému zahřívání styčných ploch, jelikož vysoká teplota, spolu s nedostatečnou schopností polymerů odvádět teplo, má opačný efekt. Mezi faktory, které pozitivně ovlivňují třecí vlastnosti polymerů, se řadí aditiva (antifrikční přísady – grafit, talek, sulfid molybdeničitý ( $\text{MoS}_2$ ) a další). [1] Polymery jsou z hlediska třecích procesů dobrými materiály pro tribologické aplikace, jelikož jejich povrchová energie je nižší než u kovů. Na obr. 2.21 jsou uvedeny hodnoty koeficientu tření pro vybrané typy plastů. [1, 37]



Obr. 2.21 Hodnoty koeficientu tření pro vybrané plasty ve styku s ocelí ( $16\text{MnCr}5$ ,  $R_t = 2 \mu\text{m}$ ), tlak  $0,05 \text{ MPa}$ ,  $v = 0,6 \text{ m/s}$ , teplota kluzných ploch  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  [37]

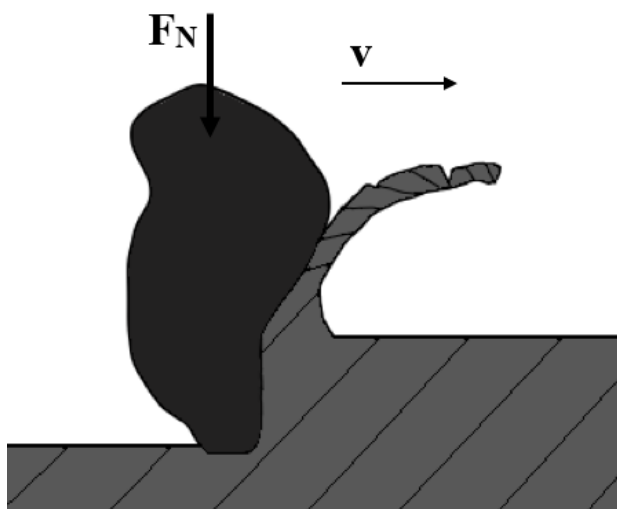
Mazání je nedílnou součástí tribologie. Každý povrch má nějakou drsnost, a tudíž při kontaktu mezi povrchy vzniká tření a dochází k opotřebení. Rychlost procesu opotřebení lze snížit použitím mazacích filmů a lubrikantů, což vede k prodloužení životnosti použitých dílů. Obecně mohou maziva integrovat s polymerními povrchy, modifikovat je a tím i měnit jejich chování při opotřebení. V případě použití vody jako chladicího média se opotřebení snižuje. Voda odvádí teplo ze styčných ploch při procesu tření, čímž dochází u materiálů k nižšímu opotřebení než v případě suchého tření, kde dochází k výraznému zahřívání styčných ploch, a tedy k vyšší míře opotřebení. U amorfních materiálů ale může voda opotřebení naopak zvýšit, a to z důvodu snadného rozptýlení molekul vody do objemu amorfní části polymeru. Dochází zde ke snížení působení přitažlivých sil mezi řetězci, což má za následek snížení tvrdosti a pevnosti polymeru a následně dochází ke zvýšení míry opotřebení. [35]

### 2.3.1 Opotřebení

Vedle tření a mazání je další velkou kapitolou tribologie opotřebení. Studium opotřebení a zejména opotřebení polymerů je pro praxi velmi důležité, a to jak z vědeckého, tak z technologického hlediska. [35] Širší definice popisuje opotřebení jako postupnou ztrátu materiálu z povrchu jednoho nebo obou kontaktních ploch tuhých těles v důsledku dotyku a relativního pohybu mezi nimi. [37, 39] To zahrnuje změnu složení, a tedy i změnu vlastností povrchu a blízko povrchových oblastí materiálu. Tyto změny jsou způsobené mechanicky, odstraňováním a přemísťováním materiálu, což vede ke změně topografie nebo chemicky, kde nastává chemická reakce mezi povrchy a mazným filmem. Míra opotřebení materiálu se může lišit v závislosti na kontaktním tlaku, na rychlosti posuvu, na tvaru a materiálu kontaktního tělesa, na vnějším prostředí a na typu použitého maziva. [39]

Opotřebení lze obecně rozdělit na několik typů: adhezivní, abrazivní, erozivní, únavové a korozní opotřebení. V návaznosti na experimentální část diplomové práce bude v následujících řádcích věnována větší pozornost procesu abrazivního opotřebení.

*Abrazivní opotřebení* je charakterizováno jako mechanické obrušování, popř. rýhování povrchu materiálu tvrdými abrazivními částicemi (viz obr. 2.22). Abrazivní částice mohou být buď volně se pohybující nebo vázané. Dalším případem abrazivního opotřebení je taktéž zavedení tvrdých abrazivních částic mezi dva pohybující se povrchy. Tyto abrazivní částice jsou mezi povrchy drceny, během čehož způsobují abrazi na površích. Tento případ abrazivního opotřebení se v technické praxi vžil pod termínem „three-body“ abraze. [34, 40]

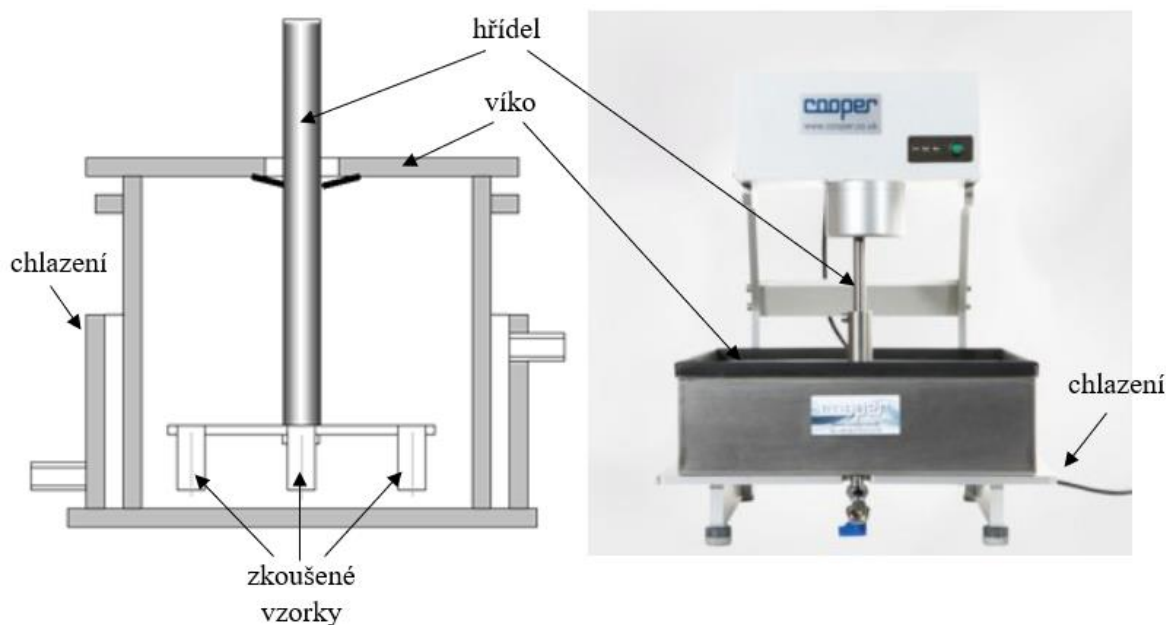


Obr. 2.22 Schéma abrazivního opotřebení [37]

### 2.3.2 Metody hodnocení abrazivního opotřebení

Měření tribologických vlastností má pro technickou praxi značný vliv, jelikož v mnoha strojních aplikacích se lze setkat se součástkami (kluznými ložisky, kluzným vedením apod.), které jsou ve vzájemném kontaktu a pohybu, čímž u nich dochází ke tření a posléze i k opotřebení. Hlavními výstupy tribologických měření bývá průběh a hodnota koeficientu tření a míry opotřebení. V technické praxi se nejvíce vyskytuje abrazivní opotřebení. Uvádí se, že až v 50% případů dochází k porušení součástek právě díky abrazi. [40] Obecně lze metody pro hodnocení abrazivního opotřebení dělit dle typu abraziva, vzájemného pohybu těles a dle geometrie protitělesa. Základní dělení zkoušek je na zkoušky s vázaným nebo s volným abrazivem. [37, 41]

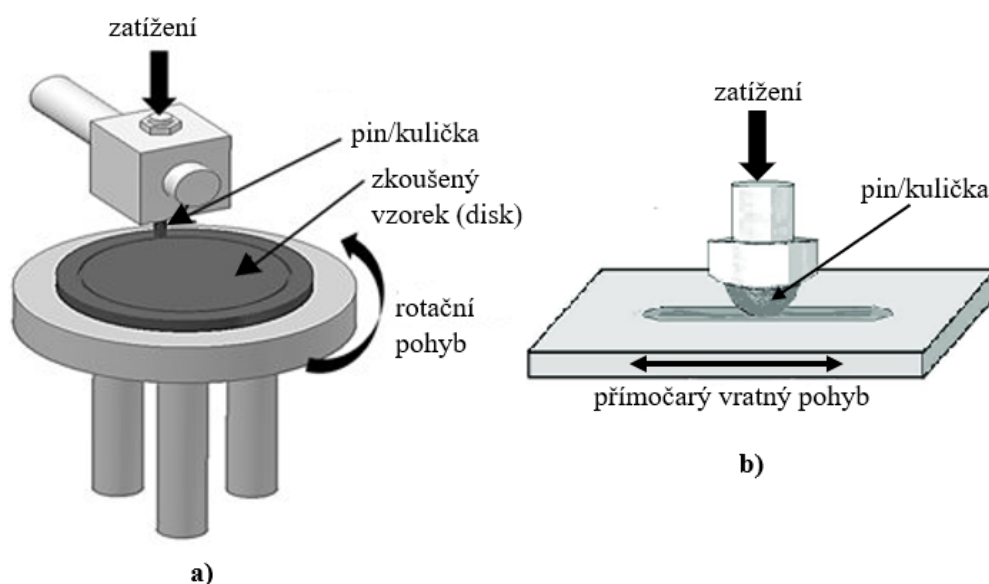
Mezi představitele zkoušek s volným abrazivem se řadí především „Sand-slurry testy“ (viz obr. 2.23). Zkoumaný vzorek, který je uchycen na hřídeli, se umístí do uzavřené nádoby, kde se ve většině případů nachází směs vody a abrazivních částic. Zkoumaný vzorek v abrazivní směsi koná rotační pohyb a narážení abrazivních částic se opotřebovává. Výsledek této metody spočívá ve vyhodnocení relativního hmotnostního úbytku materiálu. [37]



Obr. 2.23 Schéma zařízení pro „Sand-slurry test“ [37, 42]

Zkoušky s vázaným abrazivem neboli třecí metody, spočívají ve vzájemném pohybu zkoumaného materiálu a protitělesa, které mohou být v plošném, přímkovém nebo bodovém kontaktu. Typickými představiteli jsou metody „Pin-on-disc“ (ASTM G99-17)

a „Pin-on-flat“ (ASTM G133-05), které jsou znázorněny na obr. 2.24. Princip obou těchto metod spočívá v přitlačení protitělesa, kterým může být buď pin nebo kulička, na povrch zkoumaného materiálu. Pin nebo kulička jsou pevně uchyceny v ocelovém držáku ramene přístroje, na který lze umístit tělíska o různé hmotnosti, která následně vyvozují určité normálové zatížení na zkoumaný vzorek. V případě metody „Pin-on-disc“ vykonává buď protitěleso nebo zkoumaný vzorek rotační pohyb, což má za následek opotřebení v podobě kruhového profilu na zkoumaném vzorku. Metoda „Pin-on-flat“ se od předešlé metody liší pouze v relativním pohybu, v tomto případě se jedná o přímočarý vratný pohyb, který má za následek vznik přímkového profilu na zkoumaném vzorku. Míru opotřebení u obou metod lze stanovit pomocí úbytku hmotnosti zkoumaného vzorku nebo mikroskopicky (např. konfokálním mikroskopem), kde je měřena hloubka a šířka opotřebované drážky. [37, 41, 43, 44]



Obr. 2.24 Schéma zařízení pro metodu „Pin-on-disc“ (a) a „Pin-on-flat“ (b) [45, 46]

### 3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá výzkumem a hodnocením tribologických vlastností kompozitních struktur na bázi kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerátu) (PHBV) s přírodním odpadním plnivem v podobě mleté/nemleté kávové sedliny (KSm/KSn) a mletých rýžových slupek (RS) před a po klimatickém stárnutí. Cílem tohoto experimentálního výzkumu je hodnocení abrazivního opotřebení kompozitních struktur před a po klimatickém stárnutí a charakterizovat vliv použitých typů matic a plniv na výslednou míru opotřebení.

#### 3.1 Materiálová charakteristika biopolymerní matrice

Pro výrobu kompozitních struktur byly použity dva typy matrice v podobě granulátu, a to PLLA s obchodním označením Luminy L130 (viz příloha 1) od firmy Total Corbion a PHBV s obchodním označením Natureplast PHI 002 (viz příloha 2) od firmy Natureplast, viz obr. 3.1.



Obr. 3.1 Biopolymerní matrice v podobě granulátu pro přípravu kompozitních struktur, PLLA Luminy L130 (vlevo) a PHBV Natureplast PHI 002 (vpravo)

Biopolymer PLLA Luminy L130 je vysokoteplotní opticky aktivní homopolymer s izotaktickou konfigurací L-stereoizomeru na chirálním uhlíku v makromolekulárním řetězci se stereochemickou čistotou L-izomerů minimálně 99 %. Jedná se o termoplastický semikrystalický biopolymer se střední viskozitou a vyšší mírou krystalizace, který je vhodný především pro technologii vstřikování a zvláknování. Při použití technologie vstřikování závisí jeho nadmolekulární struktura na teplotě formy, v případě teploty formy 20 až 30 °C vykazuje amorfní nadmolekulární strukturu a v případě vstřikování do formy o teplotě 90 až 100 °C vykazuje strukturu s vyšším krystalickým podílem. Při výrobě zkušebních vzorků

technologií vstřikování byla teplota formy 20 °C, z čehož vyplývá, že výsledná vstřikovaná deska z granulátu PLLA Luminy L130 vykazovala amorfni nadmolekulární strukturu. [47]

Biopolymer polyhydroxybutyrát-co-hydroxyvalerátu (PHBV) Natureplast PHI 002 je termoplastický polyester vyráběný z obnovitelné biomasy. Jedná se o semikrystalický, neprůhledný, tuhý kopolymer s obsahem hydroxybutyrátu 97 % a hydroxyvalerátu 3 %. Tento biopolymer je speciálně vyvinut pro technologii vstřikování, ale lze ho použít i pro technologii tvarování za tepla. [48, 49]

V tab. 3.1 jsou uvedeny typické materiálové vlastnosti obou použitých biopolymerů.

Tab. 3.1 Vlastnosti biopolymerů PLLA Luminy L130 a PHBV Natureplast PHI 002 [47, 48, 50]

Materiál	$\rho$ [g·cm <sup>-3</sup> ]	$M_w$ [g·mol <sup>-1</sup> ]	$T_g$ [°C]	$T_{p,m}$ [°C]	$E_f$ [GPa]
PLLA Luminy L130	1,24	170,0	55 - 60	175	3,5
PHBV Natureplast PHI 002	1,25	274,8	5	170	4,2

### 3.2 Materiálová charakteristika plniva

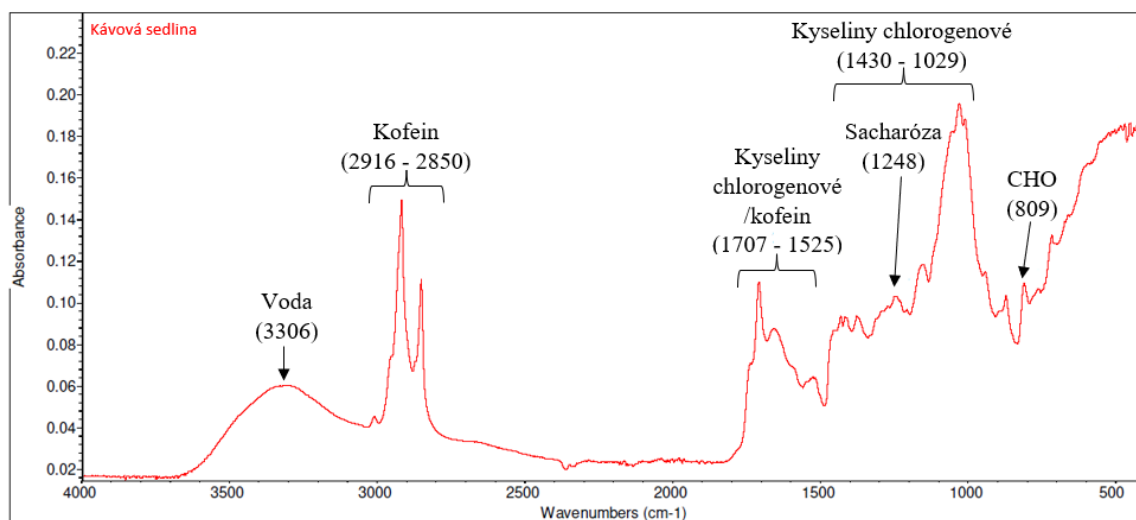
K výrobě kompozitních struktur byla použita přírodní odpadní plniva na bázi kávové sedliny a rýžových slupek (viz obr. 3.2). Kávová sedlina byla získaná na katedře strojírenské technologie jako odpad při přípravě kávy De Longhi Kimbo 100% Arabica (Brazílie/Peru) a rýžové slupky byly získány od firmy Svoboda-Fraňková s.r.o.



Obr. 3.2 Plniva v podobě kávové sedliny (vlevo) a rýžových slupek (vpravo)

Kávová sedlina byla před přípravou kompozitních struktur podrobena infračervené spektrometrii za účelem získání charakteristického infračerveného spektra a chemického

složení. Měření probíhalo na zařízení Nicolet iS10 při spektrálním rozsahu vlnočtů ( $4000 - 400$ )  $\text{cm}^{-1}$  a s rychlostí měření 32 skenů za sekundu (při rozlišení  $4,0 \text{ cm}^{-1}$ ). Infračervené spektrum bylo měřeno metodou vícenásobného zeslabeného úplného odrazu (ATR) jehož princip spočívá v zeslabení reflexe záření o určité vlnové délce, které bylo absorbováno zkoumaným vzorkem. Infračervené (elektromagnetické) záření vyvolá ve zkoumaném vzorku pohyb molekuly spojený se změnou dipólového momentu, čímž dochází k rotačně vibračnímu pohybu vazeb v molekule, což má za následek absorpci infračerveného záření charakteristického pro tuto danou vazbu. Ze záznamu FTIR spektra lze následně vyčíst typy funkčních skupin a vazeb, které odpovídají konkrétnímu prvkovému chemickému složení. [51] V případě kávové sedliny měření potvrdilo předpokládaný obsah vody, kofeinu, chlorogenových kyselin, sacharózy a cyklických sloučenin (CHO), viz obr. 3.3. [52]



Obr. 3.3 Infračervené spektrum kávové sedliny De Longhi Kimbo 100% Arabica (Brazílie/Peru)

Pro přípravu kompozitních struktur byla kávová sedlina použita ve dvou variantách, jako nemletá kávová sedlina (KS<sub>n</sub>) a mletá kávová sedlina (KS<sub>m</sub>). Mletí kávové sedliny bylo realizováno na rotorovém mlýnu Retsch ZM 200 (viz obr. 3.4) při rychlosti  $18000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$  s pevným kruhovým sítem s velikostí otvorů 0,2 mm. Materiál v podobě kávové sedliny byl pomocí násypky dávkován do rotoru mlýnu, kde byl vystaven dvoustupňovému systému mletí (drcení a následnému jemnému mletí), který zajišťuje velmi rychlé zpracování materiálu, jež zůstává v mlecí komoře pouze po velmi krátkou dobu, díky čemuž je eliminováno jeho teplotní namáhání, které by mohlo zapříčinit jeho případné strukturální změny. [53]





*Obr. 3.4 Rotorový mlýn Retsch ZM 200 [4] a mletá kávová sedlina (KSm)*

Velikost částic mleté i nemleté kávové sedliny byla měřena na laserovém difrakčním analyzátoru Horiba LA-920 (viz obr. 3.5). Tento analyzátor využívá optický systém, který disponuje helium-neonovým laserem o výkonu 1 mW a wolframovou lampou o výkonu 50 W, jejichž kombinace umožňuje měření velikosti částic v rozsahu (0,02 – 2000)  $\mu\text{m}$ . Princip měření velikosti částic spočívá v zachycení odraženého světla, které dopadalo na měřenou částici. Odražené světlo je zachytáváno pomocí křemíkových fotodiód na kruhovém detektoru, které jsou rozděleny do 75 sekcí. Vysoká přesnost měření je zaručena díky 13 fotodiódám a také díky vysokofrekvenční ultrazvukové sondě o frekvenci 20 kHz, která má za úkol rozbíjet shluky částic, které mají tendenci se tvořit a mohly by znehodnotit výslednou velikost měřených částic. [54]

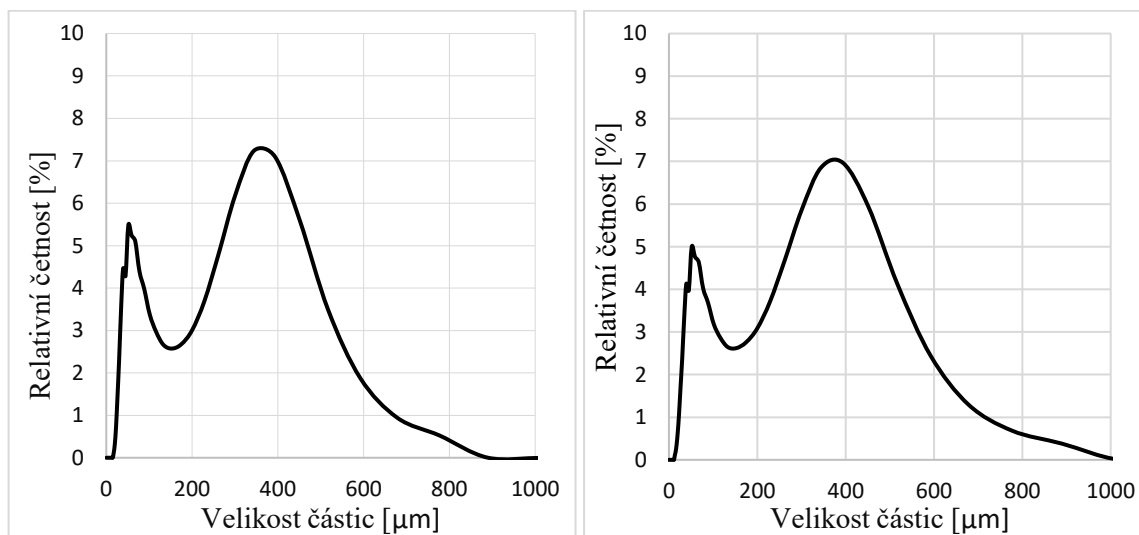


*Obr. 3.5 Difrakční analyzátor Horiba LA-920 [5]*

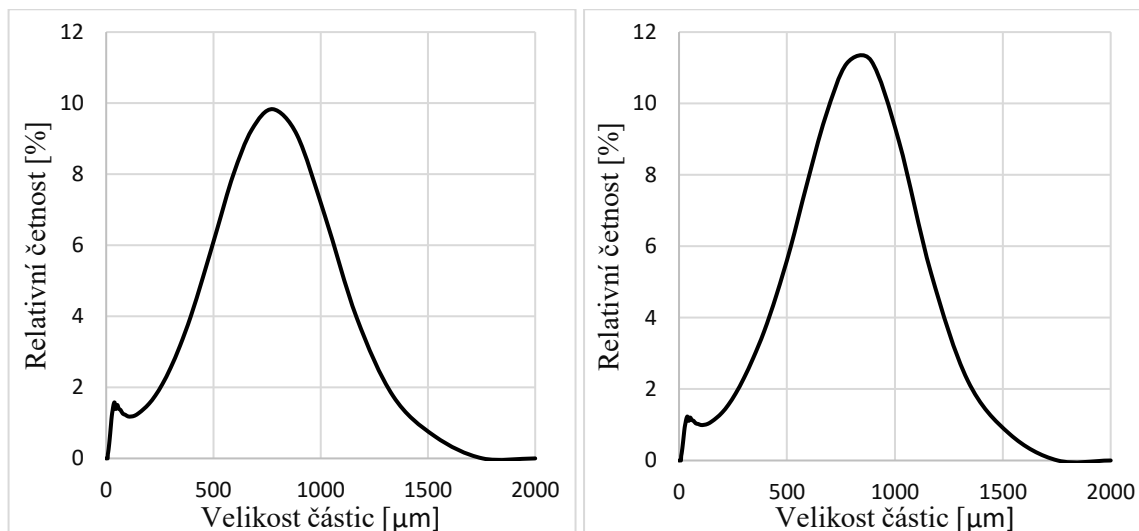
Pro zaručení správného měření byla provedena kalibrace laseru a čoček a před zahájením samotného měření byla cirkulační komora analyzátoru propláchnuta destilovanou vodou, aby se zamezilo případnému výskytu nečistot nebo cizích částic, které by mohly ovlivnit výsledek měření. Následně mohlo být zahájeno samotné automatické měření, jehož výsledkem byl medián, průměrná velikost částic a jejich četnost v měřeném vzorku. Celkem byla provedena čtyři měření, dvě měření pro mletou kávovou sedlinu a dvě měření pro nemletou kávovou sedlinu (výsledné hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.2). Ze získaných hodnot byly sestrojeny distribuční křivky, které jsou uvedeny na obr. 3.6 a obr. 3.7.

Tab. 3.2 Výsledky měření velikosti částic mleté a nemleté kávové sedliny

Měření	Kávová sedlina mletá		Kávová sedlina nemletá	
	Medián [μm]	Průměrná velikost [μm]	Medián [μm]	Průměrná velikost [μm]
1	131	191	510	501
2	143	201	583	559
<b>Průměrná hodnota</b>	<b>137</b>	<b>196</b>	<b>547</b>	<b>530</b>



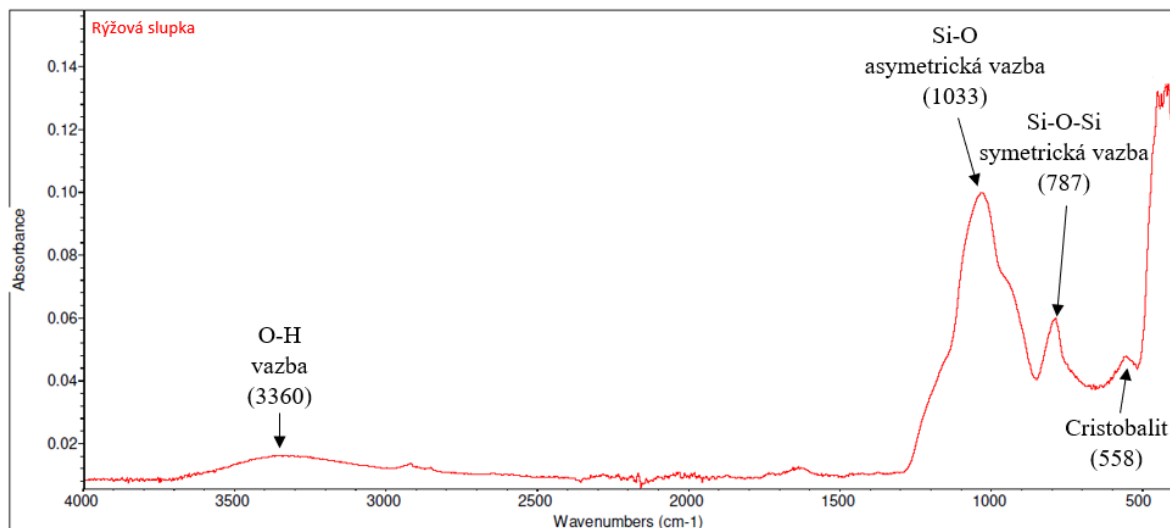
Obr. 3.6 Distribuční křivky velikosti částic mleté kávové sedliny (KSm) z prvního (vlevo) a z druhého měření (vpravo)



*Obr. 3.7 Distribuční křivky velikosti částic nemleté kávové sedliny (KSn) z prvního (vlevo) a z druhého měření (vpravo)*

Výsledná průměrná velikost částic pro mletou kávovou sedlinu je 196  $\mu\text{m}$  a pro nemletou kávovou sedlinu 530  $\mu\text{m}$ . Z distribučních křivek lze vyčíst, že v průměru byla největší relativní četnost u velikosti 344  $\mu\text{m}$  respektive 394  $\mu\text{m}$  (pro mletou KS) a u velikosti 777  $\mu\text{m}$  respektive 890  $\mu\text{m}$  (pro nemletou KS). U všech distribučních křivek si lze také povšimnout nárůstu relativní četnosti u velikosti částic kolem 50  $\mu\text{m}$ , který je pravděpodobně způsoben rozemletím křehkých částic kávové sedliny na menší rozměry.

Druhým typem plniva, které bylo použito pro výrobu kompozitních struktur, byly rýžové slupky. Také ty byly podrobeny infračervené spektrometrii za stejných definovaných podmínek jako kávová sedlina. Ze záznamu FTIR spektra pro rýžovou slupku lze vyčíst, že na vlnočtu 3360  $\text{cm}^{-1}$  je indikována přítomnost O-H vazby, která by mohla odpovídat vodě nebo silanolům, což jsou sloučeniny křemíku s uhlovodíkovým zbytkem ( $\text{Si-CH}_2$ ) nebo se skupinou OH ( $\text{Si-OH}$ ) a siloxanům (silikonům), což jsou sloučeniny, kde jsou dva atomy křemíku propojeny jedním atomem kyslíku ( $\text{Si-O-Si}$ ), na které se může dále připojit např. OH skupina ( $\text{Si-O-Si-OH}$ ). Tato skutečnost je pak potvrzena intenzivní absorpcí na vlnočtu 1033  $\text{cm}^{-1}$  způsobenou vibracemi asymetrické Si-O vazby (silanoly) a na vlnočtu 787  $\text{cm}^{-1}$  způsobenou vibracemi symetrické vazby Si-O-Si (siloxany). Na vlnočtu 558  $\text{cm}^{-1}$  lze ještě pozorovat slabou absorpci, která je charakteristická pro krystalický cristobalit, což je krystalická forma oxidu křemičitého (viz obr. 3.8). [55]



Obr. 3.8 FTIR spektrum rýžové slupky od firmy Svoboda-Fraňková s.r.o

Před samotnou výrobou kompozitních struktur byly rýžové slupky namlety talířovým mlýnem (viz obr. 3.9), který byl sestaven na Technické univerzitě v Liberci, a který je používám převážně pro mletí přírodních materiálů. Materiál v podobě rýžových slupek byl vložen do násypky, ze které byl pomocí šneku odváděn na mlecí talíř, kde následkem přtlaku od otočného talíře docházelo k jeho mletí. Přtlak otočného talíře byl regulován pomocí rychlosti otáček, které v případě mletí rýžových slupek byly  $60 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$ . Výsledná průměrná velikost mletých rýžových slupek byla přibližně 2 mm (stanoveno mikroskopicky). Přesnější určení velikosti částic mletých rýžových slupek pomocí dynamického rozptylu světla nebylo možné stanovit vzhledem k jejich nepravidelnému tvaru.



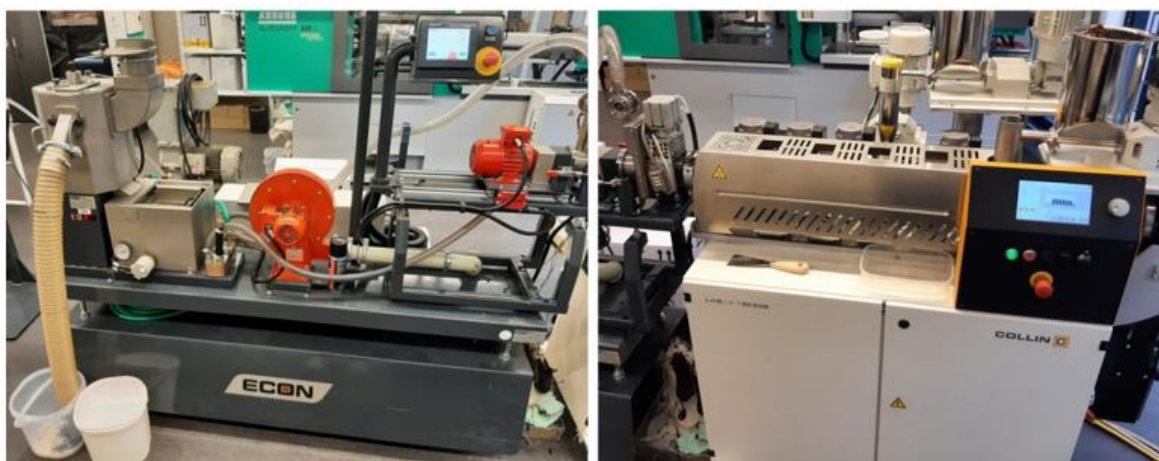
Obr. 3.9 Talířový mlýn [32] a mleté rýžové slupky

### 3.3 Příprava kompozitů a výroba zkušebních vzorků

Pro přípravu kompozitů byla nejprve použita kompaundační linka, na které probíhalo kompaundování materiálových složek, jež byly následně použity pro výrobu zkušebních vzorků v podobě kompozitních desek technologií vstřikování.

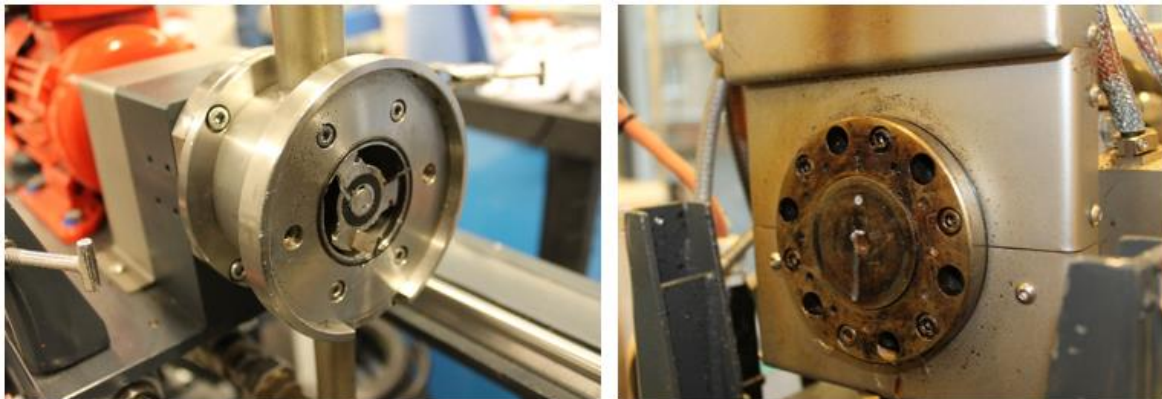
#### 3.3.1 Kompaundace materiálu

Při kompaundaci bylo k biopolymerům přidáno 20 hm% přírodního částicového plniva (mletá/nemletá kávová sedlina a mleté rýžové slupky). Samotná kompaundace byla realizována na kompaundační lince sestávající se z extrudéru Collin ZK 25E a granulační jednotky ECON EWA 10, která disponuje kombinovaným chlazením voda/vzduch (viz obr. 3.10).



Obr. 3.10 Granulační jednotka ECON EWA 10 (vlevo) a extrudér Collin ZK 25E (vpravo)

Do násypky extrudéru byl přiváděn vysušený granulát PLLA, příp. PHBV a přírodní částicové plnivo. Polymery a přírodní částicové plnivo byly sušeny ve vakuové sušárně Binder VD53 při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin. Z násypky byl materiál odebrán rychlostí 4 kg·hod<sup>-1</sup> a přiváděn do tavicí komory, která disponuje dvěma segmentovými šneky o průměru  $D = 25$  mm a délce 36D. V tavicí komoře byl materiál s částicovým plnivem roztaven, homogenizován a následně přes vytlačovací hlavu vytlačován do prostoru, kde došlo k jeho odřezávání pomocí nožové hlavy granulační jednotky (viz obr. 3.11). Po odřezání byl nově vzniklý granulát kompozitu unášen proudem vody potrubím do cyklónu granulační jednotky, kde byl pomocí odstředivé síly oddělen od vody a následně sypán do předem připravené nádoby.



Obr. 3.11 Nožová hlava granulární jednotky ECON EWA 10 (vlevo)  
a vytlačovací hlava extrudéru Collin ZK 25E (vpravo)

Kompaundace materiálu byla realizována za předem definovaných podmínek uvedených v tab. 3.3.

Tab. 3.3 Technologické parametry pro proces kompaundace

Parametr	Hodnota	Jednotka						
Otáčky šneků	150	ot·min <sup>-1</sup>						
Otáčky nožové hlavy	2500	ot·min <sup>-1</sup>						
Teplota temperačního média granulátoru (voda)	20	°C						
Rychlost dávkování	4	kg·hod <sup>-1</sup>						
<b>Teplotní profil dvoušnekového extrudéru</b>								
<b>PLLA</b>								
násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	ventil	tryska
55 °C	150 °C	155 °C	160 °C	165 °C	165 °C	160 °C	170 °C	170 °C
<b>PHBV</b>								
násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	ventil	tryska
40 °C	145 °C	150 °C	155 °C	160 °C	160 °C	155 °C	165 °C	165 °C

Výsledkem procesu kompaundace byly tři šarže granulátu pro každý základní polymer: PLLA s 20 hm% mleté kávové sedliny, PLLA s 20 hm% nemleté kávové sedliny, PLLA s 20 hm% mletých rýžových slupek, PHBV s 20 hm% mleté kávové sedliny, PHBV s 20 hm% nemleté kávové sedliny a PHBV s 20 hm% mletých rýžových slupek, viz obr. 3.12 a obr. 3.13.



*Obr. 3.12 Biopolymer PLLA s 20 hm% nemleté kávové sedliny (vlevo), s 20 hm% mleté kávové sedliny (uprostřed) a 20 hm% mletých rýžových slupek (vpravo)*



*Obr. 3.13 Biopolymer PHBV s 20 hm% nemleté kávové sedliny (vlevo), s 20 hm% mleté kávové sedliny (uprostřed) a 20 hm% mletých rýžových slupek (vpravo)*

### 3.3.2 Vstřikování kompozitních desek

Vstřikování kompozitních desek bylo realizováno na hydraulickém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290 (viz obr. 3.14), kde byl do násypky dávkován granulát základního materiálu v podobě PLLA, respektive PHBV, který byl míchán s přesně stanoveným množstvím kompaudovaného materiálu s 20 hm% přírodního plniva tak, aby výsledné vstřikované kompozitní desky obsahovaly 10 hm%, 15hm% a 20 hm% mleté a nemleté kávové sedliny a mletých rýžových slupek. U kompozitů PLLA s mletou a nemletou kávovou sedlinou byly pro porovnání připraveny také desky s 5 hm% částicového plniva. Z násypky byl materiál dále rotačním pohybem šneku odebírán a dávkován do tavicí komory, kde docházelo k jeho homogenizaci a plastifikaci, a odkud byl následně vstřikován do tvarové dutiny vstřikovací formy. Vstřikování kompozitních desek bylo realizováno dle technologických parametrů uvedených v tab. 3.4.



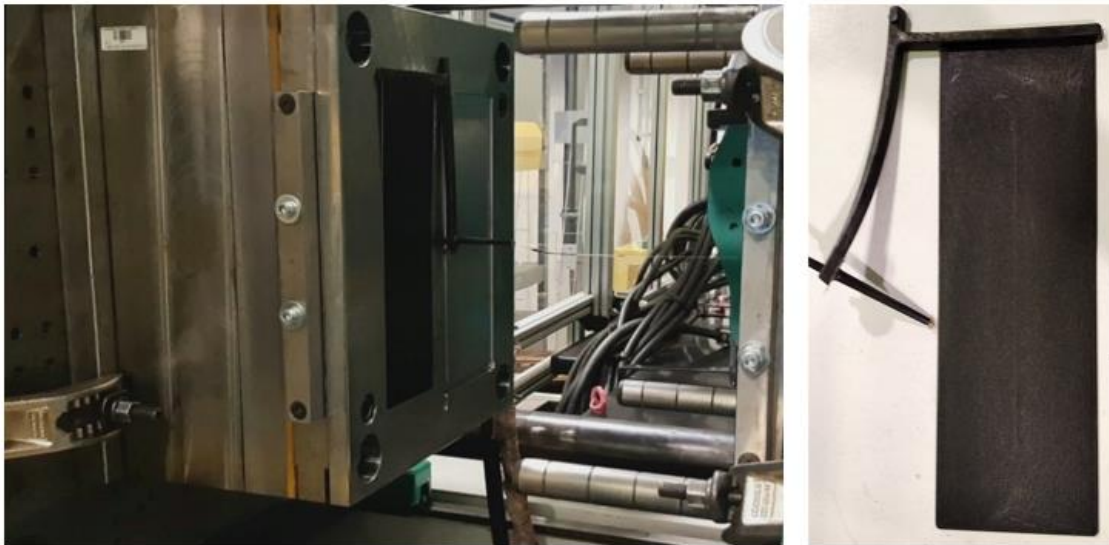
Obr. 3.14 Hydraulický vstřikovací stroj Arburg Allrounder 520 S 1600-290 [56]

Tab. 3.4 Technologické parametry pro proces vstřikování kompozitních desek

Parametr	Hodnota		Jednotka
	PLLA	PHBV	
Teplota taveniny (teploty na topných zónách)	180/185/190/195/205	160/170/180/185/190	°C
Teplota formy	20	60	°C
Obvodová rychlost šneku	15	15	m·min <sup>-1</sup>
Rychlost vstřikování	25	15	cm <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup>
Objem taveniny	140	140	cm <sup>3</sup>
Bod přepnutí na dotlak	22	22	cm <sup>3</sup>
Velikost dotlaku	85	35	MPa
Doba dotlaku	15	15	s
Doba cyklu	45	45	s
Uzavírací síla formy	1600	1600	kN

Pro výrobu kompozitních desek byla použita „family“ vstřikovací forma s dvěma tvarovými dutinami s rozdílnou geometrií lišící se v tloušťce vstřikované desky. Pro samotné vstřikování kompozitní desky byla použita pouze tvarová dutina s rozměry 300 x 300 x 2 mm a druhá byla zaslepena. Na obr. 3.15 lze vidět tvarovou dutinu formy během procesu vstřikování spolu s kompozitní deskou a vtokovým systémem.





*Obr. 3.15 Vstříkovací forma s vystříknutou kompozitní deskou*

### 3.4 Klimatické stárnutí zkušebních vzorků

Pro stanovení vlivu stárnutí na změnu tribologických vlastností kompozitních struktur byly zkušební vzorky v podobě desek vystaveny specifickým podmínkám umělého klimatického stárnutí (teplotě, vlhkosti a slunečnímu svitu). Stárnutí bylo realizováno v solární klimatické skříni SUN 3600 Vötsch (viz obr. 3.16), která jako zdroj záření využívá dva metalhalogenidové zářiče o příkonu 4 kW. Intenzita těchto zářičů se pohybuje v rozmezí 400 až 1500 W/m<sup>2</sup> v globálním spektru záření od 280 do 3000 nm. [57] Klimatická skříň disponuje filtračním systémem pro simulaci vnějších podmínek (outdoor) a vnitřních podmínek (indoor), které jsou realizovány pomocí okenního skla vestavěného v ozařovacím modulu. Součástí klimatické skříně je také generátor páry, který zvlhčuje zkušební vzorky a kondenzační chladič, který naopak vlhkost z komory odvádí.

Klimatické stárnutí zkušebních vzorků bylo realizováno jako dlouhodobá zkouška v souladu s normou DIN 75220. Dlouhodobá zkouška probíhala za konstantních ozařovacích podmínek (teploty zkušební skříně, relativní vlhkosti a intenzity záření) po dobu 240 hodin. Zkušební vzorky byly uloženy v klimatické komoře, kde byly vystaveny podmínkám denního venkovního vlhkého klimatu s intenzitou záření  $1000 \pm 100 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , relativní vlhkostí  $65 \pm 5 \%$  a s teplotou zkušební skříně, která byla z doporučené hodnoty  $42 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$  snížena na hodnotu  $28 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$ , vzhledem k nízké teplotě skelného přechodu. Teplota černého standardu měřená v průběhu klimatického stárnutí dosahovala hodnoty  $70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vzhledem k použitému globálnímu spektru záření lze očekávat změny v morfologické struktuře kompozitů. Z tohoto důvodu byly strukturní změny materiálů následně hodnoceny metodou diferenční snímací kalorimetrie a také stanovení tvrdosti metodou Shore D.



Obr. 3.16 Kompozitní desky v klimatické komoře pro solární simulaci SUN 3600 Vötsch

### 3.5 Diferenční snímací kalorimetrie

Pro sledování a určení teplotních a strukturních změn materiálů zkušebních vzorků před a po vystavení podmínkám klimatického stárnutí, ovlivňující výsledné opotřebení materiálů, byla provedena analýza metodou diferenční snímací kalorimetrie (DSC) dle ČSN EN ISO 11357. Z každé zkušební desky byl odebrán vzorek materiálu pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (viz obr. 3.17) o tloušťce cca 350  $\mu\text{m}$ . Použitím rotačního mikrotomu byl zaručen minimální rozptyl v hmotnosti měřených vzorků, která činila  $(5,0 \pm 0,5)$  mg. Měření hmotnosti vzorků bylo realizováno na vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (viz obr. 3.17). Nízká hodnota hmotnosti a její malý rozptyl zaručovaly velmi dobrou přesnost měření s minimálním teplotním spádem. Po odebrání a zvážení zkušebního vzorku byl tento vložen do hliníkové misky s víčkem a zalisován pomocí ručního lisu Mettler Toledo (viz obr. 3.17). Takto připravený zalisovaný vzorek se následně vložil do zásobníku automatického podavače vzorků diferenčního snímacího kalorimetru Mettler Toledo DSC1/700 (viz obr. 3.18).

Princip diferenční snímací kalorimetrie spočívá v zahřívání a ochlazování studovaného vzorku společně s referenčním vzorkem, kterým je prázdná hliníková miska (vzduch). Během procesu zahřívání a ochlazování je zaznamenávána rozdílná hodnota dodaného nebo odebraného tepelného toku mezi studovaným a referenčním vzorkem pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi nimi. U studovaného vzorku může dojít ke třem možným situacím: ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj (oba vzorky jsou zahřívány a chlazeny stejnou rychlostí) nebo ve studovaném vzorku proběhne endotermický, případně exotermický děj, tedy např. tání nebo krystalizace.



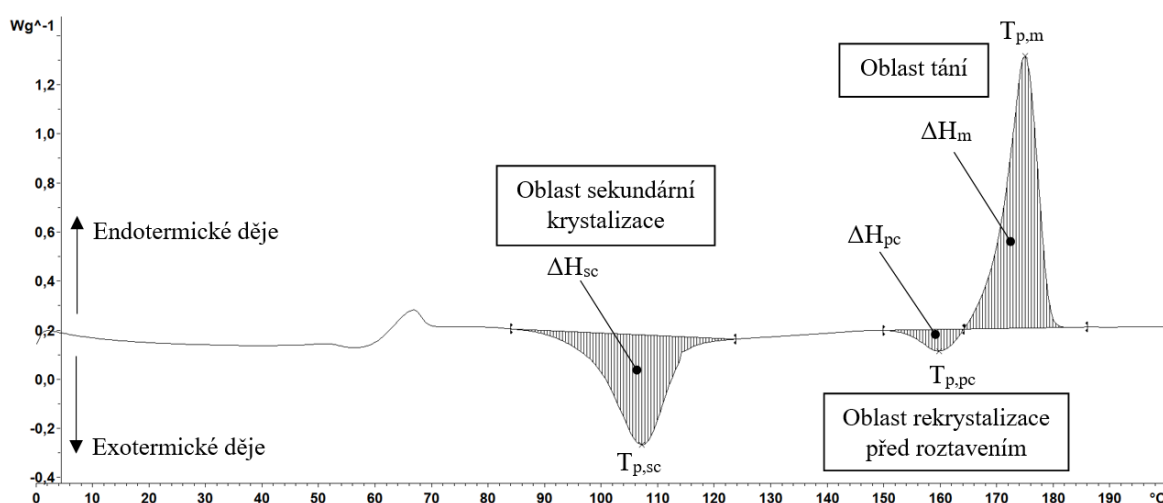
Obr. 3.17 Rotační mikrotom Leica RM 2255 (vlevo), váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (uprostřed) a ruční lis Mettler Toledo (vpravo)



Obr. 3.18 Diferenční snímací kalorimetr Mettler Toledo DSC1/700 s detailem na zásobník s automatickým podavačem vzorků

Výsledkem DSC analýzy je DSC křivka znázorňující grafickou závislost změny tepelného toku na teplotě nebo čase, který je následně vyhodnocován pomocí programu

STARe Evaluation Software (viz obr. 3.19). Záznamy DSC křivek jsou uvedeny v příloze 3 a v příloze 4.



Obr. 3.19 Vyhodnocení DSC křivky pomocí programu STARe Evaluation Software

Samotné experimentální měření zkušebních vzorků bylo realizováno v inertní atmosféře dusíku ( $N_2$ ) za účelem zamezení předčasné degradace materiálu podle uvedeného teplotního programu (viz tab. 3.5).

Tab. 3.5 DSC teplotní program

DSC PROGRAM			
Parametr		Hodnota	Jednotka
<b>OHŘEV</b>	Počáteční teplota	0	°C
	Konečná teplota	200	°C
	Rychlost	10	°C·min <sup>-1</sup>
Proplachovací plyn		dusík	-
Proudící rychlost proplachovacího plynu		50	ml·min <sup>-1</sup>

Pro každý vzorek byla naměřena DSC křivka, ze které byly následně stanoveny termické vlastnosti, které byly hodnoceny z prvního ohřevu, který odráží podmínky zpracování zkušebního vzorku. Na DSC křivce byly sledovány hodnoty termických vlastností: teplota tání ( $T_{p,m}$ ), teplota sekundární (dodatečné) krystalizace ( $T_{p,sc}$ ), teplota rekrytalizace před roztavením ( $T_{p,pc}$ ), změna měrné entalpie tání ( $\Delta H_m$ ), změna měrné entalpie sekundární (dodatečné) krystalizace ( $\Delta H_{sc}$ ), změna měrné entalpie rekrytalizace před roztavením ( $\Delta H_{pc}$ ). Z naměřených hodnot měrných entalpií byla stanovena hodnota stupně krystalinity dle rovnice (3.1), kde byla pro změnu měrné entalpie tání 100 % krystalického PLLA použita hodnota  $106 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [58] případně pro PHBV  $146 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [59].

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{sc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1-w)} \cdot 100 \quad (3.1)$$

kde je:

$X_c$ – hmotnostní krystalický podíl (stupeň krystalinity)	[%]
$\Delta H_m$ – změna měrné entalpie tání	[J·g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{pc}$ – změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením	[J·g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{sc}$ – změna měrné entalpie sekundární (dodatečné) krystalizace	[J·g <sup>-1</sup> ]
$\Delta H_{m100}$ – změna měrné entalpie tání 100 % krystalického polymeru	[J·g <sup>-1</sup> ]
w – podíl aditiv ve vzorku	[-]

Hodnoty termických vlastností a stupně krystalinity kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA a na bázi PHBV jsou uvedeny v tab. 3.6 až tab. 3.9. U kompozitních struktur PHBV nedochází k sekundární (dodatečné) krystalizaci ( $\Delta H_{sc}$ ) ani k rekrystalizaci před roztavením ( $\Delta H_{pc}$ ).

Tab. 3.6 Hodnoty z DSC analýzy pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA před stárnutím

Před stárnutím							
Materiál	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,sc}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{sc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{pc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$X_c$ [%]
PLLA	175,0	107,2	159,8	44,1	34,6	3,5	5,7
PLLA 5 KSn	175,2	95,6	156,3	46,0	24,1	6,4	15,5
PLLA 10 KSn	175,0	87,4	154,0	44,0	24,1	6,1	14,4
PLLA 15 KSn	176,2	85,4	153,5	42,8	20,2	4,9	19,6
PLLA 20 KSn	173,5	82,7	152,2	40,8	18,5	4,7	20,8
PLLA 5 KSm	174,7	91,4	155,0	41,8	22,0	6,4	13,3
PLLA 10 KSm	174,0	86,2	153,3	43,2	22,1	5,7	16,2
PLLA 15 KSm	173,2	82,9	152,3	42,6	20,3	5,5	18,6
PLLA 20 KSm	173,2	80,9	151,8	41,9	18,6	4,3	22,5
PLLA 10 RS	175,5	96,9	157,6	43,8	25,7	6,2	12,5
PLLA 15 RS	175,0	95,6	157,1	42,7	23,1	5,6	15,5
PLLA 20 RS	174,7	94,7	156,8	37,3	20,0	4,8	14,7

Tab. 3.7 Hodnoty z DSC pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA po stárnutí

Po stárnutí							
Materiál	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,sc}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{sc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{pc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$X_c$ [%]
PLLA	176,7	108,0	160,3	44,2	34,0	3,5	6,3
PLLA 5 KSn	174,0	/	155,1	46,9	/	3,4	43,2
PLLA 10 KSn	175,4	/	155,3	45,6	/	2,5	45,1
PLLA 15 KSn	173,1	/	155,3	45,1	/	2,5	47,2
PLLA 20 KSn	173,0	/	154,0	41,0	/	2,8	45,0
PLLA 5 KSm	174,9	/	154,3	46,8	/	3,7	42,8
PLLA 10 KSm	174,3	/	154,0	44,8	/	3,0	43,9
PLLA 15 KSm	172,9	/	154,1	43,6	/	2,5	45,7
PLLA 20 KSm	172,7	/	153,3	40,1	/	2,5	44,3
PLLA 10 RS	175,3	/	155,5	42,9	/	3,4	41,5
PLLA 15 RS	174,5	/	156,3	42,4	/	3,6	43,1
PLLA 20 RS	175,2	/	156,0	39,1	/	3,2	42,3

Tab. 3.8 Hodnoty z DSC pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV před stárnutím

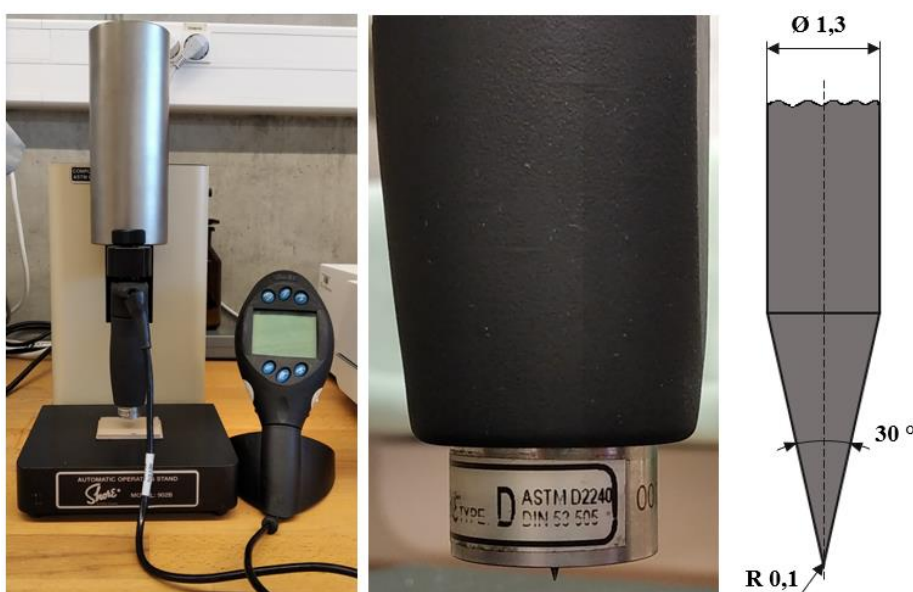
Před stárnutím							
Materiál	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,sc}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{sc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{pc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$X_c$ [%]
PHBV	171,0	/	/	89,2	/	/	61,1
PHBV 10 KSn	171,4	/	/	77,3	/	/	58,8
PHBV 15 KSn	169,6	/	/	76,7	/	/	61,8
PHBV 20 KSn	173,7	/	/	77,2	/	/	66,1
PHBV 10 KSm	171,3	/	/	71,4	/	/	54,3
PHBV 15 KSm	174,7	/	/	74,3	/	/	59,9
PHBV 20 KSm	173,8	/	/	59,2	/	/	50,7
PHBV 10 RS	175,5	/	/	80,0	/	/	60,9
PHBV 15 RS	171,6	/	/	77,2	/	/	62,2
PHBV 20 RS	171,1	/	/	71,3	/	/	61,1

Tab. 3.9 Hodnoty z DSC pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV po stárnutí

Po stárnutí							
Materiál	$T_{p,m}$ [°C]	$T_{p,sc}$ [°C]	$T_{p,pc}$ [°C]	$\Delta H_m$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{sc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{pc}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$X_c$ [%]
PHBV	171,4	/	/	83,7	/	/	57,3
PHBV 10 KSn	176,1	/	/	83,3	/	/	63,4
PHBV 15 KSn	169,8	/	/	73,0	/	/	58,8
PHBV 20 KSn	173,6	/	/	79,5	/	/	68,0
PHBV 10 KSm	172,0	/	/	74,8	/	/	56,9
PHBV 15 KSm	169,6	/	/	69,8	/	/	56,2
PHBV 20 KSm	173,4	/	/	64,6	/	/	55,3
PHBV 10 RS	176,1	/	/	79,3	/	/	60,4
PHBV 15 RS	172,6	/	/	77,6	/	/	62,5
PHBV 20 RS	170,9	/	/	70,8	/	/	60,6

### 3.6 Tvrdost zkušebních vzorků

Měření tvrdosti bylo realizováno metodou Shore D/15 dle ČSN EN ISO 868 na tvrdoměru Instron Shore (viz obr. 3.20). Princip metody spočívá ve vtlačování hrotu ve tvaru kužele do zkušebního vzorku o minimální tloušťce 4 mm (lze dosáhnout vrstvením). Hodnota tvrdosti byla odečtena na stupnici přístroje po uplynutí 15 s. [60]



Obr. 3.20 Tvrdoměr Instron Shore (model S1) [59]

Průměrné hodnoty tvrdosti kompozitních struktur a matic na bázi PLLA a PHBV před a po dlouhodobé zkoušce klimatického stárnutí jsou uvedeny v tab. 3.10 a tab. 3.11. Dílčí záznamy měření jsou uvedeny v příloze 5.

Tab. 3.10 Hodnoty tvrdosti Shore D/15 pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA

Materiál	Před stárnutím	Po stárnutí
	Shore D [-]	Shore D [-]
PLLA	80,4 ± 0,1	80,7 ± 0,2
PLLA 5 KSn	79,0 ± 0,2	82,1 ± 0,1
PLLA 10 KSn	80,2 ± 0,2	82,1 ± 0,3
PLLA 15 KSn	78,9 ± 0,4	81,9 ± 0,3
PLLA 20 KSn	79,1 ± 0,3	80,8 ± 0,2
PLLA 5 KSm	79,7 ± 0,2	81,0 ± 0,1
PLLA 10 KSm	80,1 ± 0,2	81,1 ± 0,4
PLLA 15 KSm	79,6 ± 0,2	81,8 ± 0,2
PLLA 20 KSm	78,6 ± 0,4	81,0 ± 0,2
PLLA 10 RS	79,9 ± 0,4	81,8 ± 0,1
PLLA 15 RS	80,8 ± 0,2	82,3 ± 0,2
PLLA 20 RS	81,5 ± 0,4	83,3 ± 0,1

Tab. 3.11 Hodnoty tvrdosti Shore D/15 pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV

Materiál	Před stárnutím	Po stárnutí
	Shore D [-]	Shore D [-]
PHBV	78,3 ± 0,1	79,0 ± 0,4
PHBV 10 KSn	76,6 ± 0,3	77,6 ± 0,3
PHBV 15 KSn	75,9 ± 0,2	77,1 ± 0,3
PHBV 20 KSn	74,6 ± 0,3	76,5 ± 0,3
PHBV 10 KSm	75,8 ± 0,2	77,8 ± 0,2
PHBV 15 KSm	74,9 ± 0,1	76,8 ± 0,2
PHBV 20 KSm	73,7 ± 0,2	76,1 ± 0,2
PHBV 10 RS	77,9 ± 0,2	78,8 ± 0,2
PHBV 15 RS	78,4 ± 0,3	79,2 ± 0,1
PHBV 20 RS	78,1 ± 0,2	80,0 ± 0,2



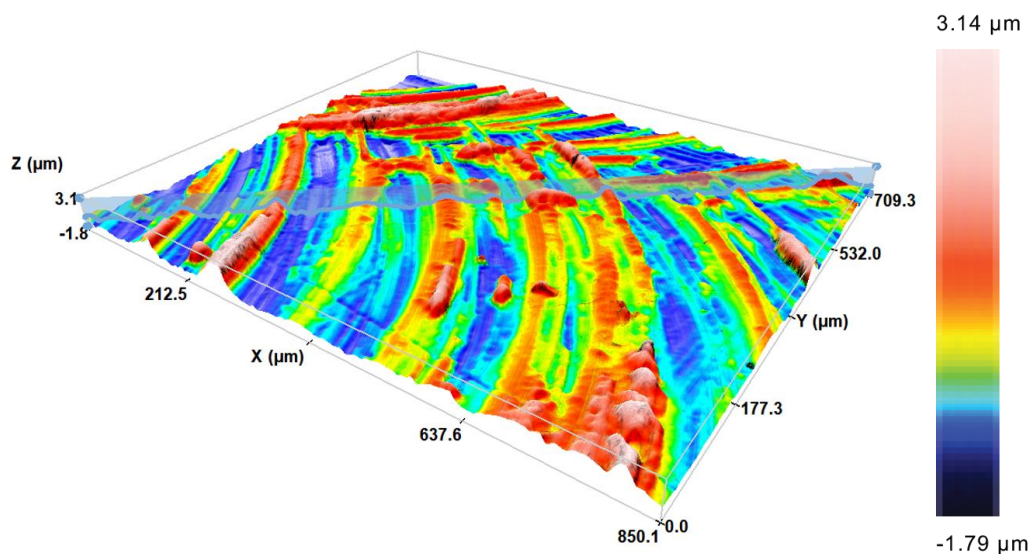
### 3.7 Drsnost povrchu zkušebních vzorků

Pro lepší pochopení problematiky míry opotřebení byla pro každé zkušební těleso naměřena drsnost povrchu před a po klimatickém stárnutí dle normy ČSN EN ISO 25178. Měření probíhalo na konfokálním mikroskopu SENSOFAR S Neox (viz obr. 3.21) při zvětšení 20x. Tento mikroskop umožňuje snímání vzorku konfokální a interferometrickou metodou, plošné a profilové měření a také měření drsnosti v souladu s normami ISO, EUR, ASME a DIN. Zdroj světla je zajištěn čtyřmi LED diodami, které umožňují pozorování v tmavém i světlém poli. Mikroskop je vybaven CCD/CMOS kamerou s min. rozlišením 1,3 Mpx s přenosovou rychlostí min. 28 fps ( $8,5344 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) v BaW (černobílém) režimu a 9fps ( $2,7432 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) v barevném režimu, která vertikálně skenuje vzorek, ze kterého získává souvislou sadu snímků, které následně seskládá a vytvoří ucelený obraz v osách XYZ. Mikroskop je dále vybaven motorizovaným stolcem, který umožňuje posuv ve všech osách (XYZ) a šesti objektivy (pět objektivů pro konfokální a jedním objektivem pro interferometrickou metodu). [61]



Obr. 3.21 Konfokální mikroskop SENSOFAR S Neox [61]

Výstupem měření pomocí konfokálního mikroskopu jsou hodnoty průměrné drsnosti povrchu ( $S_a$ ) a výška mezi nejnižším a nejvyšším místem povrchu ( $S_z$ ). Měřicí software, který lze vidět na obr. 3.22, graficky vykresluje povrch zkušebních vzorků, z kterého lze určit hodnoty plošných drsností.



Obr. 3.22 Povrch zkušební vzorku v softwaru konfokálního mikroskopu SENSO FAR S Neox

U každého vzorku byla provedena tři měření v různých částech povrchu, ze kterých se následně stanovily průměrné hodnoty uvedené v tab. 3.12 a v tab. 3.13. Dílčí záznamy měření jsou uvedeny v příloze 6 až 9. Drsnost povrchu zkušebních vzorků je značně ovlivněna kvalitou dutiny vstřikovací formy, která se projeví na povrchu výstřiku (lze vidět stopy po obrábění, respektive leštění formy).

Tab. 3.12 Hodnoty plošných drsností pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]
PLLA	0,54 ± 0,04	3,98 ± 0,12	0,60 ± 0,13	4,12 ± 0,39
PLLA 5 KSn	0,58 ± 0,03	4,58 ± 0,41	0,95 ± 0,08	6,50 ± 0,50
PLLA 10 KSn	0,63 ± 0,08	4,73 ± 0,33	0,98 ± 0,07	6,83 ± 0,52
PLLA 15 KSn	0,64 ± 0,05	4,99 ± 0,25	0,98 ± 0,12	6,83 ± 0,24
PLLA 20 KSn	0,68 ± 0,12	5,23 ± 0,53	0,99 ± 0,04	6,93 ± 0,21
PLLA 5 KSm	0,61 ± 0,08	4,62 ± 0,56	1,04 ± 0,10	7,15 ± 1,12
PLLA 10 KSm	0,63 ± 0,14	4,93 ± 0,32	1,07 ± 0,13	7,62 ± 0,92
PLLA 15 KSm	0,68 ± 0,07	5,43 ± 0,47	1,07 ± 0,13	7,61 ± 1,19
PLLA 20 KSm	0,71 ± 0,09	5,66 ± 0,32	1,09 ± 0,16	7,96 ± 1,04
PLLA 10 RS	0,55 ± 0,01	4,24 ± 0,08	1,19 ± 0,18	10,01 ± 0,51
PLLA 15 RS	0,67 ± 0,09	4,43 ± 0,37	1,36 ± 0,35	11,44 ± 1,42
PLLA 20 RS	0,70 ± 0,07	4,52 ± 0,28	1,71 ± 0,15	12,83 ± 0,99

Tab. 3.13 Hodnoty plošných drsností pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]
PHBV	0,73 ± 0,07	5,92 ± 0,36	0,67 ± 0,07	5,76 ± 0,22
PHBV 10 KSn	0,79 ± 0,11	5,80 ± 0,20	0,74 ± 0,11	5,62 ± 0,53
PHBV 15 KSn	0,80 ± 0,14	5,80 ± 0,37	0,78 ± 0,13	5,69 ± 0,56
PHBV 20 KSn	0,82 ± 0,13	5,69 ± 0,48	0,81 ± 0,15	5,62 ± 0,50
PHBV 10 KSm	0,77 ± 0,21	5,96 ± 1,21	0,73 ± 39,2	5,40 ± 0,54
PHBV 15 KSm	0,77 ± 0,12	6,14 ± 0,60	0,73 ± 0,07	5,50 ± 1,18
PHBV 20 KSm	0,82 ± 0,25	5,98 ± 1,11	0,74 ± 0,14	5,57 ± 1,07
PHBV 10 RS	0,74 ± 0,04	5,45 ± 0,50	0,72 ± 24,7	5,49 ± 0,62
PHBV 15 RS	0,74 ± 0,09	5,62 ± 0,38	0,70 ± 0,10	5,52 ± 0,61
PHBV 20 RS	0,74 ± 0,04	5,56 ± 0,33	0,74 ± 0,12	5,49 ± 0,62

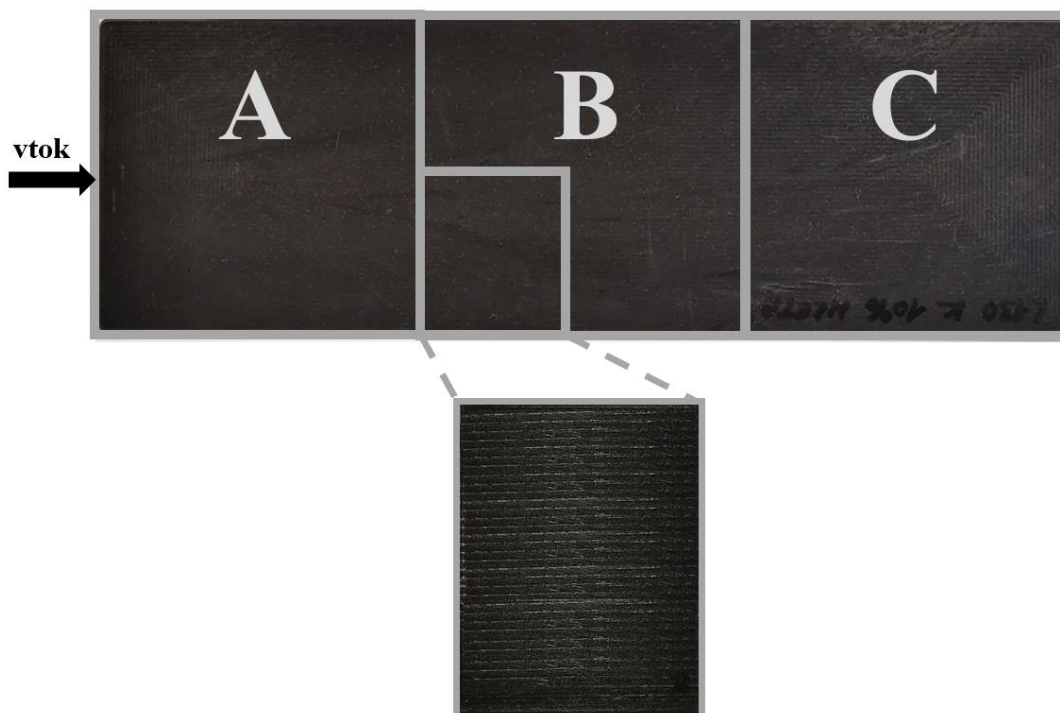
### 3.8 Abrazivní opotřebení zkušebních vzorků

Abrazivní opotřebení zkušebních vzorků bylo nejprve realizováno na zařízení sestaveném Doležalem [62] v rámci jeho bakalářské práce, které vychází z metody „Pin-on-flat“, a které je určeno k hodnocení otěruvzdornosti povrchů polymerních materiálů třecí metodou za lineárního pohybu. Bohužel bylo zjištěno, že tato metoda se zkušebním protítělesem v podobě ocelové kuličky o průměru 14,28 mm není vhodná pro hodnocení abrazivního opotřebení zkoumaných kompozitních struktur, jelikož nedocházelo k dostatečné abrazi umožňující kvalitní zhodnocení vlivu matrice a plniva na opotřebení kompozitu. Z tohoto důvodu bylo hodnocení abrazivního opotřebení realizováno ve spolupráci s katedrou materiálů na tribometru TRB<sup>3</sup> od firmy Anton Paar umožňující použití pinu s ostrou hranou.

Zkoumané vzorky bylo nejprve potřeba připravit, aby byly rozměrově vhodné pro upnutí do čelistí tribometru. Zkušební desky (před a po stárnutí) byly řezány na pásové pile PKK-115 U od firmy Proma (viz obr. 3.23). Z každé vystříknuté zkušební desky byla vyřezána destička o přibližných rozměrech 40 x 50 x 2 mm, která byla odebrána ze střední části destičky (B), kde je nejlepší homogenizace a rozptyl částicového plniva v matrici (viz obr. 3.24).

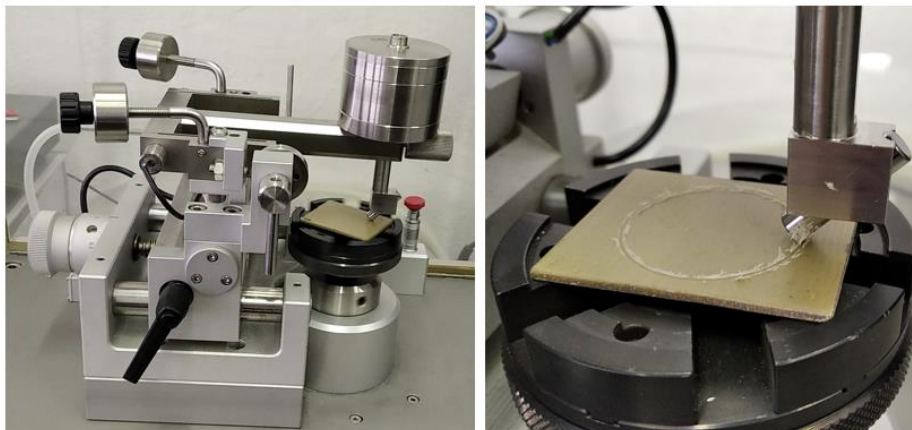


Obr. 3.23 Pásová pila PKK – 115 U od firmy Proma



Obr. 3.24 Schéma zkušební desky s oblastí zkušebního vzorku

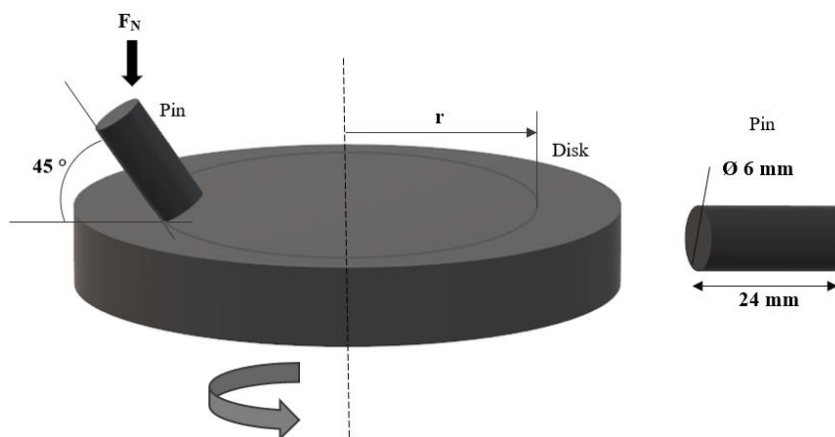
Zkušební vzorek byl následně upnut do tribometru TRB<sup>3</sup> Anton Paar (viz obr. 3.25), který umožňuje měření dle standardů ASTM G99, ASTM G133 a DIN 50324 a lze na něm tedy realizovat tribologické testy „Pin-on-disc“ a „Ball-on-disc“ nebo „Pin-on-flat“ a „Ball-on-flat“. [63]



Obr. 3.25 Tribometr TRB<sup>3</sup> Anton Paar

Tribometr je vybaven rotačním modulem s rychlostí  $(0,1 \div 1500)$  ot·min<sup>-1</sup> na max. poloměru do 40 mm a s maximálním kroutícím momentem 450 Nmm. Velikost zatížení (normálové síly), které je přístroj schopný vyvinout na zkoušený vzorek je  $(0,5 \div 60)$  N. Tribometr dále disponuje dvěma snímači třecích sil, kterými je zaručena přesnost měření i přes tepelný drift, ke kterému dochází během dlouhých testovacích období z důvodu výkyvu teplot v prostředí. Jelikož jsou tribologické vlastnosti silně ovlivňovány okolními podmínkami jako je teplota a vlhkost, disponuje tribometr vestavěnými přesnými snímači, které v reálném čase měří a zaznamenávají hodnoty okolní teploty a vlhkosti. [63]

Experimentální měření bylo realizováno tribologickým testem „Pin-on-disc“ dle normy ASTM G99-17, kde byl použit pin o rozměrech 6 x 24 mm z materiálu W 1.3505 [64], který byl uchycen v ocelovém držáku ramene přístroje pod úhlem 45 °, na kterém bylo umístěno závaží, které vyvozovalo normálové zatížení ( $F_N$ ) na zkušební vzorek 10 N (viz obr. 3.26). Procesní parametry, dle kterých bylo realizováno abrazivní opotřebení, jsou uvedeny v tab. 3.14.

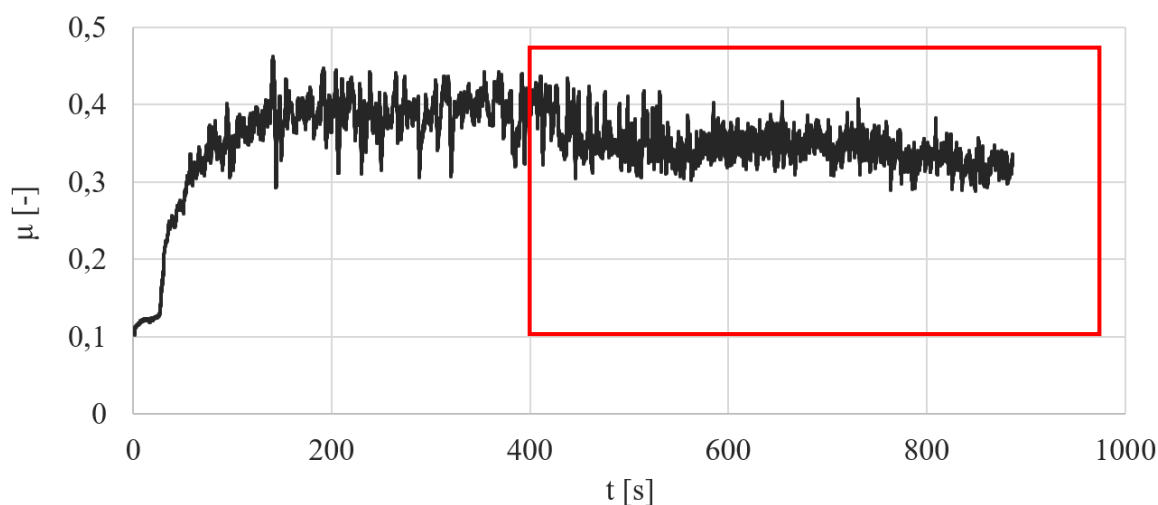


Obr. 3.26 Metoda „Pin-on-disc“ s rozměry použitého pinu

Tab. 3.14 Procesní parametry tribologického testu dle ASTM G99-17

Parametr	Hodnota	Jednotka
Normálové zatížení ( $F_N$ )	10	N
Materiál pinu	W 1.3505	-
Průměr pinu	6	mm
Délka pinu	24	mm
Rychlost otáčení	60	ot·min <sup>-1</sup>
Dráha opotřebení	100	m
Poloměr dráhy opotřebení (r)	18	mm
Teplota vzduchu	23 ± 2	°C
Relativní vlhkost vzduchu	50 ± 10	%

Výsledkem tribologického testu „Pin-on-disc“ je průběh koeficientu smykového tření v závislosti na čase, který je měřen přímo tribometrem TRB<sup>3</sup> Anton Paar (viz obr. 3.27). Pro hodnocení třecích vlastností byla použita průměrná hodnota dynamického koeficientu tření, která byla stanovena po počátečním nárůstu a následném „ustálení“ třecí síly v čase  $t > 400$  s. Problematika stanovení dynamického koeficientu tření je podrobněji popsána v kap. 2.3. Průměrné hodnoty dynamického koeficientu tření jsou uvedeny v tab. 3.15 a tab. 3.16.



Obr. 3.27 Záznam průběhu koeficientu tření pomocí tribometru TRB<sup>3</sup> pro PLLA

Tab. 3.15 Hodnoty koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA

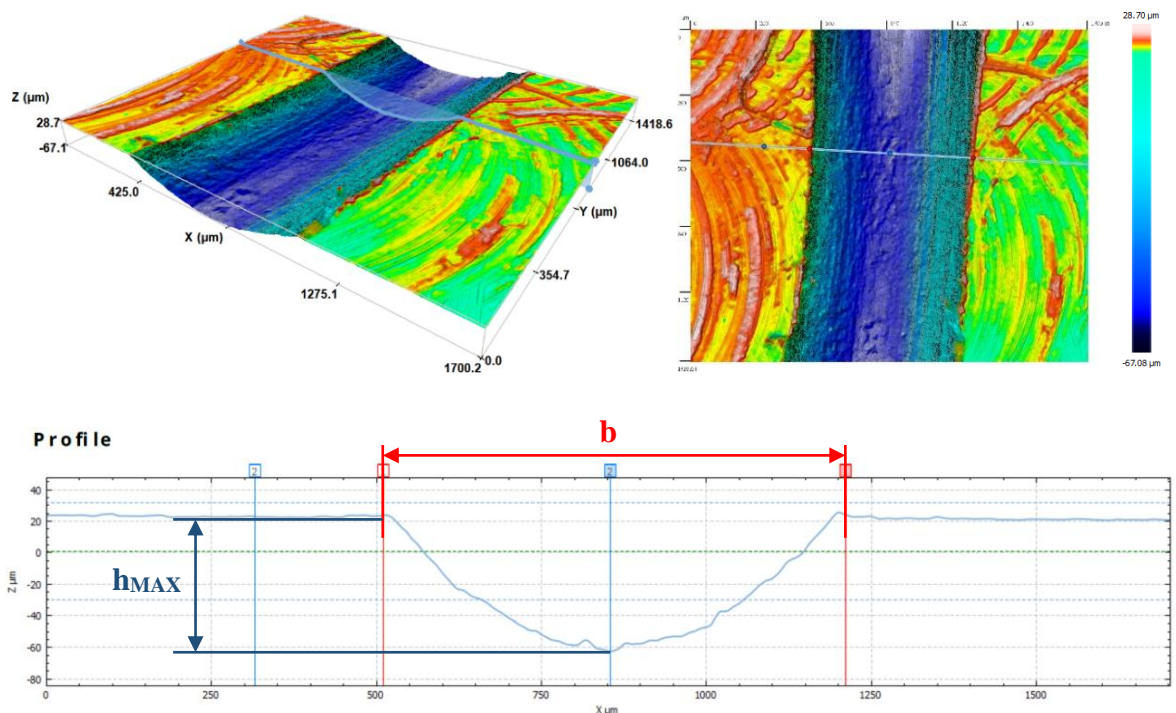
Materiál	Před stárnutím	Po stárnutí
	$\mu$ [-]	$\mu$ [-]
PLLA	$0,346 \pm 0,025$	$0,361 \pm 0,024$
PLLA 5 KSn	$0,332 \pm 0,009$	$0,351 \pm 0,020$
PLLA 10 KSn	$0,297 \pm 0,011$	$0,293 \pm 0,033$
PLLA 15 KSn	$0,241 \pm 0,010$	$0,311 \pm 0,032$
PLLA 20 KSn	$0,225 \pm 0,003$	$0,135 \pm 0,021$
PLLA 5 KSm	$0,344 \pm 0,005$	$0,292 \pm 0,026$
PLLA 10 KSm	$0,322 \pm 0,005$	$0,331 \pm 0,030$
PLLA 15 KSm	$0,267 \pm 0,003$	$0,317 \pm 0,029$
PLLA 20 KSm	$0,249 \pm 0,003$	$0,357 \pm 0,043$
PLLA 10 RS	$0,403 \pm 0,030$	$0,396 \pm 0,030$
PLLA 15 RS	$0,398 \pm 0,035$	$0,374 \pm 0,037$
PLLA 20 RS	$0,414 \pm 0,027$	$0,422 \pm 0,037$

Tab. 3.16 Hodnoty koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV

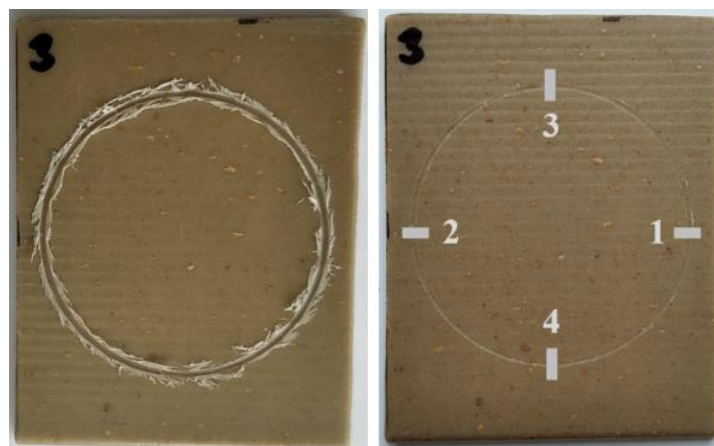
Materiál	Před stárnutím	Po stárnutí
	$\mu$ [-]	$\mu$ [-]
PHBV	$0,244 \pm 0,008$	$0,259 \pm 0,008$
PHBV 10 KSn	$0,234 \pm 0,004$	$0,278 \pm 0,009$
PHBV 15 KSn	$0,207 \pm 0,003$	$0,286 \pm 0,011$
PHBV 20 KSn	$0,182 \pm 0,002$	$0,288 \pm 0,013$
PHBV 10 KSm	$0,225 \pm 0,003$	$0,288 \pm 0,011$
PHBV 15 KSm	$0,187 \pm 0,002$	$0,298 \pm 0,010$
PHBV 20 KSm	$0,164 \pm 0,003$	$0,307 \pm 0,013$
PHBV 10 RS	$0,245 \pm 0,006$	$0,283 \pm 0,008$
PHBV 15 RS	$0,249 \pm 0,007$	$0,291 \pm 0,010$
PHBV 20 RS	$0,241 \pm 0,011$	$0,288 \pm 0,010$

Průběh a průměrná hodnota koeficientu tření slouží ke zhodnocení třecích vlastností materiálu, které mají přímý vliv na výslednou hodnotu míry opotřebení. Míra opotřebení byla stanovena na základě geometrie opotřebované drážky a pomocí hmotnostního úbytku materiálu. Zhodnocení geometrie opotřebované drážky spočívalo v měření maximální

hloubky a šířky opotřebovaného profilu zkušební desky pomocí konfokálního mikroskopu SENSOFAR S Neox při zvětšení 10x (viz kap. 3.7), které byly naměřeny po očištění opotřebovaného vzorku od odděleného materiálu, který vznikl během procesu abrazivního opotřebení (viz obr. 3.26). Měřicí software graficky vykresluje opotřebovaný profil, který lze vidět na obr. 3.28, na němž lze určit jeho šířku ( $b$ ) a jeho maximální hloubku ( $h_{MAX}$ ). Hodnoty maximální hloubky a šířky opotřebovaného profilu byly měřeny na čtyřech místech (viz obr. 3.29), ze kterých se následně stanovily průměrné hodnoty, které jsou uvedeny v tab. 3.17 a tab. 3.18. Dílčí výsledky jsou uvedeny v příloze 14 až 17.



Obr. 3.28 Měřicí software konfokálního mikroskopu SENSOFAR S Neox



Obr. 3.29 Opotřebovaný profil zkoušeného vzorku před a po očištění



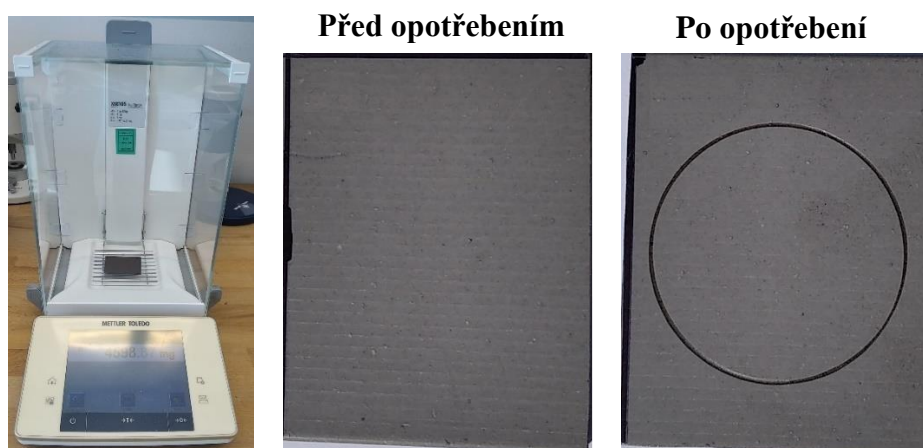
Tab. 3.17 Průměrné hodnoty šířky a maximální hloubky opotřebovaného profilu pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	b [μm]	h <sub>MAX</sub> [μm]	b [μm]	h <sub>MAX</sub> [μm]
PLLA	799,0 ± 69,2	120,1 ± 25,2	889,1 ± 55,3	134,1 ± 34,4
PLLA 5 KSn	572,4 ± 49,0	47,5 ± 9,2	931,9 ± 71,8	159,8 ± 53,2
PLLA 10 KSn	440,6 ± 13,1	25,0 ± 1,9	896,3 ± 128,4	159,0 ± 65,7
PLLA 15 KSn	224,3 ± 16,5	2,9 ± 1,2	845,6 ± 83,7	131,6 ± 24,0
PLLA 20 KSn	223,6 ± 10,8	3,2 ± 1,1	625,5 ± 56,7	63,7 ± 15,2
PLLA 5 KSm	486,2 ± 15,0	39,7 ± 2,5	792,5 ± 21,1	111,9 ± 6,2
PLLA 10 KSm	339,2 ± 17,8	14,7 ± 3,0	867,4 ± 58,3	149,3 ± 36,2
PLLA 15 KSm	241,5 ± 10,8	5,3 ± 1,2	825,6 ± 73,7	120,8 ± 17,3
PLLA 20 KSm	239,1 ± 21,0	4,3 ± 1,2	748,7 ± 93,1	90,4 ± 34,0
PLLA 10 RS	620,4 ± 59,3	71,2 ± 22,5	728,3 ± 116,2	91,9 ± 23,6
PLLA 15 RS	686,0 ± 92,0	64,3 ± 22,8	708,6 ± 45,3	78,1 ± 13,6
PLLA 20 RS	835,6 ± 104,4	100,3 ± 19,8	492,7 ± 28,9	35,2 ± 8,8

Tab. 3.18 Průměrné hodnoty šířky a maximální hloubky opotřebovaného profilu pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	b [μm]	h <sub>MAX</sub> [μm]	b [μm]	h <sub>MAX</sub> [μm]
PHBV	648,3 ± 29,4	61,0 ± 19,9	648,3 ± 8,8	62,9 ± 4,4
PHBV 10 KSn	517,5 ± 36,9	29,8 ± 7,6	604,5 ± 20,1	57,4 ± 3,2
PHBV 15 KSn	411,6 ± 32,2	17,9 ± 1,5	644,5 ± 19,2	66,7 ± 4,8
PHBV 20 KSn	373,0 ± 21,7	12,7 ± 4,0	613,8 ± 26,2	62,9 ± 4,3
PHBV 10 KSm	436,1 ± 12,7	19,8 ± 4,2	636,2 ± 39,2	66,3 ± 4,3
PHBV 15 KSm	343,3 ± 18,6	12,4 ± 1,8	615,5 ± 57,8	66,3 ± 12,0
PHBV 20 KSm	327,8 ± 29,7	7,6 ± 1,0	624,8 ± 50,5	64,9 ± 14,0
PHBV 10 RS	671,7 ± 43,6	61,3 ± 5,6	614,8 ± 24,7	60,8 ± 8,9
PHBV 15 RS	598,2 ± 56,4	52,8 ± 14,9	650,7 ± 30,0	66,6 ± 11,9
PHBV 20 RS	668,6 ± 55,2	59,1 ± 6,1	636,9 ± 32,1	65,1 ± 7,8

Zhodnocení míry opotřebení pomocí hmotnostního úbytku spočívalo v naměření hmotnosti zkušební tělesa před a po realizaci tribologického testu. Měření bylo provedeno na vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (viz obr. 3.30) s přesností měření  $\pm 0,01$  mg. Pro každé zkušební těleso byla provedena tři měření, ze kterých se následně stanovila průměrná hodnota (viz příloha 18). Odchytky měření byly v porovnání s výslednými hodnotami tak malé, že je lze zanedbat. Průměrné hodnoty hmotnostního úbytku jsou uvedeny v tab. 3.19 a tab. 3.20.



Obr. 3.30 Váhy Mettler Toledo XSE 105 Dual Range se vzorky před a po opotřebení

Tab. 3.19 Hodnoty hmotnostního úbytku pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA

Materiál	Před stárnutím	Po stárnutí
	$\Delta m \cdot 10^{-3}$ [g]	$\Delta m \cdot 10^{-3}$ [g]
PLLA	7,33	7,74
PLLA 5 KSn	1,63	8,23
PLLA 10 KSn	1,30	6,97
PLLA 15 KSn	1,15	3,20
PLLA 20 KSn	2,14	2,02
PLLA 5 KSm	1,46	4,47
PLLA 10 KSm	0,68	6,80
PLLA 15 KSm	1,25	2,30
PLLA 20 KSm	2,85	0,29
PLLA 10 RS	7,61	1,67
PLLA 15 RS	29,25	0,77
PLLA 20 RS	12,44	1,69

Tab. 3.20 Hodnoty hmotnostního úbytku pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV

Materiál	Před stárnutím	Po stárnutí
	$\Delta m \cdot 10^{-3}$ [g]	$\Delta m \cdot 10^{-3}$ [g]
PHBV	3,04	1,88
PHBV 10 KSn	0,78	0,70
PHBV 15 KSn	1,07	0,86
PHBV 20 KSn	1,12	0,28
PHBV 10 KSm	0,58	0,60
PHBV 15 KSm	0,57	0,35
PHBV 20 KSm	0,59	0,87
PHBV 10 RS	2,86	0,93
PHBV 15 RS	2,92	0,55
PHBV 20 RS	3,39	0,19

## 4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

V rámci diplomové práce byla hodnocena míra abrazivního opotřebení kompozitních struktur na bázi PLLA, respektive PHBV s přírodními odpadními plnivými v podobě mleté (KSm) a nemleté (KSn) kávové sedliny a mletých rýžových slupek (RS) před a po klimatickém stárnutí. S ohledem na předpokládaný vliv materiálových složek a klimatického stárnutí na abrazivní opotřebení, byla hodnocena také morfologie, tvrdost, drsnost a třecí vlastnosti kompozitních struktur.

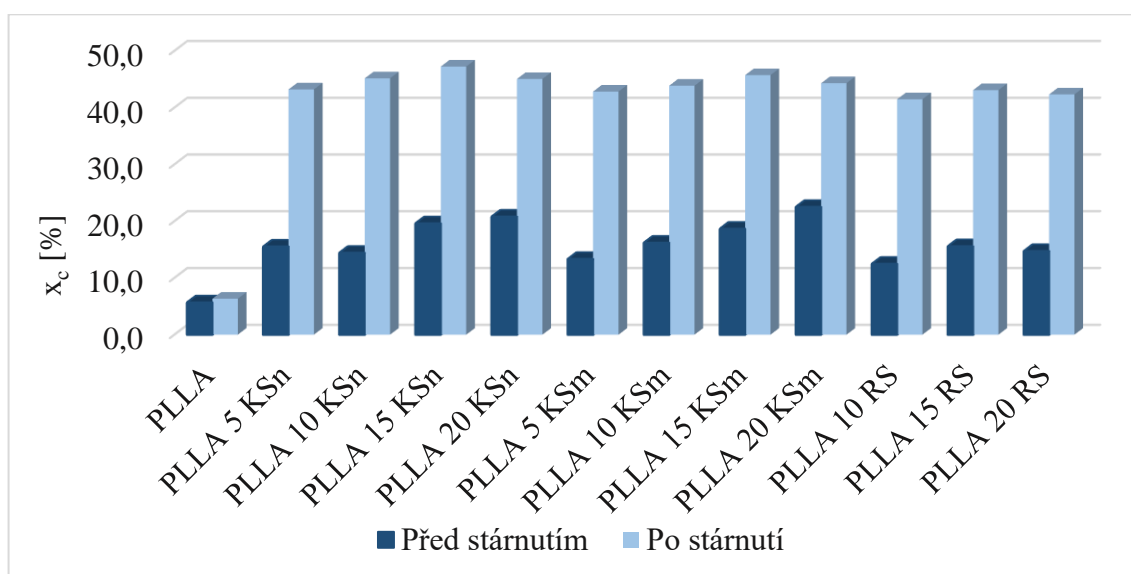
### 4.1 Vyhodnocení morfologické struktury kompozitních systémů

Tato kapitola je věnována hodnocení termických a strukturních změn materiálů zkušebních vzorků v závislosti na klimatickém stárnutí, typu a množství přírodního plniva, které byly hodnoceny metodou DSC na základě výsledků první fáze ohřevu, která odráží tepelnou historii materiálu při vstřikování kompozitních desek. V této fázi byla sledována především změna měrné entalpie tání ( $\Delta H_m$ ), změna měrné entalpie sekundární (dodatečné) krystalizace ( $\Delta H_{sc}$ ) a změna měrné entalpie rekrystalizace před roztavením ( $\Delta H_{pc}$ ), z jejichž hodnot byl stanoven stupeň krystalinity (viz kap. 3.5).

Pro kompozitní struktury a matrici na bázi biopolymeru PLLA Luminy 130 byly naměřeny a vyhodnoceny DSC křivky (viz příloha 3), ze kterých je patrné, že v případě PLLA matrice dochází ve fázi ohřevu k sekundárním dějům v podobě dodatečné (sekundární) krystalizace a rekrystalizace před roztavením. Tyto děje mají přímý vliv na výsledný stupeň krystalinity materiálu, který dosahoval cca 6 %. Tato hodnota stupně krystalinity koresponduje s informací v materiálovém listu (viz příloha 1), kde je uvedeno, že při vstřikování materiálu PLLA Luminy 130 do formy o teplotě 20 °C převažuje u výstřiku amorfni fáze nad fází krystalickou.

Z grafické závislosti, která je uvedena na obr. 4.1, lze vidět, že u všech zkušebních vzorků na bázi PLLA došlo vlivem klimatického stárnutí k nárůstu stupně krystalinity v průměru až na trojnásobek původní hodnoty. Výjimkou je pouze samotný biopolymer PLLA, u kterého je rozdíl stupně krystalinity před a po klimatickém stárnutí tak malý, že ho lze zanedbat. Výrazný nárůst stupně krystalinity u kompozitních struktur po klimatickém stárnutí může být dán vyšší teplotou na povrchu kompozitních vzorků oproti čisté PLLA (vlivem infračervené složky globálního slunečního záření), která způsobuje jejich dodatečnou (studenu) krystalizaci, jež je typická pro amorfni typ kyseliny polymlečné.

Vyloučit nelze ani současné působení změn molekulové struktury během stárnutí, kde by mohlo v amorfní fázi dojít ke štěpení řetězců, které se následně snáz začleňují do krystalických útvarů ve struktuře. [4] Toto tvrzení by bylo vhodné potvrdit nebo vyvrátit v navazující studii na základě změn tokových vlastností tavenin kompozitních struktur před a po klimatickém stárnutí. Z grafické závislosti je dále patrné, že přidáním přírodních plniv se zvýší výsledný stupeň krystalinity. Lze tedy konstatovat, že přírodní plniva v podobě kávové sedliny a rýžových slupek působí v kompozitu na bázi PLLA jako nukleační činidla, což potvrzuje několik studií např. Papageorgiouse [65–67]. Zajímavým zjištěním je, že kávová sedlina disponuje větším nukleačním účinkem než rýžové slupky, což je patrné z obr. 4.1, kde největší hodnoty stupně krystalinity dosahovaly kompozitní struktury PLLA s 20 hm% nemleté/mleté kávové sedliny, u kterých byl nárůst oproti PLLA cca 4násobný. U kompozitů s mletými rýžovými slupkami byl nárůst stupně krystalinity oproti PLLA cca 3násobný. Pozitivní vliv přírodních plniv na výslednou hodnotu krystalizace je u kompozitních struktur patrný i po klimatickém stárnutí.



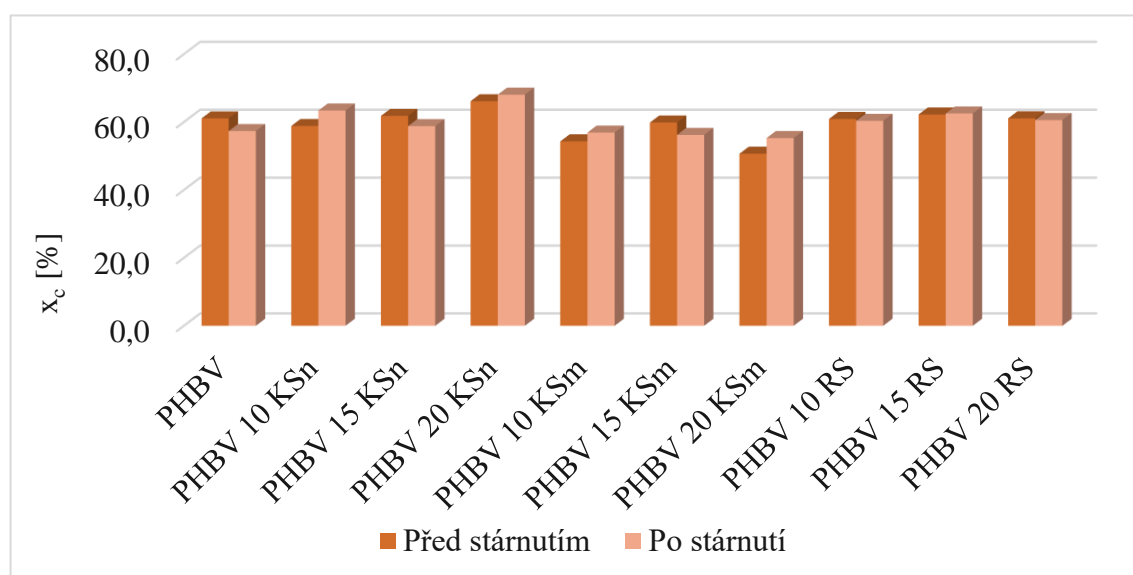
Obr. 4.1 Grafická závislost stupně krystalinity kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA před a po klimatickém stárnutí

Vliv přírodních plniv na výslednou hodnotu stupně krystalinity u kompozitních systémů na bázi PLA byl prokázán i v dalších studiích realizovaných na katedře strojírenské technologie. Lukáš [6] ve své práci uvádí, že obsah kávové sedliny v kompozitním systému PLLA způsobil nárůst stupně krystalinity až na 5násobek původní hodnoty. Nukleační účinek kávové sedliny v kompozitním systému na bázi kyseliny polymléčné prokázal také Novák [4] nebo Štípková [68], která ve své práci uvádí i nukleační účinek rýžových slupek

zvýšující stupeň krystalinity biokompozitního polymerního systému až 4násobně. V její studii byl použit biopolymer PLA Ingeo 3001D s nižší stereochemickou čistotou, který vykazuje nižší stupeň krystalinity než PLLA Luminy L130, ale výsledná zjištění korespondují i s výsledky uvedenými v tomto experimentu.

U kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV nebyla změna stupně krystalinity (v důsledku přírodního plniva a klimatického stárnutí) tak jednoznačná. Samotný biopolymer PHBV je semikrystalický polymer s poměrně velkým stupněm krystalinity, což bylo potvrzeno i z naměřených hodnot DSC, kde výsledný stupeň krystalinity u PHBV dosahoval hodnoty 61 %. Díky své schopnosti dobře zkrystalizovat, je průběh naměřených DSC křivek (viz příloha 4) odlišný od kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA a to tak, že v případě PHBV nedochází k žádným sekundárním dějům a ve fázi ohřevu se vyskytuje pouze oblast tání krystalitů. Při interpretaci výsledků je třeba brát v úvahu také nehomogenitu strukturních vlastností kompozitního systému vlivem procesu vstřikování a rozložení plniva v polymerní matici.

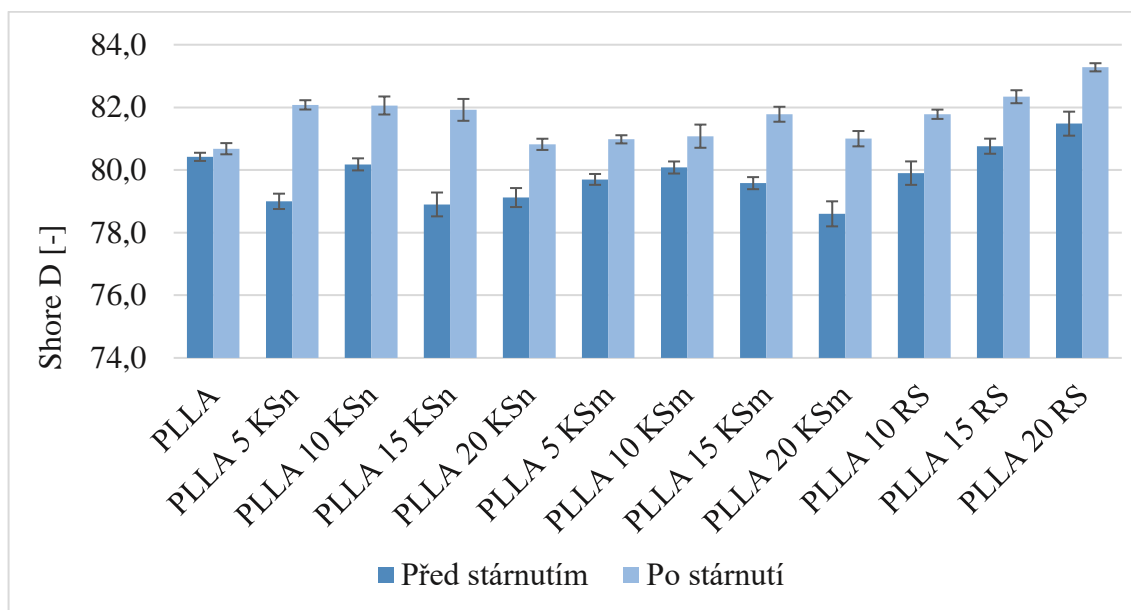
Na obr. 4.2 je uvedena grafická závislost, ze které nelze jednoznačně stanovit pozitivní či negativní vliv klimatického stárnutí či přírodních plniv na změnu krystalické struktury PHBV kompozitů. Uvedené změny jsou nevýznamné. Tato zjištění nekorrespondují se studiemi Yua [69] a Maa [70], kteří prokázali nukleační účinek celulósových plniv a oxidu křemičitého v kompozitních strukturách na bázi PHBV.



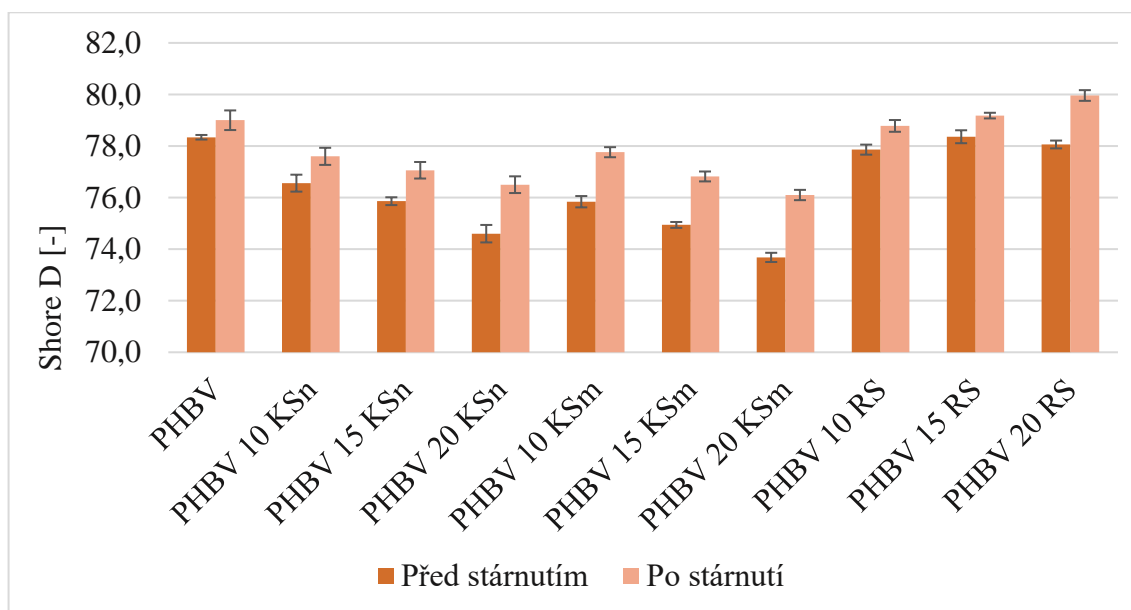
Obr. 4.2 Grafická závislost stupně krystalinity kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV před a po klimatickém stárnutí

## 4.2 Vyhodnocení hodnot tvrdosti zkušebních vzorků

V této kapitole je hodnocena tvrdost kompozitních struktur na bázi PLLA, respektive na bázi PHBV. Na obr. 4.3 (pro PLLA) a obr. 4.4 (pro PHBV) jsou uvedeny grafické závislosti porovnávající vliv klimatického stárnutí, typu a množství plniva na výslednou tvrdost kompozitních systémů.



Obr. 4.3 Grafická závislost porovnání hodnot tvrdosti Shore D/15 pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA před a po klimatickém stárnutí

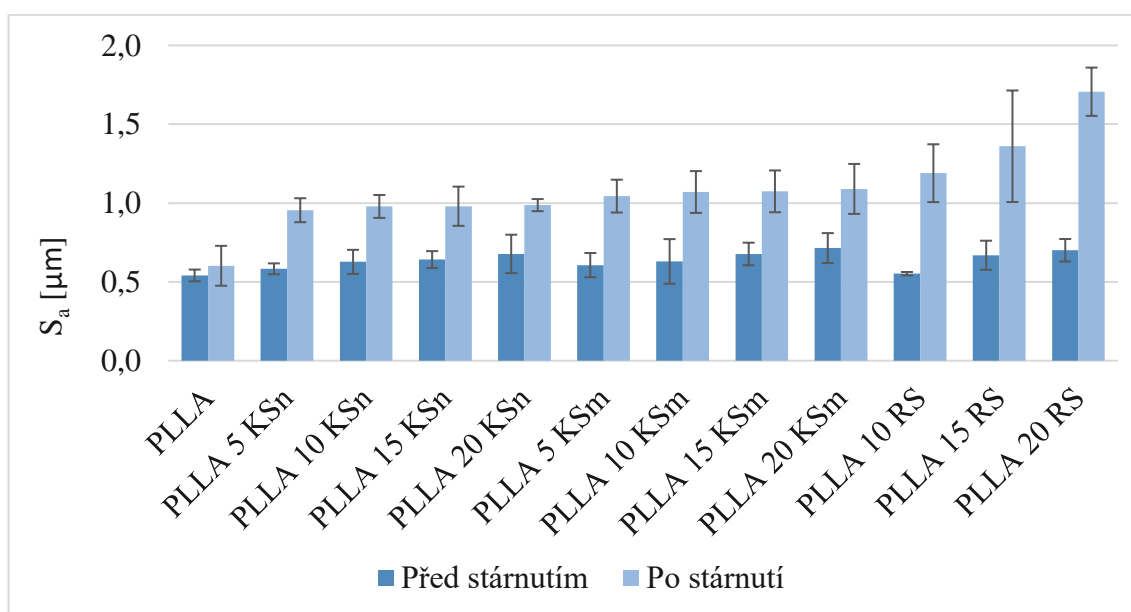


Obr. 4.4 Grafická závislost porovnání hodnot tvrdosti Shore D/15 pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV před a po klimatickém stárnutí

U nezestárých dílů lze z grafických závislostí pozorovat nepatrný pokles tvrdosti se zvyšujícím se obsahem kávové sedliny u kompozitních struktur na bázi PHBV, respektive u kompozitů PLLA. Tento pokles je pravděpodobně způsoben chemickým složením kávové sedliny (obsahující celulózu, lignin a vyšší masné kyseliny), díky kterému působí kávová sedlina v kompozitu jako změkčovadlo, jak dokládá studie Suaduanga [71]. Naopak v případě kompozitů PLLA s mletými rýžovými slupkami docházelo k nepatrnému nárůstu tvrdosti v závislosti na zvyšujícím se obsahu RS. Tato skutečnost koreluje s výsledky uvedenými ve studii Atuanya [72] a je pravděpodobně způsobena obsahem křemíku ve struktuře rýžových slupek. V návaznosti na zvýšení stupně krystalinity u PLLA kompozitů po klimatickém stárnutí se dalo předpokládat i navýšení jejich tvrdosti. Tento předpoklad byl potvrzen. Také u kompozitů na bázi PHBV došlo k navýšení jejich tvrdosti po klimatickém stárnutí. Většina uvedených rozdílů tvrdosti je ale tak malá, že jsou z aplikačního hlediska nevýznamné.

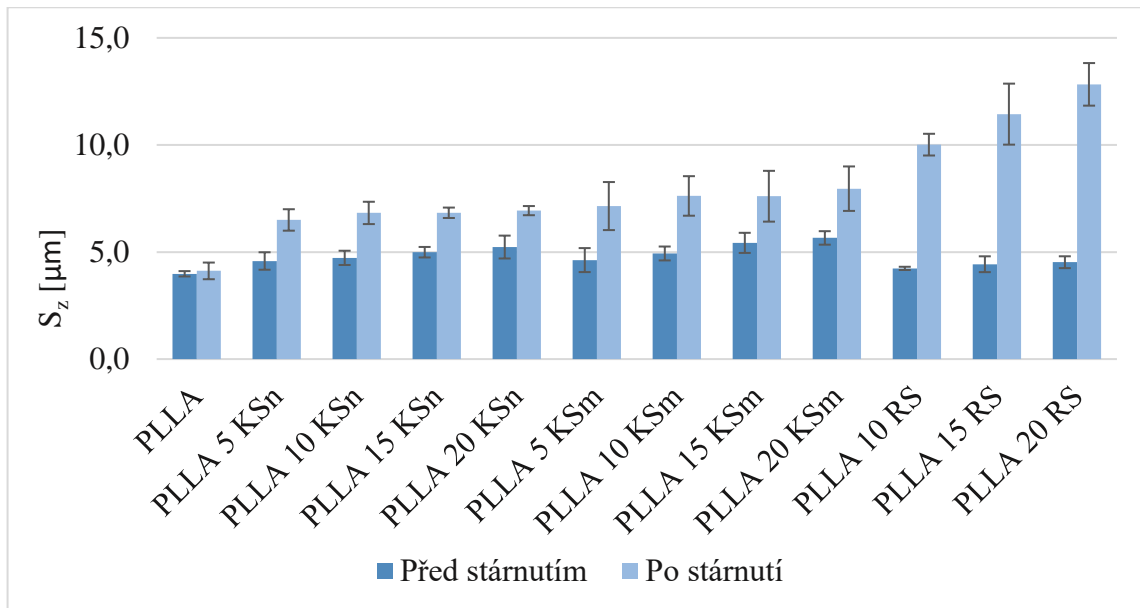
### 4.3 Vyhodnocení drsnosti povrchu zkušebních vzorků

Tato kapitola je věnována hodnocení plošné drsnosti povrchu, která má přímý vliv na průběh i výslednou míru opotřebení. Na základě naměřených hodnot plošných drsností byly vytvořeny grafické závislosti uvedené na obr. 4.5 a obr. 4.6 porovnávající drsnost povrchu kompozitních struktur PLLA na základě vlivu klimatického stárnutí, typu a obsahu přírodního plniva.



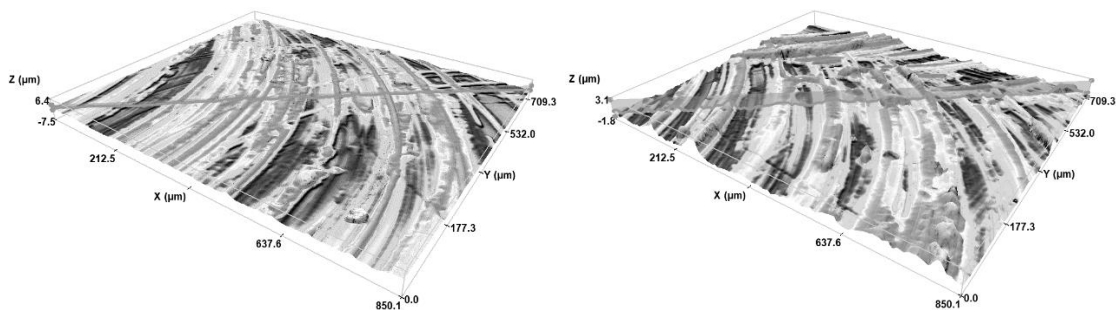
Obr. 4.5 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot plošné drsnosti  $S_a$  kompozitních struktur a matrice PLLA před a po klimatickém stárnutí



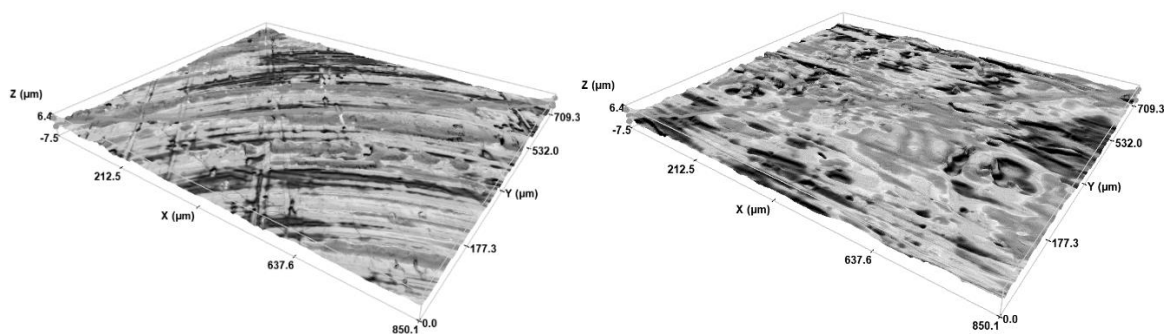


Obr. 4.6 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot plošné drsnosti  $S_z$  kompozitních struktur a matrice PLLA před a po klimatickém stárnutí

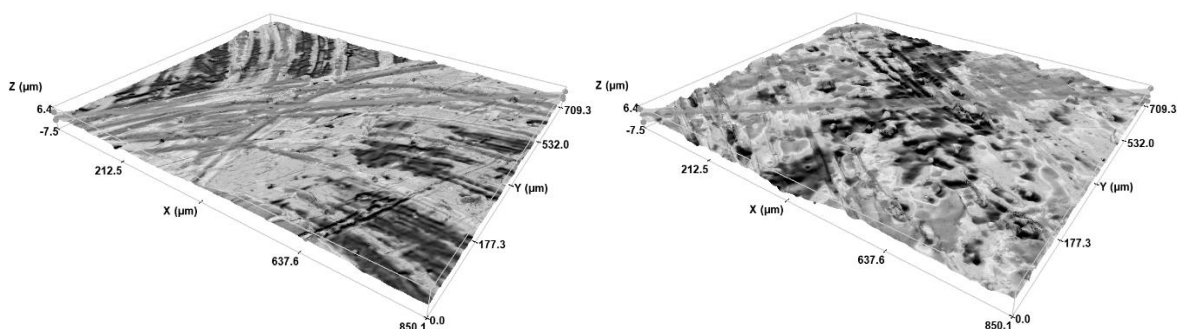
Z grafických závislostí je patrné, že vzhledem k rozptylu měřených hodnot, nemá množství a typ plniv vliv na výslednou plošnou drsnost povrchu. Rozdíly nastávají až po klimatickém stárnutí, kdy se hodnoty plošné drsnosti zvýšily. V případě kompozitních struktur PLLA s mletou a nemletou kávovou sedlinou došlo k nárůstu o 70 %, bez dalšího vlivu jejího množství. U kompozitních struktur PLLA s mletými rýžovými slupkami závisí nárůst drsnosti již na množství částicového plniva. Největší nárůst drsnosti lze pozorovat u kompozitní struktury PLLA s 20 hm% RS, která se zvětšila trojnásobně oproti PLLA. Tyto výsledky jsou v souladu s topografií povrchu kompozitních struktur (viz obr. 4.7 až obr. 4.10), na kterém se působením klimatického stárnutí projeví změny v důsledku degradace (rozkladu) částic přírodního plniva.



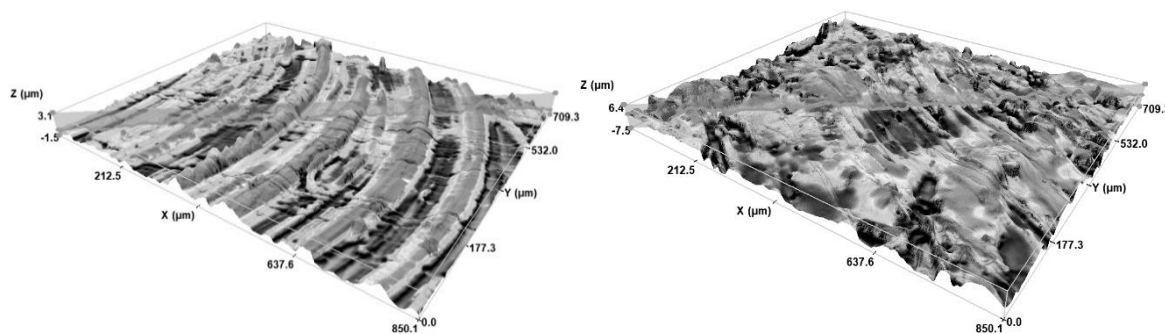
Obr. 4.7 Povrch struktury PLLA před a po klimatickém stárnutí



*Obr. 4.8 Povrch kompozitní struktury PLLA s 20 hm% nemleté kávové sedliny před a po klimatickém stárnutí*

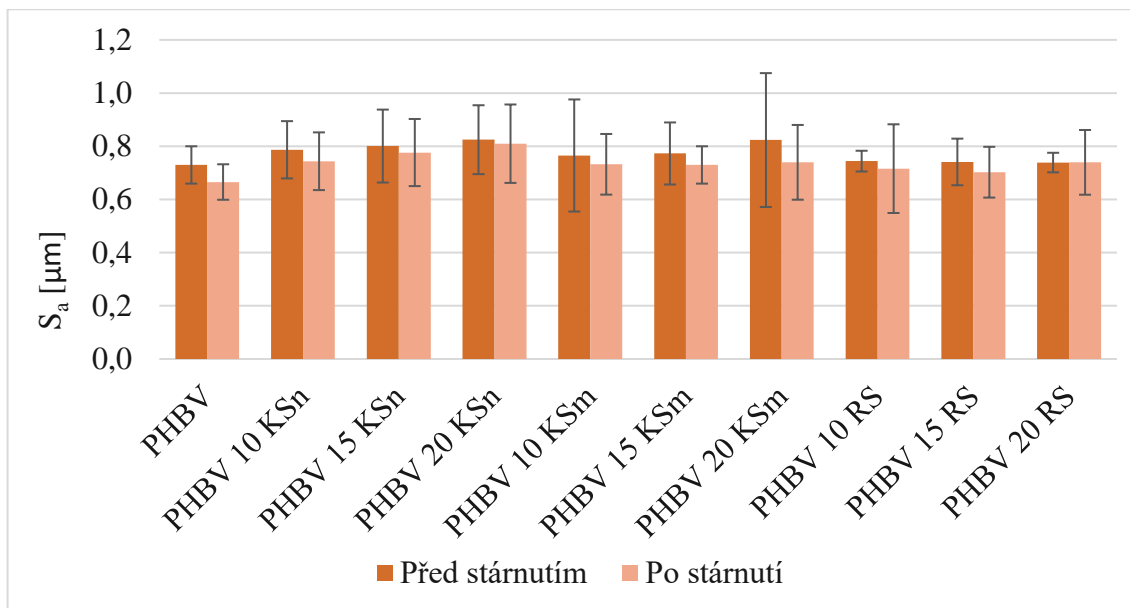


*Obr. 4.9 Povrch kompozitní struktury PLLA s 20 hm% mleté kávové sedliny před a po klimatickém stárnutí*

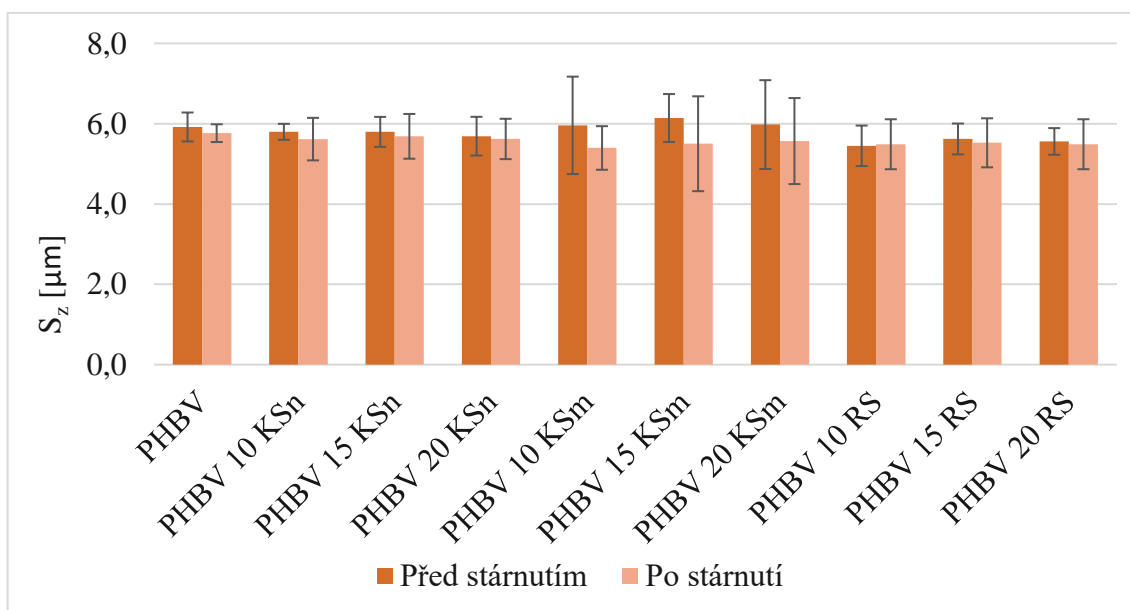


*Obr. 4.10 Povrch kompozitní struktury PLLA s 20 hm% mletých rýžových slupek před a po klimatickém stárnutí*

U kompozitních struktur na bázi PHBV, jejichž průměrné hodnoty plošných drsností jsou uvedeny na obr. 4.11 a obr. 4.12, nebyl prokázán vliv obsahu přírodních plniv ani vliv klimatického stárnutí na změnu drsnosti povrchu. Rozdíly v hodnotách drsností, které jsou patrné z grafických závislostí, jsou s ohledem na rozptyl měřených hodnot statisticky nevýznamné.



Obr. 4.11 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot plošné drsnosti  $S_a$  kompozitních struktur a matrice PHBV před a po klimatickém stárnutí

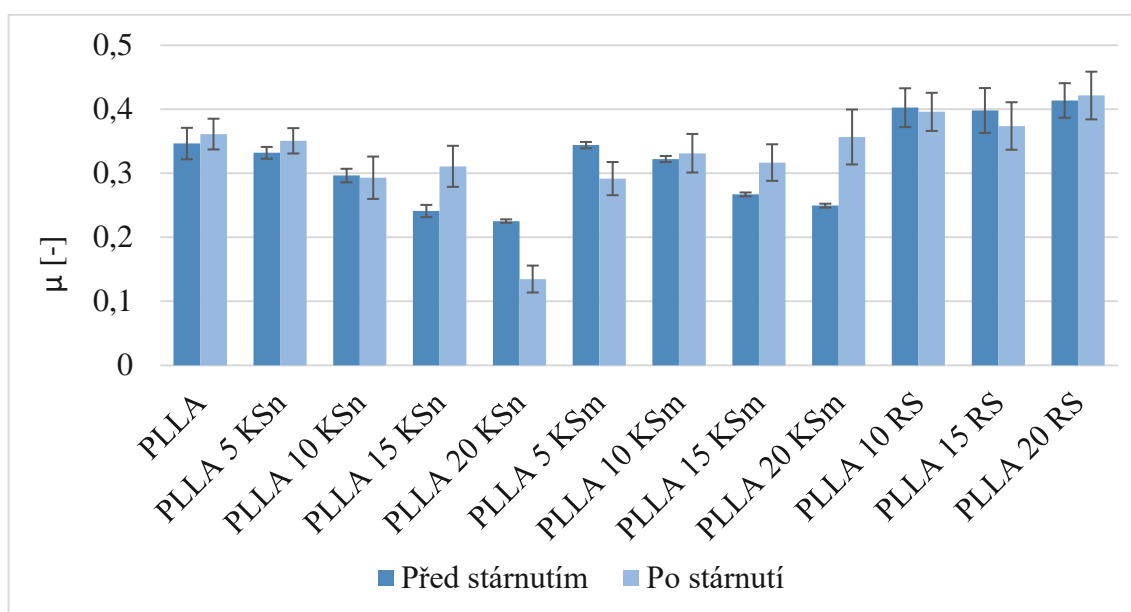


Obr. 4.12 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot plošné drsnosti  $S_z$  kompozitních struktur a matrice PHBV před a po klimatickém stárnutí

#### 4.4 Vyhodnocení třecích vlastností zkušebních vzorků

Tato kapitola se zabývá hodnocením koeficientu tření kompozitních struktur. Na základě tribologického měření byly na tribometru TRB<sup>3</sup> zaznamenány průběhy koeficientu tření jednotlivých zkušebních vzorků (viz přílohy 10 až 13), ze kterých byly určeny

průměrné hodnoty dynamického koeficientu tření, které jsou uvedeny v grafické závislosti na obr. 4.13 pro PLLA kompozity, respektive obr. 4.14 pro PHBV kompozity.

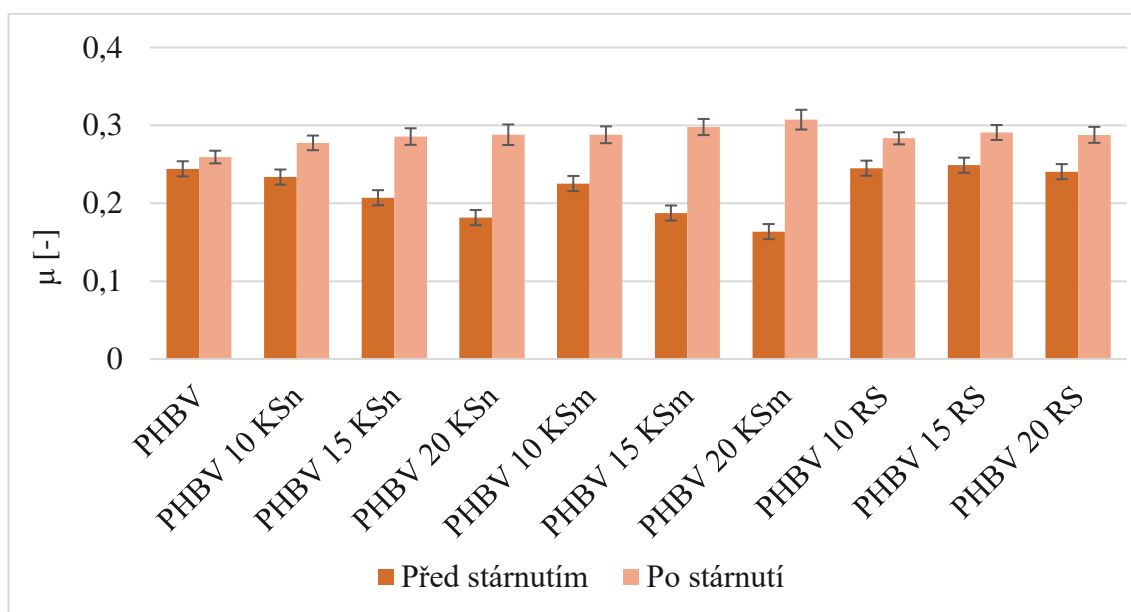


Obr. 4.13 Grafická závislost porovnání hodnot dynamického koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrici na bázi PLLA před a po klimatickém stárnutí

Positivním zjištěním je, že v případě nezestárých PLLA struktur, lze pozorovat klesající tendenci dynamického koeficientu tření v závislosti na rostoucím obsahu nemleté, respektive mleté kávové sedliny. Prokazatelný pokles dynamického koeficientu tření u PLLA kompozitních struktur nastává při vyšším obsahu kávové sedliny: 15 hm% KSm (o 23 %) a 20 hm% KSm (o 28 %), zatímco u PLLA kompozitu s nemletou kávovou sedlinou klesá koeficient tření již při obsahu 10 hm% KSn. Pokles koeficientu tření v důsledku přidání kávové sedliny je způsoben pravděpodobně obsahem lipidů a vyšších mastných kyselin v její struktuře, které kávové sedlině propůjčují „mazací“ schopnost. Tuto skutečnost podporují i studie Suadunga [71] a Gaidukove [73]. U zestárých PLLA struktur s mletou kávovou sedlinou je patrná změna v působení kávové sedliny jako „mazného“ media pro snížení výsledného koeficientu tření. Lze předpokládat, že snížení mazných účinků kávové sedliny je způsobeno rozkladem lipidů a vyšších mastných kyselin vlivem klimatického stárnutí, který je o to výraznější, čím jsou částice menší. Tento předpoklad koreluje i s výsledky studie Verduina [74], který ve svém výzkumu prokázal rozklad lipidů na volné radikály v důsledku působení slunečního záření.

U nezestárých PLLA kompozitních struktur s mletými rýžovými slupkami došlo k nárůstu dynamického koeficientu tření u PLLA s 10 hm% RS (o 16 %), který je dále téměř

konstantní. Obdobně je tomu i u PLLA kompozitů s mletými rýžovými slupkami po klimatickém stárnutí. Tato zjištění jsou v rozporu se studií Wanga [75], který došel k závěrům, že křemík v kompozitní struktuře na bázi PEEK snižuje koeficient tření i následné opotřebení ve srovnání se samotným PEEK. Příčinou odlišných výsledků může být použití rýžových slupek místo samotného křemíku nebo jejich špatná disperze v kompozitu. Rýžové slupky se během procesu opotřebení mohou projevovat jako abrazivum.



Obr. 4.14 Grafická závislost porovnání hodnot dynamického koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrici na bázi PHBV před a po klimatickém stárnutí

U kompozitních struktur na bázi PHBV lze i s ohledem na dosud získané poznatky očekávat odlišný průběh koeficientu tření oproti kompozitním strukturám na bázi PLLA. Odlišnost průběhu je dána převážně jinými strukturními vlastnostmi biopolymerů, a to především rozdílným stupněm krystalinity, kde biopolymer PHBV je dobře krystalizující semikrystalický plast se stupněm krystalinity 61 %, oproti biopolymeru PLLA, který dosahuje hodnoty pouze cca 6 %. Lze tedy předpokládat, že u kompozitních struktur na bázi PHBV budou třecí vlastnosti lepší a koeficient tření bude dosahovat nižších hodnot než u kompozitních struktur na bázi PLLA. Tento předpoklad potvrzuje grafická závislost na obr. 4.6, ze které je patrné, že průměrná hodnota dynamického koeficientu tření se pohybuje cca mezi 0,15 a 0,25, což je nižší hodnota než v případě PLLA, u které je to cca mezi 0,2 až 0,4.

Vliv přírodních plniv na výsledný koeficient tření je u nezestárých kompozitních struktur obdobný jako v případě nezestárých PLLA kompozitních systémů. Také zde je patrný pokles koeficientu tření se zvětšujícím se obsahem kávové sedliny v důsledku jejich „mazacích“ schopností, které se výrazněji projevily v případě menších částic mleté kávové sedliny. U zestárých dílů byl průběh koeficientu tření opačný, se zvětšujícím se obsahem kávové sedliny docházelo k nárůstu koeficientu tření, což je zřejmě způsobeno zvýšením křehkosti kompozitních struktur a eliminací mazacích schopností kávové sedliny, ale nelze vyloučit, že v důsledku klimatického stárnutí došlo u těchto kompozitních struktur i ke ztrátě adheze mezi částicemi kávové sedliny a matricí, následkem čehož by došlo také ke zvýšení koeficientu tření. Na základě tohoto předpokladu by bylo vhodné sledovat v navazující studii vliv klimatického stárnutí nejen na změnu stupně krystalinity, ale také na případnou změnu adheze mezi plnivem a matricí.

U nezestárých PHBV kompozitních struktur s mletými rýžovými slupkami se na rozdíl od PLLA kompozitů s RS neprojevil abrazivní účinek rýžových slupek a koeficient tření byl zachován. Toto tvrzení neplatí pro kompozitní struktury PHBV s mletými rýžovými slupkami po klimatickém stárnutí, kde přidáním mletých rýžových slupek došlo k navýšení koeficientu tření o 11 %, což mohlo být způsobeno již výše zmíněnou ztrátou adheze mezi plnivem a matricí.

## 4.5 Vyhodnocení abrazivního opotřebení zkušebních vzorků

Tato kapitola je věnována hodnocení abrazivního opotřebení kompozitních struktur na bázi biopolymerů PLLA a PHBV. Míra abrazivního opotřebení byla hodnocena dle geometrie opotřebovaného profilu a dle hmotnostního úbytku materiálu. V rámci experimentálního měření byla sledována změna šířky a maximální hloubky opotřebované drážky v závislosti na obsahu přírodních plniv před a po klimatického stárnutí, která by měla poskytovat relevantnější výsledky než hmotnostní úbytek materiálu, který je značně ovlivněn očištěním vzorků po procesu opotřebení.

Z naměřených hodnot šířky a maximální hloubky pro kompozitní struktury PLLA (uvedených na obr. 4.15 a obr. 4.16) je zřejmé, že přidáním kávové sedliny docházelo u nezestárých dílů ke zmenšení šířky opotřebovaného profilu, a to až o 70 % při 20 hm% KSm, respektive o 72 % při 20 hm% KSn. Toto zjištění je v souladu i s pozitivním účinkem kávové sedliny na výsledný koeficient tření. Lze předpokládat, že zlepšení oteruvzdornosti kompozitních struktur je dáno chemickým složením kávové sedliny, která ve své struktuře

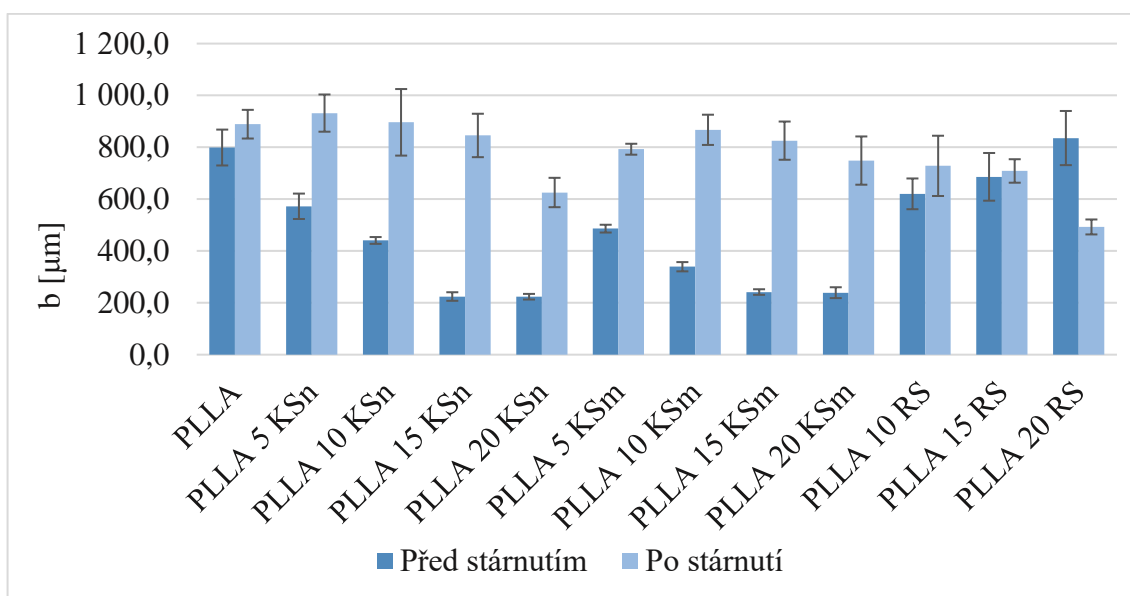
obsahuje celulózu, hemicelulózu, lignin a další. Toto konstatování podporuje i studie Ibrahima [28], který sledoval zlepšení otěruvzdornosti kompozitní struktury na bázi PP s přidáním dřevité moučky, která ve své struktuře obsahuje taktéž celulózu, hemicelulózu a lignin. Jeho studie prokázala, že přidáním dřevité moučky do kompozitu dochází k nižší míře opotřebení, kde nejlepší otěruvzdornost byla naměřena u PP kompozitní struktury s 15 hm% dřevité moučky.

Zajímavým zjištěním je, že u PLLA kompozitů dochází už s přidáním 5 hm% KS k výraznému snížení opotřebované šířky i maximální hloubky, tedy i ke zlepšení otěruvzdornosti kompozitního systému. Z grafických závislostí je patrné, že v případě mleté kávové sedliny dochází k výraznějším poklesům šířky i hloubky u obsahu 5 hm% a 10 hm% oproti nemleté kávové sedlině. U obsahů vyšších než 10 hm% je pokles rozměrů geometrie drážky u obou typů kávové sedliny shodný. Vliv velikosti částic KS se projevuje tedy pouze u kompozitních struktur PLLA s obsahem KS  $\leq 10$  hm%.

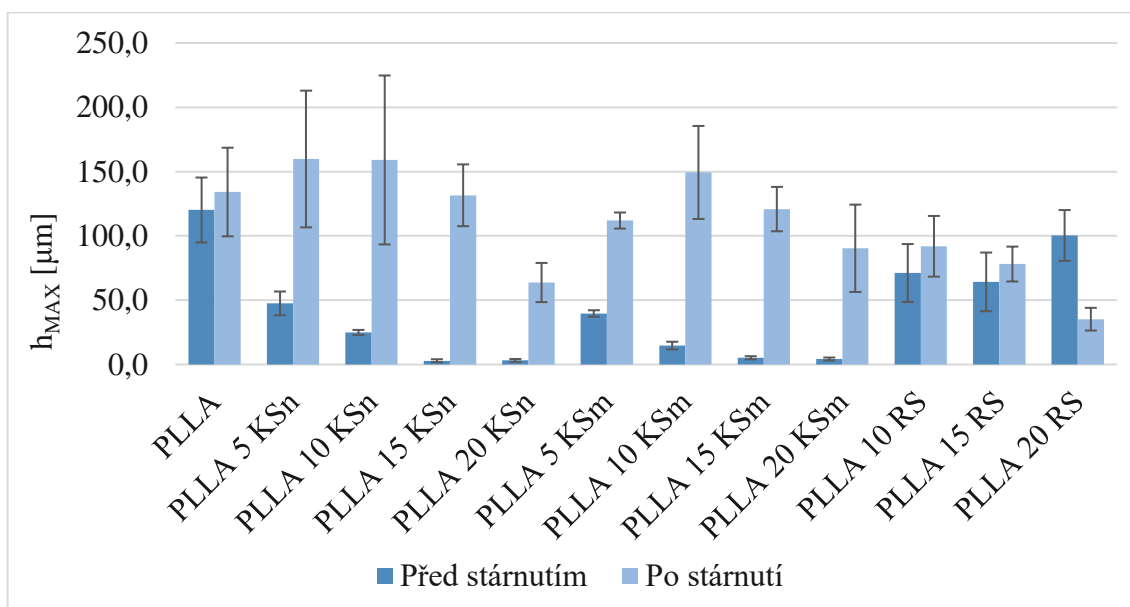
Na základě výsledných hodnot šířky a maximální hloubky u kompozitních struktur s kávovou sedlinou po klimatickém stárnutí, lze jednoznačně poukázat na negativní účinek stárnutí na výslednou míru opotřebení. Toto zjištění koreluje i s vyhodnocením třecích vlastností kompozitů, kde se klimatické stárnutí projevovalo zvýšením koeficientu tření. Z grafické závislosti je patrné, že pozitivní vliv kávové sedliny se prokazatelně projevil pouze u zestárlé kompozitní struktury s 20 hm% KSn, která se i po stárnutí vyznačuje nižším opotřebením než samotná PLLA matrice. S ohledem na rozptyl hodnot se vliv KS v ostatních strukturách po klimatickém stárnutí neprojevil.

Překvapivým zjištěním je vliv mletých rýžových slupek na výslednou geometrii opotřebované drážky. Na základě vyhodnocení třecích vlastností, by se dalo předpokládat, že přidáním RS do struktury kompozitu se vedle zvýšení koeficientu tření zvýší i míra opotřebení, opak je pravdou. U PLLA kompozitních struktur s obsahem RS menším než 15 hm% se míra opotřebení snížila. Tento zajímavý výsledek ale koresponduje s již výše zmíněnou studií Wanga [75], který došel ke zjištění, že obsah  $\text{SiO}_2$  v kompozitní struktuře na bázi PEEK snižuje míru opotřebení až do obsahu 7,5 hm%, ale s jeho navyšujícím se obsahem dochází i k navyšování míry opotřebení. Toto potvrzuje i studie Chanda [30], která prokázala, že pro optimální zlepšení tribologických vlastností kompozitních struktur, by se obsah RS v kompozitu měl pohybovat na minimální hodnotě (ne více jak 10 hm%).

U zestárých dílů dochází s ohledem na rozptyl hodnot k zachování míry opotřebení. Výjimkou je pouze PLLA kompozitní struktura s 20 hm% RS, kde vlivem klimatického stárnutí došlo ke zmenšení šířky i hloubky opotřebované drážky, a tedy i ke snížení míry opotřebení. Vlivem klimatického stárnutí dochází pravděpodobně k rozkladu rýžových slupek na jemnější částice SiO<sub>2</sub>. Tyto částice se v kompozitu mohou projevat jako změkčovadla, což může mít vliv na snížení míry opotřebení, tak jak to dokládá studie Saliha [76].



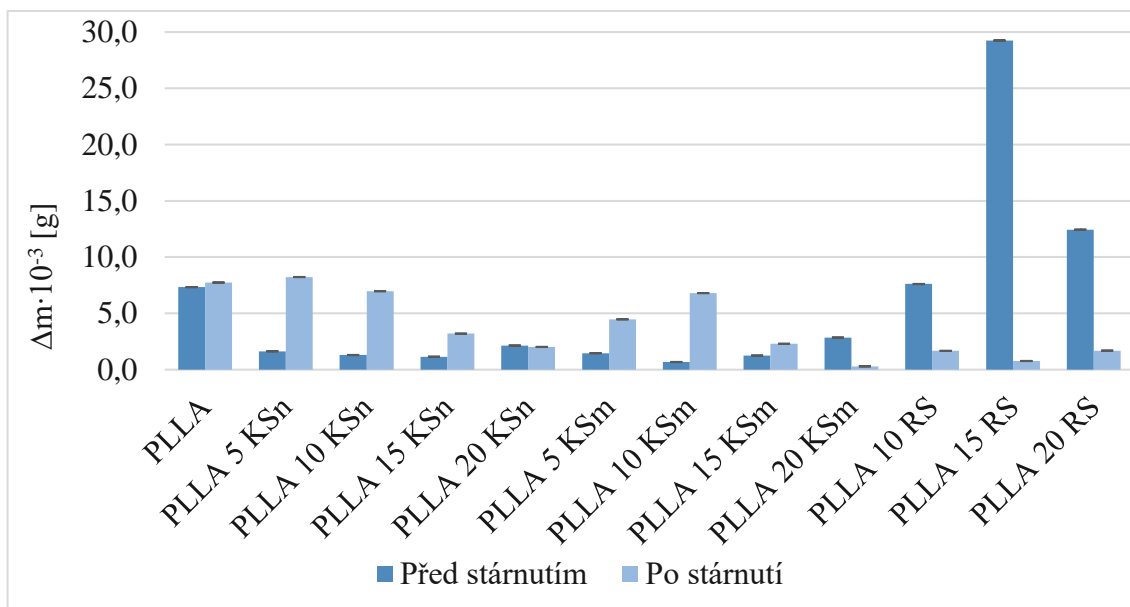
Obr. 4.15 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot šířky opotřebovaného profilu kompozitních struktur a matrice PLLA před a po klimatickém stárnutí



Obr. 4.16 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot maximální hloubky opotřebovaného profilu kompozitních struktur a matrice PLLA před a po klimatickém stárnutí



Pro hodnocení míry opotřebení byl také sledován hmotnostní úbytek materiálů. Výsledné hodnoty úbytku hmotnosti pro kompozitní struktury PLLA před a po klimatickém stárnutí jsou uvedeny na obr. 4.17.



Obr. 4.17 Grafická závislost porovnání průměrných úbytku hmotnosti kompozitních struktur a matrice PLLA před a po klimatickém stárnutí

U nezestárých kompozitních struktur s obsahem kávové sedliny, se potvrdila tendence snížení míry opotřebení se zvyšujícím se obsahem kávové sedliny. V případě kompozitních struktur s mletými rýžovými slupkami se na hmotnostním úbytku pravděpodobně projevila velikost částic rýžových slupek, které mohly být během procesu obrábění ze struktury „vytrhávány“ (viz obr. 4.18), čímž došlo k výraznému poklesu hmotnosti u zkušebních vzorků.

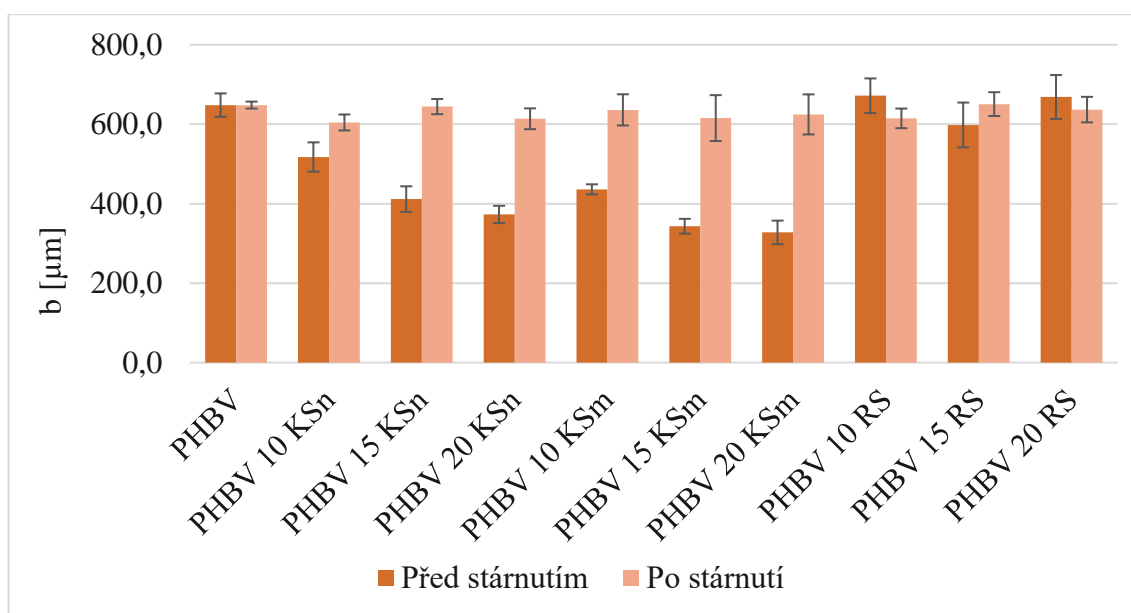


Obr. 4.18 Opotřebovaná drážka kompozitní struktury PLLA s 15 hm% RS před (vlevo) a po (vpravo) klimatickém stárnutí

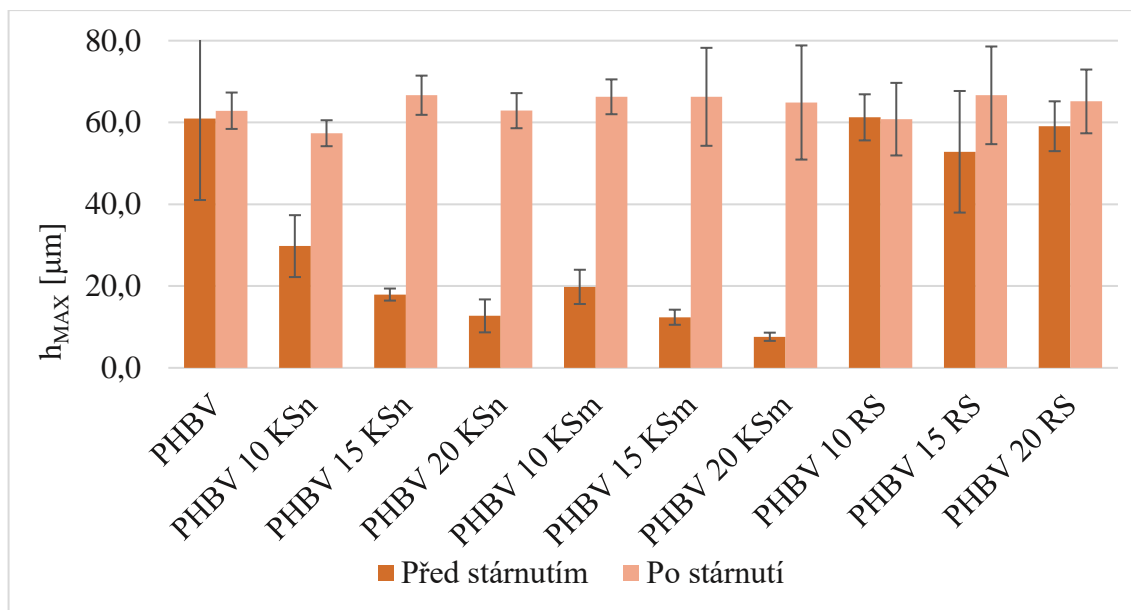
U zestárlých dílů došlo u kompozitních struktur s kávovou sedlinou k navýšení hmotnostního úbytku, což potvrzují i výsledky geometrie opotřebované drážky a poznatky získané z průběhu koeficientu tření. Po klimatickém stárnutí vykazují menší hmotnostní úbytek pouze kompozitní struktury PLLA s mletými rýžovými slupkami, což koresponduje s výslednými zjištěními na základě geometrie opotřebované drážky. Jak je výše zmíněno tento jev je pravděpodobně způsoben degradací (rozkladem) částic rýžových slupek.

U kompozitních struktur na bázi PHBV lze pozorovat obdobný průběh jako u kompozitních struktur na bázi PLLA. I zde po přidání kávové sedliny dochází k poklesu hodnoty šířky i hloubky opotřebované drážky. Výraznější pokles se projevil u PHBV kompozitů s mletou kávou sedlinou, kde je patrný pozitivní vliv menších částic kávové sedliny na výslednou míru opotřebení. Shodně jako u kompozitních struktur PLLA i tyto struktury vykazovaly po klimatickém stárnutí nárůst míry opotřebení oproti nezestárlým dílům. Vliv kávové sedliny na snížení míry opotřebení PHBV kompozitů po klimatickém stárnutí se s ohledem na rozptyl hodnot neprojevil.

Změny v šířce a hloubce u kompozitních struktur s mletými rýžovými slupkami jsou vzhledem k odchylce měřených hodnot statisticky nevýznamné. Shodně je tomu tak i u PHBV kompozitních struktur s RS po klimatickém stárnutí. Na základě těchto zjištění, lze tvrdit, že obsah rýžových slupek se na výsledné míře opotřebení neprojevil.



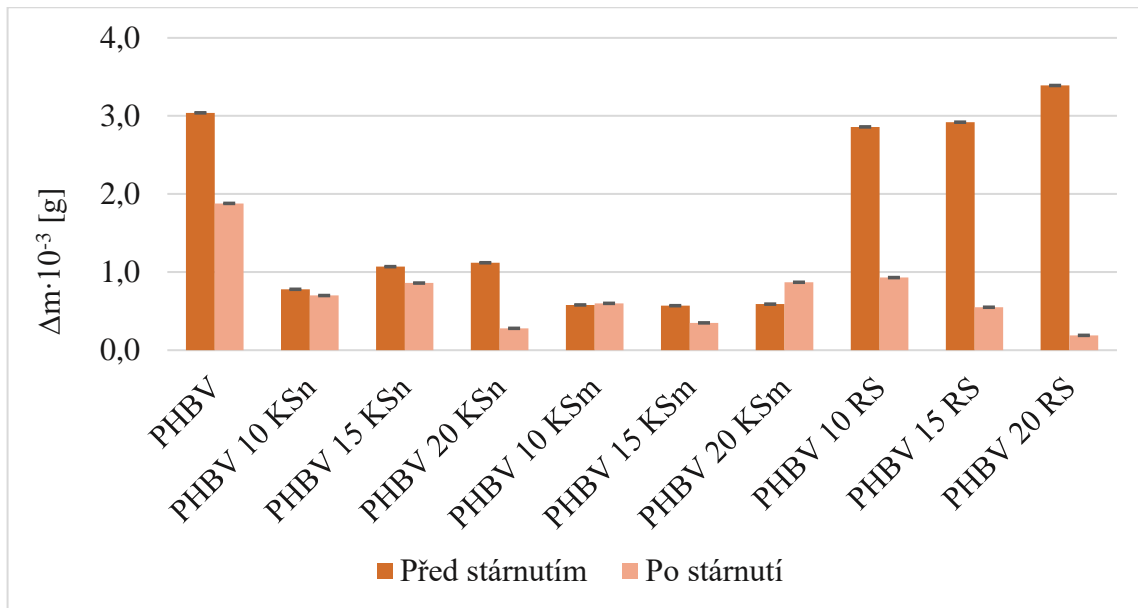
Obr. 4.19 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot šířky opotřebovaného profilu kompozitních struktur a matrice PHBV před a po klimatickém stárnutí



Obr. 4.20 Grafická závislost porovnání průměrných hodnot maximální hloubky opotřebovaného profilu kompozitních struktur a matrice PHBV před a po klimatickém stárnutí

Výsledné hodnoty úbytku hmotnosti nepotvrdily poznatky získané z vyhodnocení geometrie opotřebované drážky. Rozdílné výsledky jsou pravděpodobně způsobené nedokonalým očištěním zkušebních vzorků po procesu opotřebení. Během procesu opotřebení dochází k natavování PLLA matrice, v důsledku čehož zůstává na hranách drážky neoddělený materiál, který nebylo možné běžným očištěním odstranit. Z obr. 4.21 je patrné, že u kompozitních struktur před klimatickým stárnutím se pozitivně projevil vliv kávové sedliny na hmotnostní úbytek materiálu. Množství mleté kávové sedliny v PHBV kompozitu hmotnostní úbytek materiálu neměnilo, na rozdíl od nemleté kávové sedliny, která se zvyšujícím množstvím vykazovala i vyšší hmotnostní úbytek materiálu.

U kompozitních struktur s mletými rýžovými slupkami před klimatickým stárnutím lze pozorovat změny v hmotnostním úbytku materiálu. Nepatrné snížení hmotnostního úbytku oproti PHBV se projevilo u kompozitních struktur do obsahu 15 hm% RS. Relevantnost tohoto zjištění podporují i výše zmíněné studie Wanga [75] a Chanda [30]. U kompozitních struktur PHBV s RS se po klimatickém stárnutí projevila pozitivní vliv  $\text{SiO}_2$  na výslednou otěruvzdornost. Zajímavým zjištěním je, že tento vliv se neprojevil na geometrii opotřebované drážky, ale pouze na hmotnostním úbytku materiálu.



Obr. 4.21 Grafická závislost porovnání průměrných úbytku hmotnosti kompozitních struktur a matrice PHBV před a po klimatickém stárnutí

## 5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit vliv obsahu odpadních přírodních plniv na výslednou míru abrazivního opotřebení biokompozitů PLLA a PHBV před a po jejich klimatickém stárnutí. Pro lepší pochopení problematiky abrazivního opotřebení a z důvodu komplexního zhodnocení vlivu plniv a stárnutí, byly vedle abrazivního opotřebení hodnoceny i další tribologické vlastnosti jako je morfologie a tvrdost kompozitních struktur, koeficient tření a drsnost povrchu zkušebních vzorků. Poznatky ze všech těchto zkoušek přispěly k vyhodnocení výsledné míry abrazivního opotřebení.

Ze získaných poznatků je zřejmé, že nižší mírou abrazivního opotřebení disponují kompozitní struktury na bázi PHBV, které oproti kompozitním strukturám PLLA lépe krystalizují, jsou houževnatější a vykazují také nižší koeficient smykového tření.

Pozitivním zjištěním je, že vliv přírodních plniv na výslednou míru abrazivního opotřebení se projevil jak u kávové sedliny, tak i u rýžových slupek. Kávová sedlina díky svému chemickému složení působila v kompozitních strukturách před klimatickým stárnutím jako změkčovadlo a mazivo, čímž prokazatelně snížila míru abrazivního opotřebení. Vliv velikosti částic kávové sedliny na výslednou míru opotřebení se u kompozitních struktur na bázi PLLA neprokázal. Nejlepších výsledků dosahovaly PLLA kompozity s 15 hm% a 20 hm% mleté/nemleté kávové sedliny. V případě kompozitních struktur na bázi PHBV vykazovala mletá kávová sedlina nepatrně větší vliv na výslednou míru opotřebení než kávová sedlina nemletá. Nejnižší míru abrazivního opotřebení dosahoval PHBV kompozit s 20 hm% KSm. U kompozitních struktur PHBV tedy studie prokázala snížení míry opotřebení v důsledku použití kávové sedliny s částicemi menších rozměrů. Následkem klimatického stárnutí došlo k potlačení pozitivního vlivu kávové sedliny na výslednou míru opotřebení. Výjimku je pouze PLLA kompozitní struktura s 20 hm% KSn, u které i po klimatickém stárnutí došlo ke snížení míry opotřebení oproti biopolymerní matici.

Mleté rýžové slupky u kompozitních struktur před klimatickým stárnutím měly pozitivní vliv na míru opotřebení do obsahu 10 hm% pro PLLA, respektive do 15 hm% pro PHBV. Vyšší obsah RS v kompozitních strukturách působil na výslednou otěruvzdornost negativně. To odpovídá výsledkům literární rešerše použité v diskuzi výsledků. Zajímavým zjištěním je, že v případě kompozitních struktur s mletými rýžovými slupkami mělo

klimatické stárnutí vliv na snížení výsledné míry opotřebení, které nastalo v důsledku rozkladu částic rýžových slupek na jemný  $\text{SiO}_2$ , který se v kompozitu projevoval jako změkčovadlo.

Na základě získaných poznatků by bylo vhodné se v navazujících studiích zabývat vlivem klimatického stárnutí nejen na změnu stupně krystalinity, ale také na případnou změnu adheze mezi plnivem a matricí. Tato zjištění by mohla vést k lepšímu pochopení abrazivního opotřebení kompozitních struktur po klimatickém stárnutí. Dále by bylo přínosné se v navazujících studiích zabývat vlivem velikosti částic rýžových slupek, případně sledovat vliv menšího obsahu RS než 10 hm%, na výslednou míru abrazivního opotřebení.

## Literatura

- [1] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [2] EUROPEAN ENVIRONMENT AGENCY. *Plastics, the circular economy and Europe's environment a priority for action* [online]. [vid. 2022-02-14]. ISBN 978-92-9480-312-2. Dostupné z: <https://doi.org/10.2800/5847>
- [3] BĚHÁLEK, Luboš, Martin BORŮVKA, Pavel BRDLÍK, Jiří HABR, Petr LENFELD, Dora KROISOVÁ, Filip VESELKA a Jan NOVÁK. *Thermal properties and non-isothermal crystallization kinetics of biocomposites based on poly(lactic acid), rice husks and cellulose fibres*. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2020. Dostupné z: [doi:10.1007/s10973-020-09894-3](https://doi.org/10.1007/s10973-020-09894-3)
- [4] NOVÁK, Jan. *Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny* [online]. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160722>
- [5] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny* [online]. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/153966>
- [6] LUKÁŠ, Vít. *Příprava a studium vlastností biopolymerního kompozitu na bázi PLA a kávové sedliny pro obalový průmysl* [online]. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160658>.
- [7] *Market – European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2022-02-14]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [8] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery – úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [9] *Bioplastique : 3 avantages de les utiliser - NaturePlast* [online]. [vid. 2022-02-25]. Dostupné z: <http://natureplast.eu/en/the-bioplastics-market/advantages-of-bioplastics/>
- [10] *Materials – European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2021-11-30]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/materials/>
- [11] SIN, Lee Tin a Bee Soo TUEEN. *Poly(lactic acid): a practical guide for the processing, manufacturing, and applications of PLA*. Second edition. Oxford, United Kingdom ; Cambridge, MA, 2019. PDL handbook series. ISBN 978-0-12-814472-5.

- [12] JIMÉNEZ, Alfonso, Mercedes PELTZER a Roxana RUSECKAITE, ed. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. RSC polymer chemistry series, 12. ISBN 978-1-84973-879-8.
- [13] BLACKBURN, Richard S. *Biodegradable and sustainable fibres*. Cambridge: Woodhead publ, 2005. Woodhead publishing in textiles. ISBN 978-1-85573-916-1.
- [14] *Feedstock to Fashion – About biosynthetic fibers* [online]. [vid. 2021-12-17]. Dostupné z: <https://aboutbiosynthetics.org/feedstock-to-fashion/>
- [15] JANKŮ, Petr. *Studium krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny metodou DSC* [online]. Liberec, 2015. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné také z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/17465>
- [16] M. ZAPLETAL a J. TREJBAL. *Izolace polyhydroxyalkanoátů z mikrobiální biomasy*. Chemické listy. 110, 12, 2016, 860–867 [online]. [vid. 2022-01-12]. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/120>
- [17] (PDF) *NOVEL POLYHYDROXYBUTYRATE (PHB) PRODUCTION USING A WASTE DATE SEED FEEDSTOCK* [online]. [vid. 2021-12-20]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/337593093\\_NOVEL\\_POLYHYDROXYBUTYRATE\\_PHB\\_PRODUCTION\\_USING\\_A\\_WASTE\\_DATE\\_SEED\\_FEEDSTOCK](https://www.researchgate.net/publication/337593093_NOVEL_POLYHYDROXYBUTYRATE_PHB_PRODUCTION_USING_A_WASTE_DATE_SEED_FEEDSTOCK)
- [18] 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.
- [19] RIVERA-BRISO, Ariagna 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
- [20] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [21] JAGADISH a Sumit BHOWMIK. *Manufacturing and processing of natural filler based polymer composites*. Cham: Springer, 2021. SpringerBriefs in applied sciences and technology. ISBN 978-3-030-65361-3.
- [22] SHIREESHA, Yegireddi, Govind NANDIPATI a KiranKumar CHANDAKA. *Properties Of Hybrid Composites And Its Applications: A Brief Review*. 2019, 8(08), 7.



- [23] KACZMAR, J.W., Joanna PACH a Ryszard KOZŁOWSKI. *Use of Natural Fibres as Fillers for Polymer Composites. International Polymer Science and Technology* [online]. 2007, 34, 45–50. Dostupné z: doi:10.1177/0307174X0703400610
- [24] SYDOW, Zuzanna, Mateusz SYDOW, Łukasz WOJCIECHOWSKI a Krzysztof BIENĆZAK. *Tribological Performance of Composites Reinforced with the Agricultural, Industrial and Post-Consumer Wastes: A Review. Materials* [online]. 2021, 14(8), 1863. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14081863
- [25] 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. Dostupné z: doi:10.1088/1757-899X/638/1/012011
- [26] 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
- [27] ARJMANDI, Reza, Azman HASSAN, Khaliq MAJEED a Zainoha ZAKARIA. *Rice Husk Filled Polymer Composites. International Journal of Polymer Science* [online]. 2015, 2015, e501471. ISSN 1687-9422. Dostupné z: doi:10.1155/2015/501471
- [28] IBRAHIM, Mohamed A, T HIRAYAMA a Diab KHALAFALLAH. *An investigation into the tribological properties of wood flour reinforced polypropylene composites. Materials Research Express* [online]. 2020, 7(1), 015313. ISSN 2053-1591. Dostupné z: doi:10.1088/2053-1591/ab600c
- [29] (PDF) *The Healing Components of Rice Bran* [online]. [vid. 2022-02-15]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/324246893\\_The\\_Healing\\_Components\\_of\\_Rice\\_Bran](https://www.researchgate.net/publication/324246893_The_Healing_Components_of_Rice_Bran)
- [30] CHAND, Navin, Prabhat SHARMA a M. FAHIM. *Tribology of maleic anhydride modified rice-husk filled polyvinylchloride. Wear* [online]. 2010, 269(11–12), 847–853. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/j.wear.2010.08.014

- [31] OLIVEIRA, Gonçalo, Cláudia P. PASSOS, Paula FERREIRA, Manuel A. COIMBRA a Idalina GONÇALVES. *Coffee By-Products and Their Suitability for Developing Active Food Packaging Materials*. *Foods* [online]. 2021, 10(3), 683. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods10030683
- [32] SABERIAN, Mohammad, Jie LI, Anita DONNOLI, Ethan BONDERENKO, Paolo OLIVA, Bailey GILL, Simon LOCKREY a Rafat SIDDIQUE. *Recycling of spent coffee grounds in construction materials: A review*. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, 289, 125837. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2021.125837
- [33] GOHAR, R. a Homer RAHNEJAT. *Fundamentals of tribology*. Third edition. New Jersey: World Scientific, 2019. ISBN 978-1-78634-517-2.
- [34] CHAND, Navin a Mohammed FAHIM. *Tribology of natural fiber polymer composites*. Cambridge, England: Woodhead pub, 2008. Woodhead publishing in materials. ISBN 978-1-84569-393-0.
- [35] ABDELBARY, 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.
- [36] FRIEDRICH, Klaus, ed. *Friction and wear of polymer composites*. Amsterdam ; New York: Elsevier, 1986. Composite materials series, 1. ISBN 978-0-444-42524-9.
- [37] BĚHÁLEK, Luboš. *Tribologické vlastnosti polymerů, mechanismy opotřebení a jeho eliminace, metody stanovení*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie.
- [38] BAKALOVA, Totka. *Tribologie a tribologické vlastnosti*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, Katedra Materiálů.
- [39] 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.
- [40] SUCHÁNEK, Jan, Vladimír KUKLÍK a Eva ZDRAVECKÁ. *Abrazivní opotřebení materiálu*. Praha: České vysoké učení technické v Praze, 2007. ISBN 978-80-01-03659-4.
- [41] KAVÁNOVÁ, Anna. *Hodnocení užitečných vlastností tenkých vrstev a jejich aplikace v průmyslu* [online]. Liberec, 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/153299>
-

- [42] *Slurry Testing Machine - Cooper Research Technology* [online]. [vid. 2022-03-29]. Dostupné z: <https://www.cooper.co.uk/shop/bitumen-testing/bitumen-laboratory-testing/slurry-testing-machine/>
- [43] *ASTM G133-05(2016). Standard Test Method for Linearly Reciprocating Ball-on-Flat Sliding Wear*. USA: ASTM International, 2016.
- [44] *ASTM G99-17 (2017). Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. USA: ASTM International, 2017.
- [45] HAREA, E, R STOČEK a M MACHOVSKÝ. *Study of friction and wear of thermoplastic vulcanizates: the correlation with abraded surfaces topology*. *Journal of Physics: Conference Series* [online]. 2017, 843, 012070. ISSN 1742-6588, 1742-6596. Dostupné z: doi:10.1088/1742-6596/843/1/012070
- [46] HWANG, So, Na LEE a Naksoo KIM. *Experiment and Numerical Study of Wear in Cross Roller Thrust Bearings*. *Lubricants* [online]. 2015, 3(2), 447–458. ISSN 2075-4442. Dostupné z: doi:10.3390/lubricants3020447
- [47] *Materiálový list Luminy L130* [online]. [vid. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/media/yvmidsjgr/pds-luminy-l130-190507.pdf>
- [48] *Materiálový list PHI 002* [online]. [vid. 2022-04-06]. Dostupné z: <https://www.ulprospector.com/plastics/en/datasheet/120559/natureplast-phi-002>
- [49] GREGOIRE DAVID. *Eco-conversion de résidus lignocellulosiques de l'agriculture en matériaux composites durables à matrice biopolyester*. [online]. Français, 2019. Université Montpellier. Dostupné z: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02481223>
- [50] 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
- [51] *Infračervená spektroskopie a její techniky* [online]. [vid. 2022-05-18]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>



- [52] (PDF) *ATR-FTIR FOR CHARACTERIZING AND DIFFERENTIATING DRIED AND GROUND COFFEE CHERRY PULP OF DIFFERENT VARIETIES (Coffea Arabica L.)* [online]. [vid. 2022-05-17]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/349705322\\_ATR-FTIR\\_FOR\\_CHARACTERIZING\\_AND\\_DIFFERENTIATING\\_DRIED\\_AND\\_GROUND\\_COFFEE\\_CHERRY\\_PULP\\_OF\\_DIFFERENT\\_VARIETIES\\_Coffea\\_Arabica\\_L](https://www.researchgate.net/publication/349705322_ATR-FTIR_FOR_CHARACTERIZING_AND_DIFFERENTIATING_DRIED_AND_GROUND_COFFEE_CHERRY_PULP_OF_DIFFERENT_VARIETIES_Coffea_Arabica_L)
- [53] *Retsch : Rotorové mlýny : ZM 200 : Funkce a charakteristiky* [online]. [vid. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/rotorove-mlyny/zm-200/funkce-a-charakteristiky/>
- [54] *Particle Size Distribution Analyzer Horiba LA-920* [online]. [vid. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/int/scientific/products/particle-characterization/particle-size/>
- [55] (PDF) *Study of Rice Husk Ash by Infrared Spectroscopy* [online]. [vid. 2022-04-07]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/342802359\\_Study\\_of\\_Rice\\_Husk\\_Ash\\_by\\_Infrared\\_Spectroscopy](https://www.researchgate.net/publication/342802359_Study_of_Rice_Husk_Ash_by_Infrared_Spectroscopy)
- [56] *Equipments – Srfam Plastics* [online]. [vid. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://srfam-plastics.com/equipments/>
- [57] *Laboratoř stárnutí a biodegradace plastů – Katedra strojírenské technologie* [online]. [vid. 2022-04-08]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/laborator-starnuti-a-biodegradace-plastu>
- [58] SARASUA, Jose-Ramon, Robert E. PRUD'HOMME, Muriel WISNIEWSKI, Alain LE BORGNE a Nicolas SPASSKY. *Crystallization and Melting Behavior of Polylactides. Macromolecules* [online]. 1998, 31(12), 3895–3905. ISSN 0024-9297, 1520-5835. Dostupné z: doi:10.1021/ma971545p
- [59] SOUZA JUNIOR, Osvaldo F., Lucas H. STAFFA, Lidiane C. COSTA a Marcelo A. CHINELATTO. *Thermal and Rheological Behavior of Binary Blends of Poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate) and Poly(ethylene-co-vinyl acetate) with Different Vinyl Acetate Content. Macromolecular Symposia* [online]. 2019, 383(1), 1800020. ISSN 10221360. Dostupné z: doi:10.1002/masy.201800020
- [60] ČSN EN ISO 868. *Plasty a ebonit – Stanovení tvrdosti vtláčováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2003

- [61] *S neox 3D optical profilometer for surface measurement - Sensofar* [online]. [vid. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://www.sensofar.com/metrology/industry-research/sneox/>
- [62] DOLEŽAL, Jan. *Opotřebení plastů a kompozitů – konstrukce zařízení a experimentální měření* [online]. Liberec, 2021. Bakalářská práce. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/161271>
- [63] *Tribometr Pin-on-Disk: TRB<sup>3</sup> :: Anton-Paar.com* [online]. [vid. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/detaily/trb3-tribometr-pin-on-disk/>
- [64] *Válečky “TP” nebroušená čela – Redhill Precision Specialty Balls* [online]. [vid. 2022-04-22]. Dostupné z: <https://www.redhillballs.com/cs/produkty/valecky-a-jehlicky/valecky-tp-nebrousena-cela/>
- [65] PAPAGEORGIOU, G.Z., D.S. ACHILIAS, S. NANAKI, T. BESLIKAS a D. BIKIARIS. *PLA nanocomposites: Effect of filler type on non-isothermal crystallization. Thermochimica Acta* [online]. 2010, 511(1–2), 129–139. ISSN 00406031. Dostupné z: doi:10.1016/j.tca.2010.08.004
- [66] *Supramolecular structure and nucleation ability of polylactide-based composites with silica/lignin hybrid fillers | SpringerLink* [online]. [vid. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-016-5311-3>
- [67] *Nucleation effect of cellulose nanocrystals/polybutylene succinate composite filler on polylactic acid/polybutylene succinate blends | SpringerLink* [online]. [vid. 2022-05-18]. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-021-03567-3>
- [68] ŠTÍPKOVÁ, Michaela. *Biodegradace kompozitních materiálů plněných přírodními plnivými* [online]. Liberec, 2021. Diplomová práce. Technická Univerzita v Liberci. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/handle/15240/160697>.
- [69] YU, Hou-yong, Zong-yi QIN a Zhe ZHOU. *Cellulose nanocrystals as green fillers to improve crystallization and hydrophilic property of poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate). Progress in Natural Science: Materials International* [online]. 2011, 21(6), 478–484. ISSN 10020071. Dostupné z: doi:10.1016/S1002-0071(12)60086-0
- [70] MA, P. M., R. Y. WANG, S. F. WANG, Y. ZHANG, Y. X. ZHANG a D. HRISTOVA. *Effects of fumed silica on the crystallization behavior and thermal properties of poly(hydroxybutyrate-co-hydroxyvalerate). Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2008, 108(3), 1770–1777. ISSN 00218995, 10974628. Dostupné z: doi:10.1002/app.27577

- [71] SUADUANG, N., S. ROSS, G.M. ROSS, S. PRATUMSHAT a S. MAHASARANON. *Effect of spent coffee grounds filler on the physical and mechanical properties of poly(lactic acid) bio-composite films. Materials Today: Proceedings* [online]. 2019, 17, 2104–2110. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2019.06.260
- [72] (PDF) EFFECT OF RICE HUSK FILLER ON MECHANICAL PROPERTIES OF POLYETHYLENE MATRIX COMPOSITE [online]. [vid. 2022-05-17]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/256766910\\_EFFECT\\_OF\\_RICE\\_HUSK\\_FILLER\\_ON\\_MECHANICAL\\_PROPERTIES\\_OF\\_POLYETHYLENE\\_MATRIX\\_COMPOSITE](https://www.researchgate.net/publication/256766910_EFFECT_OF_RICE_HUSK_FILLER_ON_MECHANICAL_PROPERTIES_OF_POLYETHYLENE_MATRIX_COMPOSITE)
- [73] GAIDUKOVA, Gerda, Oskars PLATNIEKS, Arturs AUNINS, Anda BARKANE, Carlo INGRAO a Sergejs GAIDUKOVŠ. *Spent coffee waste as a renewable source for the production of sustainable poly(butylene succinate) biocomposites from a circular economy perspective. RSC Advances* [online]. 2021, 11(30), 18580–18589. ISSN 2046-2069. Dostupné z: doi:10.1039/D1RA03203H
- [74] UNIVERSITY OF AMSTERDAM a Joshka VERDUIN. *Photodegradation Products And Their Analysis In Food. Food Science and Nutrition* [online]. 2020, 6(3), 1–16. ISSN 24701076. Dostupné z: doi:10.24966/FSN-1076/100067
- [75] 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
- [76] (PDF) Rice Husk Ash as a nano-filler to synthesize thermosetting polymer nanocomposites and evaluation of its tribological behavior [online]. [vid. 2022-05-17]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/323642713\\_Rice\\_Husk\\_Ash\\_as\\_a\\_nano-filler\\_to\\_synthesize\\_thermosetting\\_polymer\\_nanocomposites\\_and\\_evaluation\\_of\\_its\\_tribological\\_behavior](https://www.researchgate.net/publication/323642713_Rice_Husk_Ash_as_a_nano-filler_to_synthesize_thermosetting_polymer_nanocomposites_and_evaluation_of_its_tribological_behavior)

## Seznam příloh

- Příloha 1:** Materiálový list PLLA Luminy L130 Total Corbion
- Příloha 2:** Materiálový list PHBV PHI 002 Natureplast
- Příloha 3:** DSC křivky kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA: fáze ohřevu
- Příloha 4:** DSC křivky kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV: fáze ohřevu
- Příloha 5:** Hodnoty tvrdosti Shore D/15 ISO 868
- Příloha 6:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA před klimatickým stárnutím
- Příloha 7:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA po klimatickém stárnutí
- Příloha 8:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV před klimatickým stárnutím
- Příloha 9:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV po klimatickém stárnutí
- Příloha 10:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PLLA před klimatickým stárnutím
- Příloha 11:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PLLA po klimatickém stárnutí
- Příloha 12:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PHBV před klimatickým stárnutím
- Příloha 13:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PHBV po klimatickém stárnutí
- Příloha 14:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA před klimatickým stárnutím
- Příloha 15:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA po klimatickém stárnutí

- Příloha 16:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV před klimatickým stárnutím
- Příloha 17:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV po klimatickém stárnutí
- Příloha 18:** Hodnoty hmotnosti kompozitních struktur a matrice před a po opotřebení



## Příloha 1: Materiálový list PLLA Luminy L130 Total Corbion

# Product Data Sheet

## Luminy® L130

**Revision date** 07 May 2019  
**Page** 1 of 3  
**Date previous version** 01 Sep 2017  
**Version & language** 7/0972 - EN  
**Product availability** Global  
**Product status** Commercial

**PRODUCT DATA SHEET**  
**LUMINY® L130**

Interested in solutions for bioplastics? Please contact us at  
[www.total-corbion.com](http://www.total-corbion.com)
 [pla@total-corbion.com](mailto:pla@total-corbion.com)

### DESCRIPTION

PLA is a biobased polymer derived from natural resources and offers a significant reduction in carbon footprint compared to oil-based plastics. Luminy® L130 is a high heat, medium flow PLA homopolymer suitable for injection molding and fiber spinning. Compared to standard PLA, these PLA homopolymers have higher melting points and an increased rate of crystallization. As a result, compounds containing PLA homopolymers are suitable for the production of semi-crystalline parts, which exhibit a higher temperature resistance.

### TYPICAL PROPERTIES<sup>1</sup>

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm <sup>3</sup>
Melt flow index	ISO 1133-A (210°C/2.16kg)	23 g/10 min
Melt flow index	ISO 1133-A (190°C/2.16kg)	10 g/10 min
Stereochemical purity	Total Corbion PLA method	≥ 99% (L-isomer)
Appearance	Visual	Crystalline white pellets
Residual monomer	Total Corbion PLA method	≤ 0.3%
Water / moisture	Coulometric Karl-Fischer	≤ 400 ppm
Melting temperature	DSC	175°C
Glass transition temperature	DSC	60°C
Mechanical properties	Method	Typical value
Tensile modulus	ISO 527-1	3500 MPa
Tensile strength	ISO 527-1	50 MPa
Elongation at break	ISO 527-1	≤ 5%
Charpy notched impact, 23°C	ISO 179-1eA	≤ 5 kJ/m <sup>2</sup>
Heat deflection temp, amorphous <sup>2</sup>	ISO 75-1	60°C
Heat deflection temp, crystalline <sup>2</sup>	ISO 75-1	105°C

<sup>1</sup> Typical properties, not to be interpreted as specifications

<sup>2</sup> HDT B, 0.45MPa (atwise). HDT depends on processing conditions. For crystalline resins, formulation included 3-7% nucleating agent (Luminy® D070) and molding took place in a 90-100°C tool

### PROCESSING INFORMATION & RECOMMENDATIONS

PLA homopolymers and PLA compounds can be processed on conventional injection molding equipment. To prevent or reduce the degradation of PLA during processing, it is recommended to use a barrel with a content of 3-5 times the shot weight, a (general purpose) screw with a L/D ratio of at least 20:1 and if applicable low shear hotrunners in the mold. Pre-drying of the resin is recommended.

#### Start-up and shutdown

- The equipment needs to be well cleaned and purged to prevent cross contamination.
- At the start of the run it is recommended to purge the system with a polyolefin or a purging compound (e.g. Dyna-Purge, Clean LDPE) followed by purging with the PLA homopolymer or PLA compound at its processing conditions.
- At the completion of the run it is recommended to purge the system using a purging compound again.

#### Injection molding processing recommendations

Predrying	4-6 hours at 100°C
Throat	20-40°C
Feed zone	155-175°C
Compression zone	180-220°C
Metering zone	180-220°C
Nozzle	180-220°C
T <sub>melt</sub>	180-220°C
T <sub>mold, amorphous</sub>	20-30°C
T <sub>mold, crystalline</sub>	90-100°C
Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
Screw speed	As slow as possible

Typical settings, may require optimization

# Product Data Sheet

## Luminy® L130

Revision date 07 May 2019  
Page 2 of 3  
Version & language 7/0972 - EN

After completion of the run, PLA must be removed from the whole system. PLA can degrade into lactic acid causing corrosion of the equipment (e.g. die plates).

### MOISTURE & PRE-DRYING

It is recommended to dry Luminy® L130 from the packaging for 4-6 hours at 100°C. Drying of semicrystalline PLA homopolymer can be performed in a desiccant hot air dryer, with a dew point of -40°C or less. It is recommended to reduce the moisture content before melt processing to a level less than 250ppm and preferably less than 100 ppm, measured by e.g. Karl-Fischer or Brabender aquatrac method. Predrying is in particular important prior to injection molding, film and sheet production. Moisture causes hydrolysis of the PLA homopolymer during melt processing, resulting in reduced mechanical performance in the final part.

### PACKAGING & STORAGE CONDITIONS

Luminy® L130 is available in 1250 kg form-stable aluminum-lined big bags and 25 kg sample bags (moisture level not guaranteed for sample bags). It is recommended to store PLA polymer in its closed, original moisture-barrier packaging at temperatures below 50°C. Storage in direct sunlight should be avoided. The supplied PLA polymer pellets are typically semi-crystalline, unless otherwise stated.

### COMPOSTABILITY

Composting of organic waste helps to divert organic waste from landfill or incineration. Composting is a biological process in which organic wastes are degraded by microorganisms into carbon dioxide, water and humus, a soil nutrient. Luminy® PLA polymers are in compliance with the EN-13432 standard. Luminy® L130 has been certified compostable by TÜV Austria (OK Compost S478) and by European Bioplastics (Seedling 7W2030) up to a thickness of 2.3 mm. As the compostability of the end product is also dependent on the geometry of product, it is the responsibility of the manufacturer of the end product to ensure compliance with the regulations.



### BIOBASED CONTENT

Luminy® L130 has a biobased content of 100% (confidence level 1) and a biobased carbon content of 100% according to EN16785-1 under certificate number DIC-00001. Luminy® L130 is certified 100% biobased according to ASTM D6866 under the USDA Biopreferred program.



### FOOD CONTACT STATUS

In the European Union, Luminy® PLA polymers are compliant with EU commission regulation 10/2011 of 14 January 2011 (and amendments) on plastic materials and articles intended to come into contact with food. Lactic acid is considered a dual use substance, since lactic acid is approved as a food additive (additive number E270). There are no SMLs or SML(T)s for the ingredients used to produce Luminy® PLA. The regulation does include a migration limit of 10 mg/dm<sup>2</sup> on the overall migration from finished plastic articles into food. It is the responsibility of the manufacturer of the final product, when intended as a food contact product, to determine that the use of the product is safe and also suitable for the intended application. While it is Total Corbion PLA's conclusion that the above mentioned polymers are permitted, it is the final product which must meet the given regulations and the manufacturer should take responsibility to check if the final product is in compliance with these regulations.

In the United States of America, Luminy® PLA as supplied by Total Corbion PLA has been evaluated and was found to be suitable

© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopied, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation or warranty is made as to the truth or accuracy of any data, information or opinions contained herein or as to their suitability for any purpose, condition or application. None of the data, information or opinions herein may be relied upon for any purpose or reason. Total Corbion PLA disclaims any liability, damages, losses or other consequences suffered or incurred in connection with the use of the data, information or opinions contained herein. In addition, nothing contained herein shall be construed as a recommendation to use any products in conflict with existing patents covering any material or its use. TOTAL is a trademark owned and registered by Total S.A., used under license by Total Corbion PLA BV. CORBION is a trademark owned and registered by CORBION N.V. used under license by Total Corbion PLA BV.

## Příloha 2: Materiálový list PHBV PHI 002 Natureplast

### 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		

	Nominal Value Unit	Test Method
<b>Physical</b>		
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
<b>Mechanical</b>		
Tensile Modulus	4200 MPa	ISO 527-1
Tensile Strain (Break)	4.0 %	ISO 527-2
<b>Impact</b>		
Charpy Unnotched Impact Strength	5.0 kJ/m <sup>2</sup>	ISO 179
<b>Thermal</b>		
Heat Deflection Temperature		ISO 75-2/B
0.45 MPa, Unannealed	134 °C	

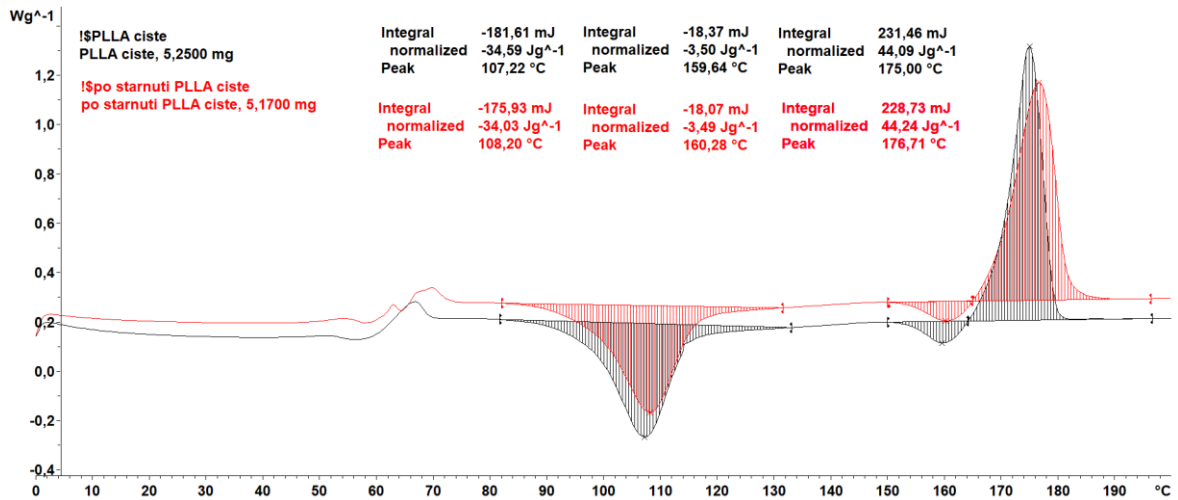
##### Notes

<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.

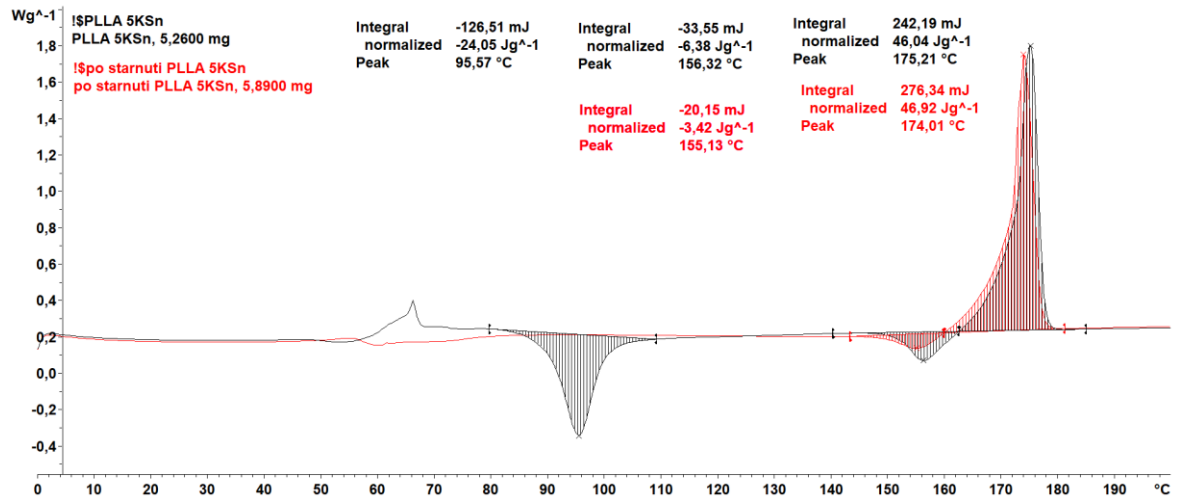
<sup>2</sup> Typical properties: these are not to be construed as specifications.



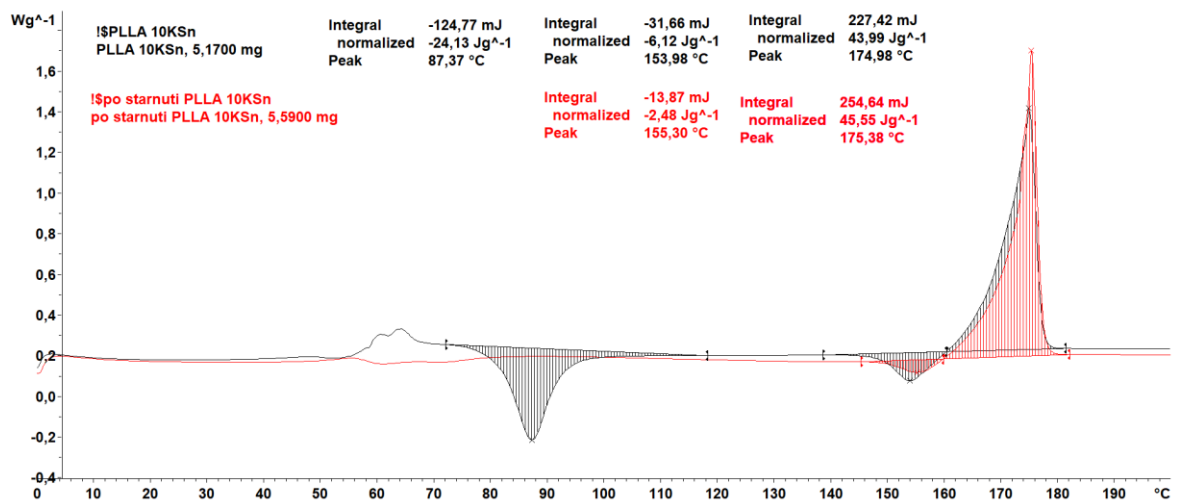
**Příloha 3: DSC křivky kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA: fáze ohřevu**



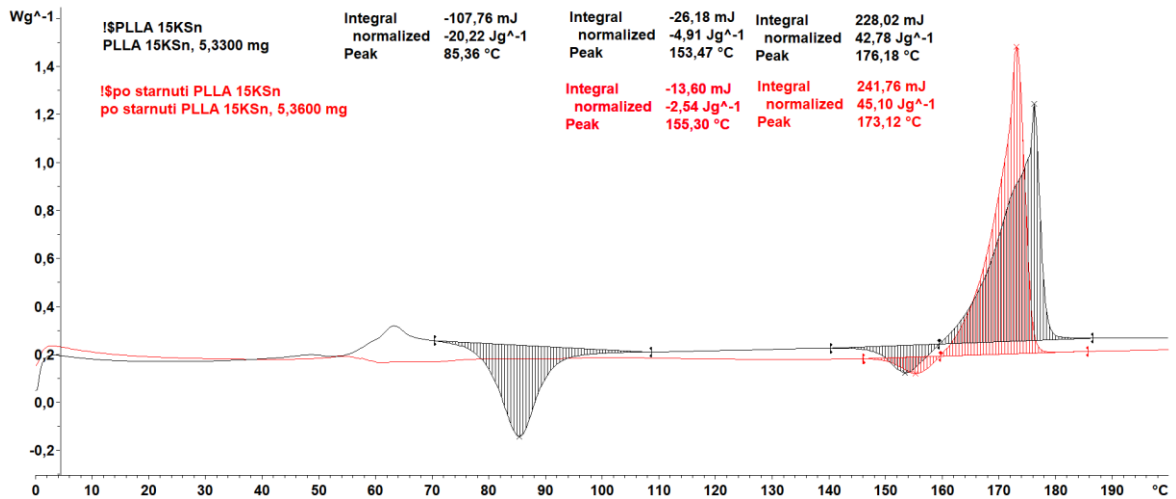
**P3/1 DSC křivka PLLA před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu**



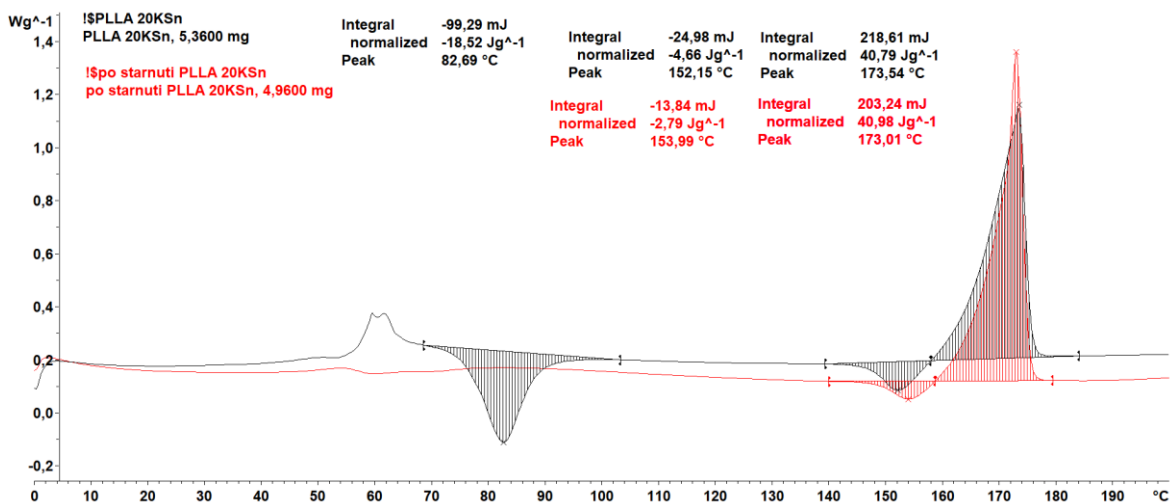
**P3/2 DSC křivka PLLA 5 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu**



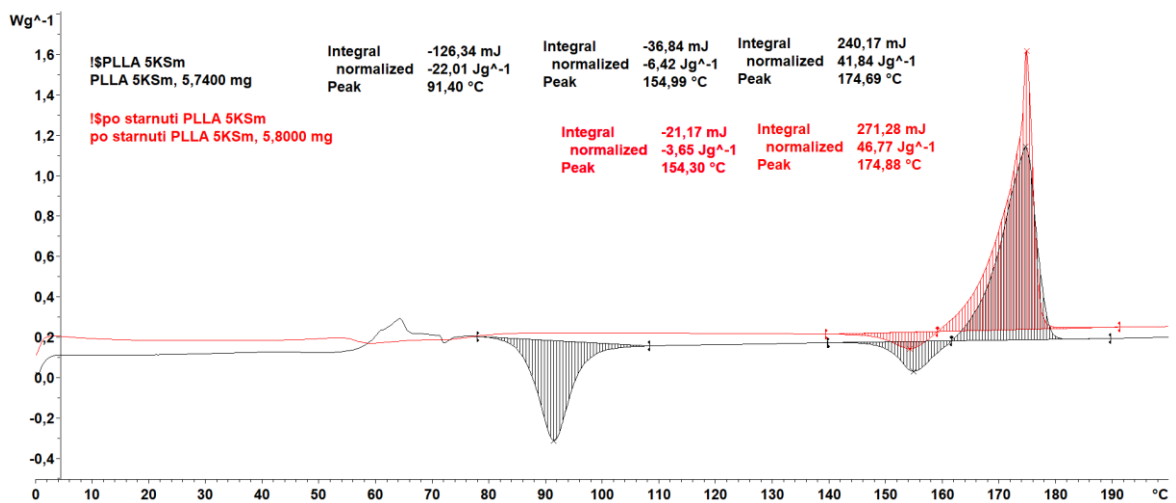
**P3/3 DSC křivka PLLA 10 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu**



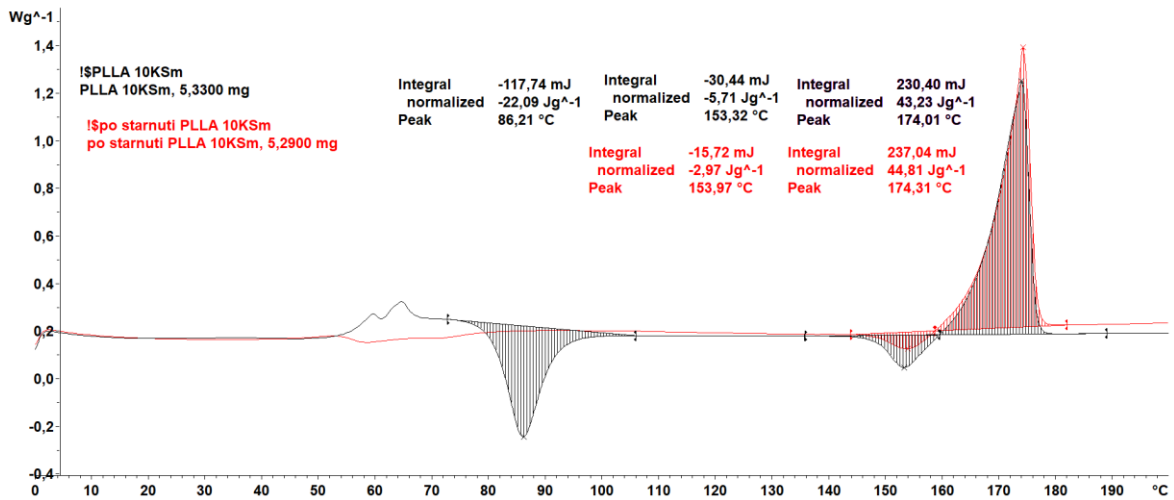
P3/4 DSC křivka PLLA 15 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



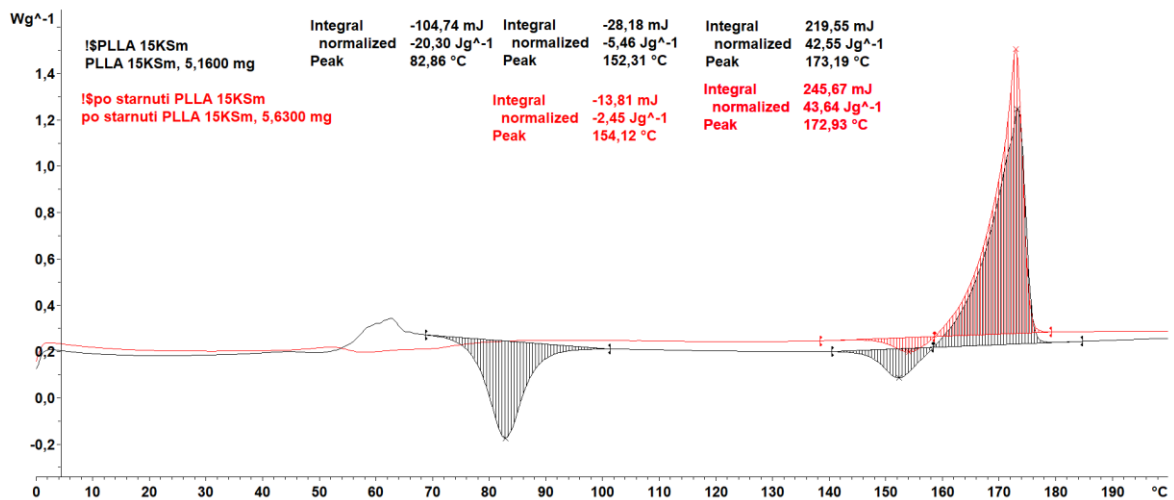
P3/5 DSC křivka PLLA 20 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



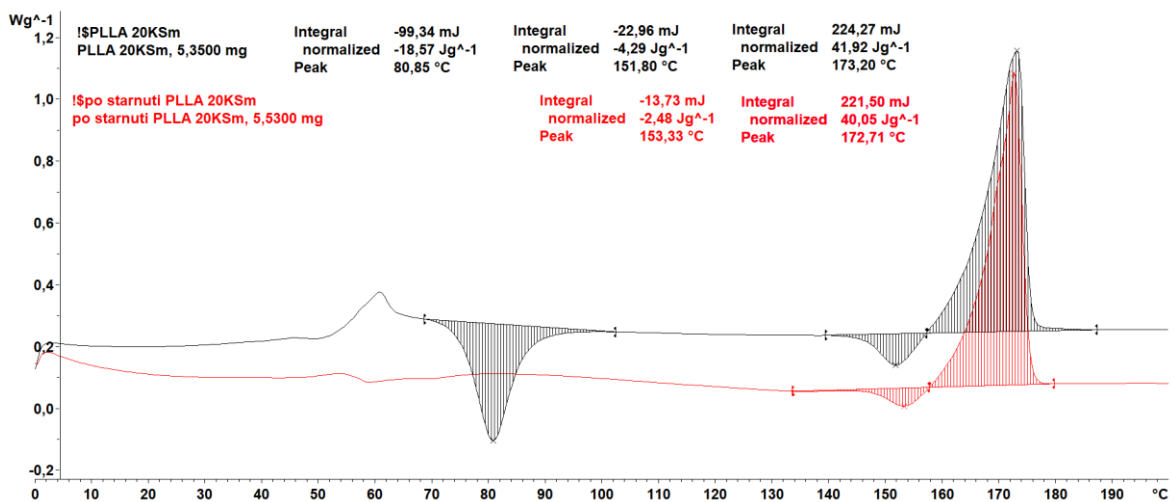
P3/6 DSC křivka PLLA 5 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



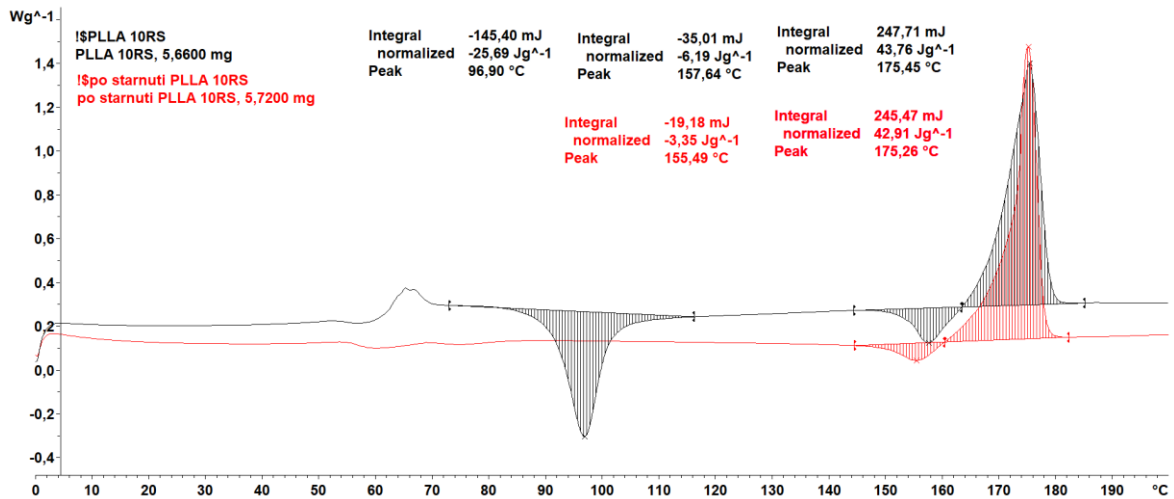
P3/7 DSC křivka PLLA 10 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



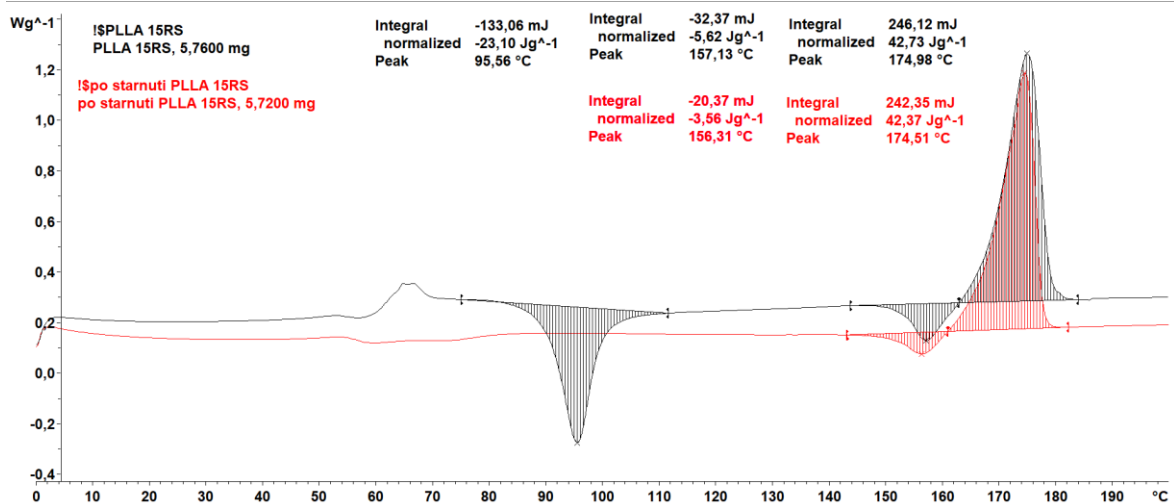
P3/8 DSC křivka PLLA 15 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



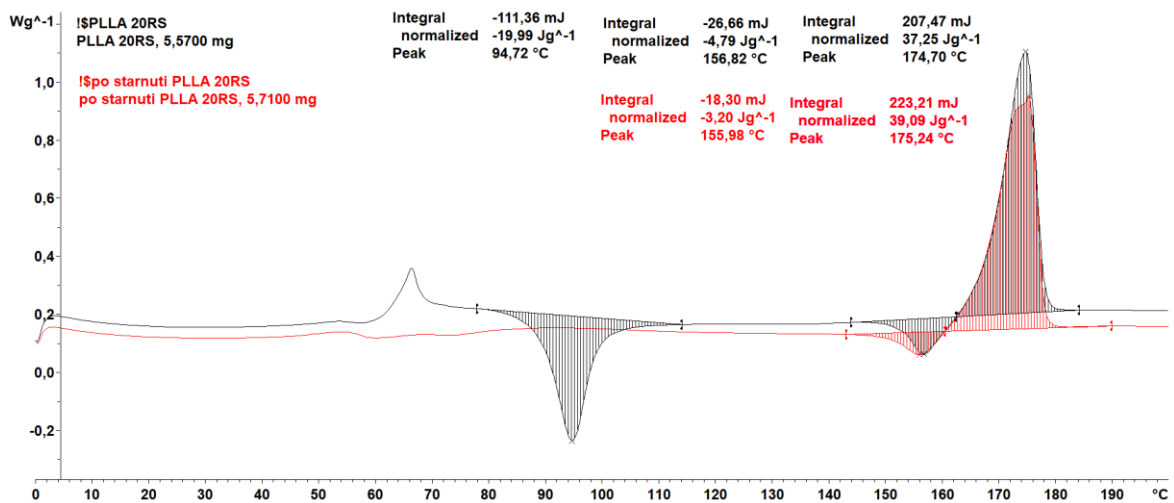
P3/9 DSC křivka PLLA 20 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



P3/10 DSC křivka PLLA 10 hm% RS před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu

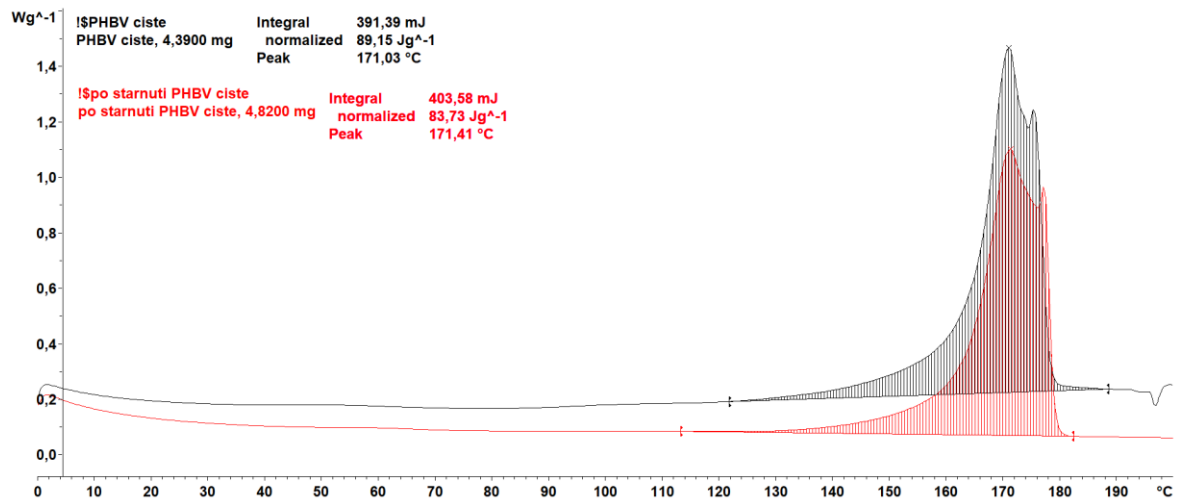


P3/11 DSC křivka PLLA 15 hm% RS před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu

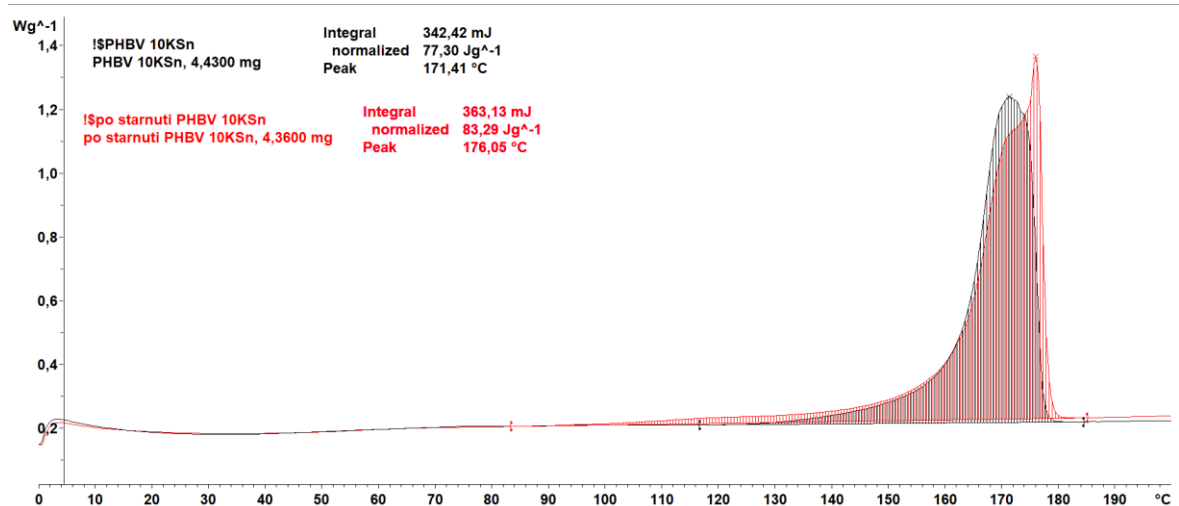


P3/12 DSC křivka PLLA 20 hm% RS před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu

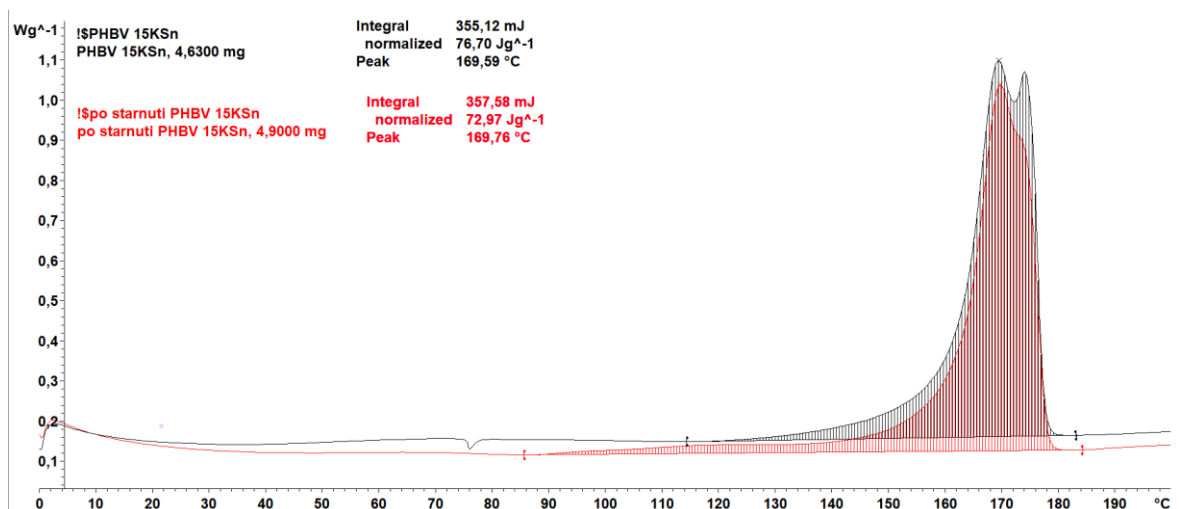
**Příloha 4: DSC křivky kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV: fáze ohřevu**



**P4/1 DSC křivka PHBV před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu**

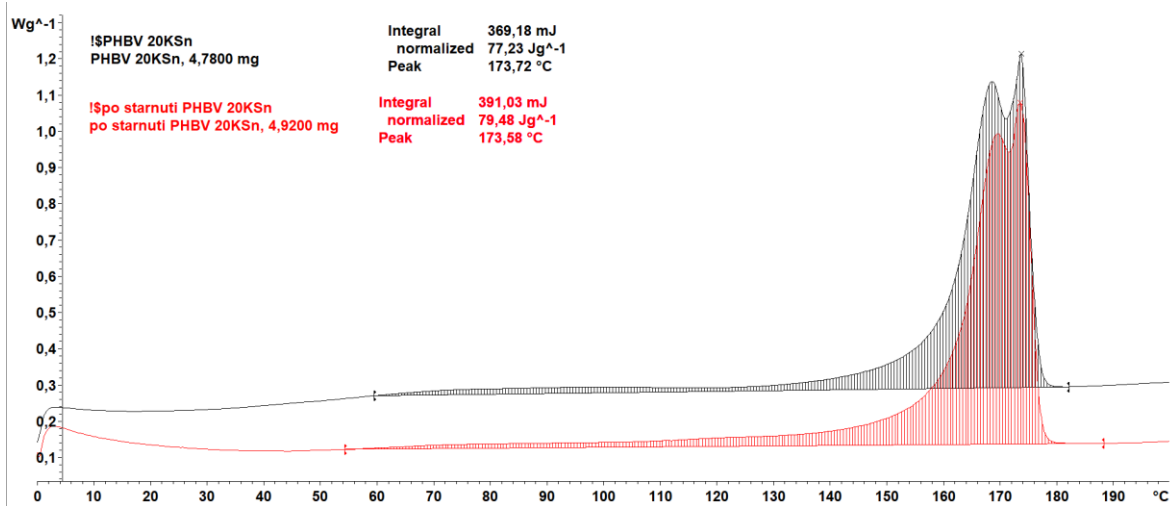


**P4/2 DSC křivka PHBV 10 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu**

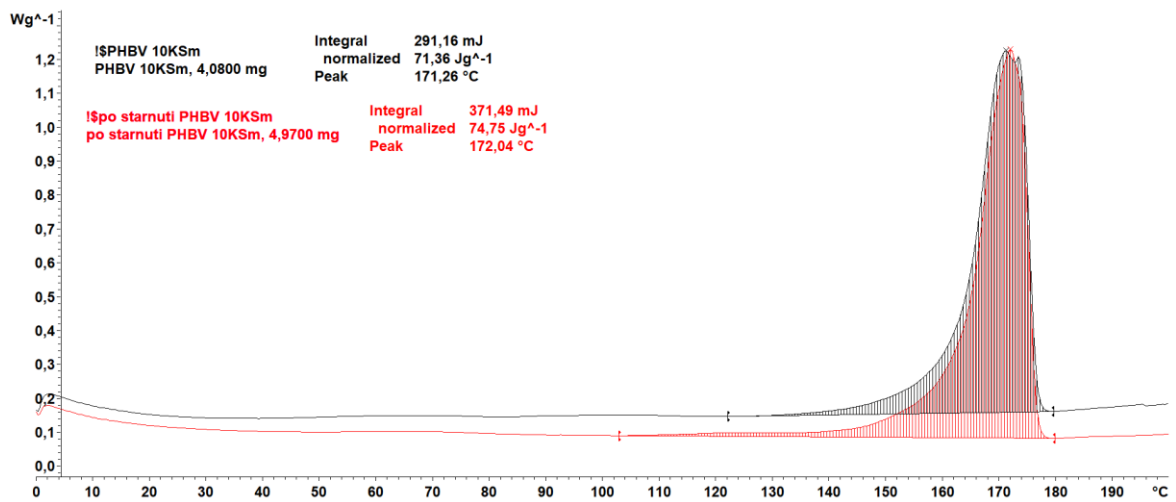


**P4/3 DSC křivka PHBV 15 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu**

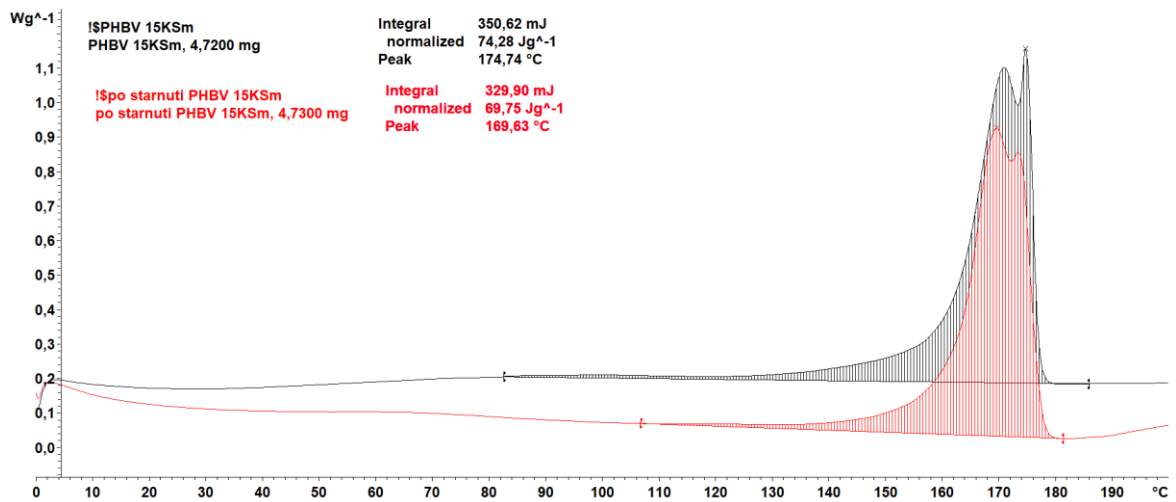




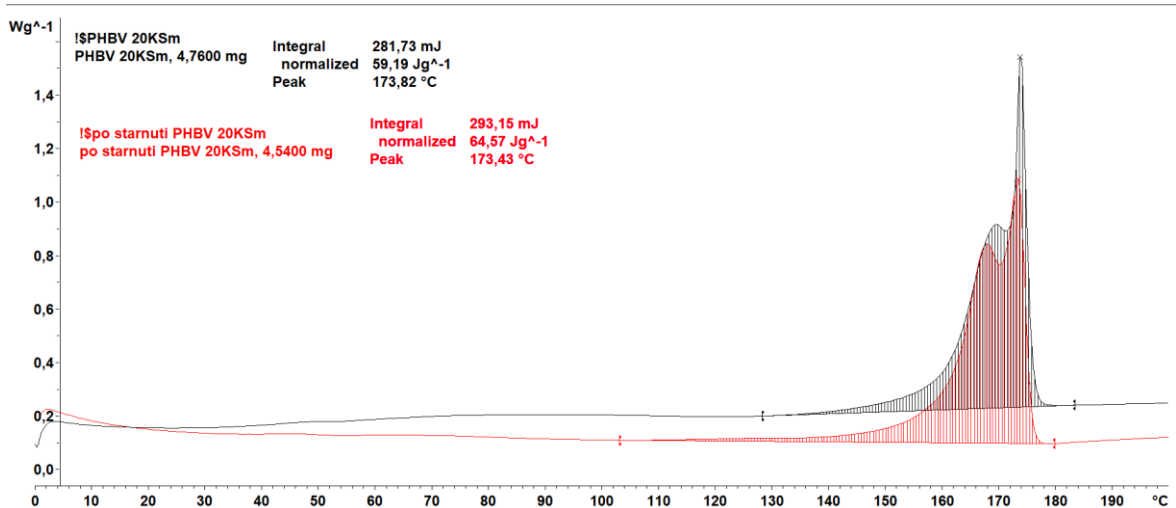
P4/4 DSC křivka PHBV 20 hm% KSn před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



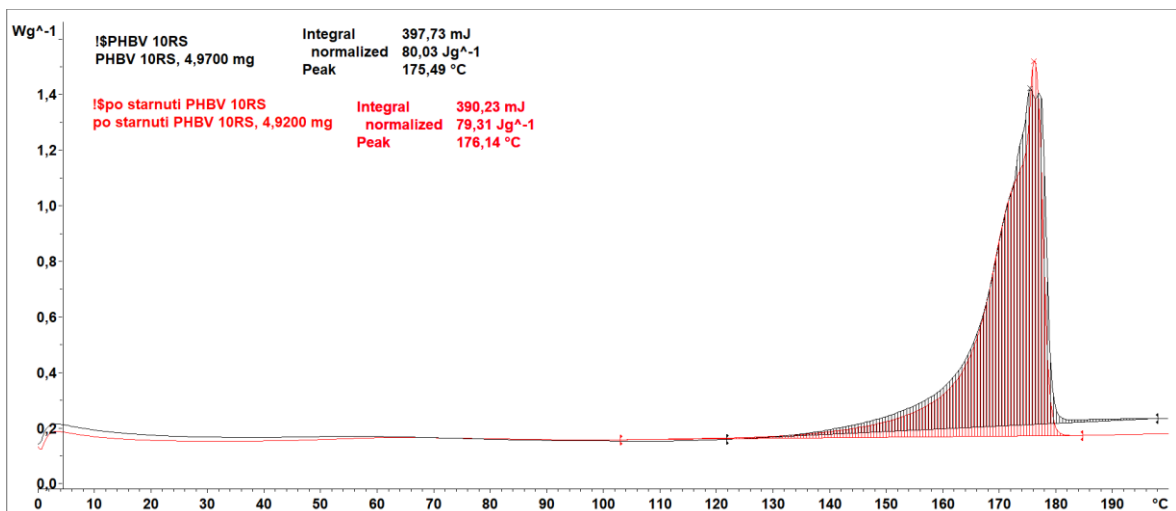
P4/5 DSC křivka PHBV 10 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



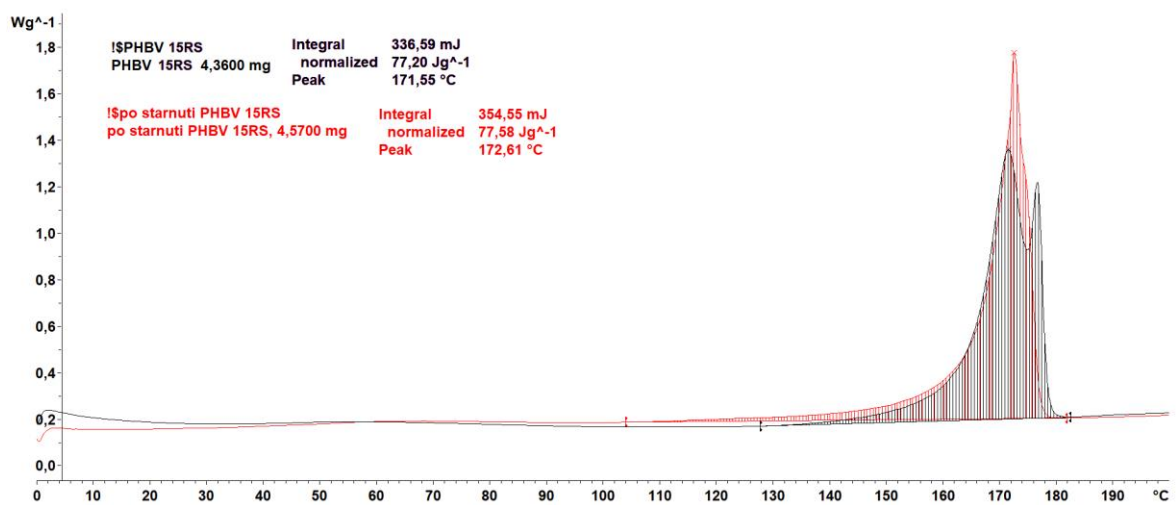
P4/6 DSC křivka PHBV 15 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



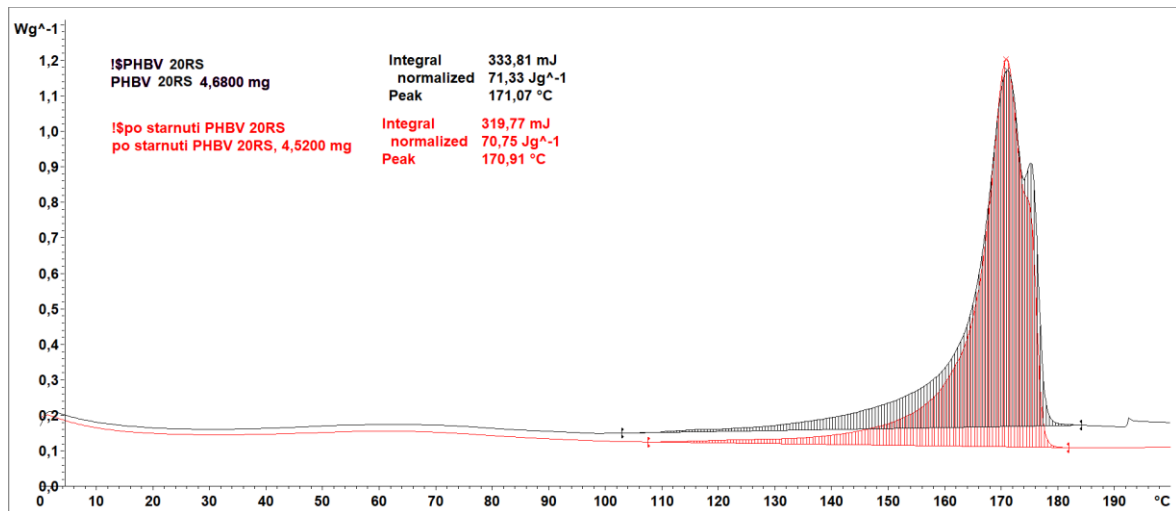
**P4/7** DSC křivka PHBV 20 hm% KSm před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



**P4/8** DSC křivka PHBV 10 hm% RS před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



**P4/9** DSC křivka PHBV 15 hm% RS před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu



**P4/10** DSC křivka PHBV 20 hm% RS před a po klimatickém stárnutí: fáze ohřevu

**Příloha 5: Výsledky tvrdosti Shore D/15 ISO 868**

Před stárnutím							
Materiál	TVRDOST SHORE D ISO 868						
	1.	2.	3.	4.	5.	$\bar{x}$	s
PLLA	80,2	80,5	80,4	80,5	80,5	<b>80,4</b>	<b>0,1</b>
PLLA 5 KSn	79,3	79,1	79,1	78,8	78,7	<b>79,0</b>	<b>0,2</b>
PLLA 10 KSn	80,1	80,0	80,2	80,5	80,1	<b>80,2</b>	<b>0,2</b>
PLLA 15 KSn	78,6	78,5	78,8	79,3	79,3	<b>78,9</b>	<b>0,4</b>
PLLA 20 KSn	79,4	79,3	78,9	79,3	78,7	<b>79,1</b>	<b>0,3</b>
PLLA 5 KSm	79,8	79,8	79,7	79,8	79,4	<b>79,7</b>	<b>0,2</b>
PLLA 10 KSm	79,8	80,0	80,2	80,3	80,1	<b>80,1</b>	<b>0,2</b>
PLLA 15 KSm	79,3	79,7	79,6	79,8	79,5	<b>79,6</b>	<b>0,2</b>
PLLA 20 KSm	78,8	78,7	79,1	78,3	78,1	<b>78,6</b>	<b>0,4</b>
PLLA 10 RS	80,1	79,5	79,5	80,1	80,3	<b>79,9</b>	<b>0,4</b>
PLLA 15 RS	81,1	80,7	80,9	80,6	80,5	<b>80,8</b>	<b>0,2</b>
PLLA 20 RS	81,2	81,3	81,6	81,2	82,1	<b>81,5</b>	<b>0,4</b>

Po stárnutí							
Materiál	TVRDOST SHORE D ISO 868						
	1.	2.	3.	4.	5.	$\bar{x}$	s
PLLA	80,5	80,8	80,9	80,5	80,7	<b>80,7</b>	<b>0,2</b>
PLLA 5 KSn	82,1	82,3	81,9	82,0	82,1	<b>82,1</b>	<b>0,1</b>
PLLA 10 KSn	82,3	82,2	81,7	81,8	82,3	<b>82,1</b>	<b>0,3</b>
PLLA 15 KSn	82,1	82,3	82,1	81,6	81,5	<b>81,9</b>	<b>0,3</b>
PLLA 20 KSn	80,9	80,9	80,5	80,9	80,9	<b>80,8</b>	<b>0,2</b>
PLLA 5 KSm	81,2	80,9	81,0	80,9	80,9	<b>81,0</b>	<b>0,1</b>
PLLA 10 KSm	81,5	81,3	80,6	80,8	81,2	<b>81,1</b>	<b>0,4</b>
PLLA 15 KSm	81,9	81,8	81,6	82,1	81,5	<b>81,8</b>	<b>0,2</b>
PLLA 20 KSm	81,2	80,7	80,9	80,9	81,3	<b>81,0</b>	<b>0,2</b>
PLLA 10 RS	82,0	81,7	81,8	81,6	81,8	<b>81,8</b>	<b>0,1</b>
PLLA 15 RS	82,3	82,7	82,3	82,2	82,2	<b>82,3</b>	<b>0,2</b>
PLLA 20 RS	83,4	83,3	83,2	83,1	83,4	<b>83,3</b>	<b>0,1</b>



Před stárnutím							
Materiál	TVRDOST SHORE D ISO 868						
	1.	2.	3.	4.	5.	$\bar{x}$	s
PHBV	78,4	78,3	78,2	78,4	78,4	<b>78,3</b>	<b>0,1</b>
PHBV 10 KSn	76,9	76,9	76,5	76,3	76,2	<b>76,6</b>	<b>0,3</b>
PHBV 15 KSn	75,9	76,1	75,7	75,8	75,8	<b>75,9</b>	<b>0,2</b>
PHBV 20 KSn	75,0	74,9	74,5	74,2	74,4	<b>74,6</b>	<b>0,3</b>
PHBV 10 KSm	76,1	75,8	75,9	75,9	75,5	<b>75,8</b>	<b>0,2</b>
PHBV 15 KSm	75,1	75,0	74,9	74,8	74,9	<b>74,9</b>	<b>0,1</b>
PHBV 20 KSm	73,8	73,7	73,5	73,9	73,5	<b>73,7</b>	<b>0,2</b>
PHBV 10 RS	77,6	77,8	78,1	78,0	77,8	<b>77,9</b>	<b>0,2</b>
PHBV 15 RS	78,6	78,6	78,4	78,1	78,1	<b>78,4</b>	<b>0,3</b>
PHBV 20 RS	77,9	78,1	78,0	78,0	78,3	<b>78,1</b>	<b>0,2</b>

Po stárnutí							
Materiál	TVRDOST SHORE D ISO 868						
	1.	2.	3.	4.	5.	$\bar{x}$	s
PHBV	79,3	78,8	79,5	78,6	78,8	<b>79,0</b>	<b>0,4</b>
PHBV 10 KSn	78,1	77,6	77,3	77,3	77,7	<b>77,6</b>	<b>0,3</b>
PHBV 15 KSn	77,4	77,1	76,9	76,6	77,3	<b>77,1</b>	<b>0,3</b>
PHBV 20 KSn	76,8	76,2	76,3	76,9	76,3	<b>76,5</b>	<b>0,3</b>
PHBV 10 KSm	77,7	78,0	77,5	77,9	77,7	<b>77,8</b>	<b>0,2</b>
PHBV 15 KSm	76,8	77,1	76,6	76,7	76,9	<b>76,8</b>	<b>0,2</b>
PHBV 20 KSm	76,3	76,3	75,9	75,9	76,1	<b>76,1</b>	<b>0,2</b>
PHBV 10 RS	78,8	78,8	78,4	79,0	78,9	<b>78,8</b>	<b>0,2</b>
PHBV 15 RS	79,3	79,1	79,3	79,1	79,1	<b>79,2</b>	<b>0,1</b>
PHBV 20 RS	79,8	80,1	79,7	80,2	80,0	<b>80,0</b>	<b>0,2</b>



**Příloha 6:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA před klimatickým stárnutím

Měření	PLLA	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	3,864	0,499
2	4,112	0,571
3	3,974	0,553
<b>x =</b>	<b>4,0</b>	<b>0,54</b>
<b>s =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,04</b>
<b>v =</b>	<b>0,0</b>	<b>0,07</b>

Měření	PLLA 5 KSn		PLLA 10 KSn		PLLA 15 KSn		PLLA 20 KSn	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	4,764	0,599	4,364	0,543	5,225	0,626	4,730	0,549
2	4,113	0,606	5,015	0,693	5,014	0,701	5,793	0,792
3	4,865	0,544	4,803	0,645	4,735	0,597	5,174	0,692
<b>x =</b>	<b>4,6</b>	<b>0,58</b>	<b>4,7</b>	<b>0,63</b>	<b>5,0</b>	<b>0,64</b>	<b>5,2</b>	<b>0,68</b>
<b>s =</b>	<b>0,4</b>	<b>0,03</b>	<b>0,3</b>	<b>0,08</b>	<b>0,2</b>	<b>0,05</b>	<b>0,5</b>	<b>0,12</b>
<b>v =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,06</b>	<b>0,1</b>	<b>0,12</b>	<b>0,0</b>	<b>0,08</b>	<b>0,1</b>	<b>0,18</b>

Měření	PLLA 5 KSm		PLLA 10 KSm		PLLA 15 KSm		PLLA 20 KSm	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	4,224	0,609	4,587	0,658	5,264	0,608	5,686	0,730
2	4,382	0,529	5,230	0,476	5,957	0,751	5,958	0,801
3	5,263	0,682	4,980	0,755	5,061	0,672	5,330	0,613
<b>x =</b>	<b>4,6</b>	<b>0,61</b>	<b>4,9</b>	<b>0,63</b>	<b>5,4</b>	<b>0,68</b>	<b>5,7</b>	<b>0,71</b>
<b>s =</b>	<b>0,6</b>	<b>0,08</b>	<b>0,3</b>	<b>0,14</b>	<b>0,5</b>	<b>0,07</b>	<b>0,3</b>	<b>0,09</b>
<b>v =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,13</b>	<b>0,1</b>	<b>0,22</b>	<b>0,1</b>	<b>0,11</b>	<b>0,1</b>	<b>0,13</b>

Měření	PLLA 10 RS		PLLA 15 RS		PLLA 20 RS	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	4,188	0,542	4,552	0,682	4,722	0,733
2	4,323	0,551	4,723	0,571	4,643	0,619
3	4,197	0,563	4,015	0,754	4,209	0,751
<b>x =</b>	<b>4,2</b>	<b>0,55</b>	<b>4,4</b>	<b>0,67</b>	<b>4,5</b>	<b>0,70</b>
<b>s =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,01</b>	<b>0,4</b>	<b>0,09</b>	<b>0,3</b>	<b>0,07</b>
<b>v =</b>	<b>0,0</b>	<b>0,02</b>	<b>0,1</b>	<b>0,14</b>	<b>0,1</b>	<b>0,10</b>

**Příloha 7:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA po klimatickém stárnutí

Měření	PLLA	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	4,512	0,693
2	4,112	0,458
3	3,733	0,656
<b>x =</b>	<b>4,1</b>	<b>0,60</b>
<b>s =</b>	<b>0,4</b>	<b>0,13</b>
<b>v =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,21</b>

Měření	PLLA 5 KSn		PLLA 10 KSn		PLLA 15 KSn		PLLA 20 KSn	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	5,986	1,001	6,235	0,899	6,638	0,963	6,925	0,977
2	6,521	0,867	7,220	0,996	7,105	1,112	7,151	1,030
3	6,986	0,996	7,023	1,041	6,754	0,865	6,724	0,955
<b>x =</b>	<b>6,5</b>	<b>0,95</b>	<b>6,8</b>	<b>0,98</b>	<b>6,8</b>	<b>0,98</b>	<b>6,9</b>	<b>0,99</b>
<b>s =</b>	<b>0,5</b>	<b>0,08</b>	<b>0,5</b>	<b>0,07</b>	<b>0,2</b>	<b>0,12</b>	<b>0,2</b>	<b>0,04</b>
<b>v =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,08</b>	<b>0,1</b>	<b>0,07</b>	<b>0,0</b>	<b>0,13</b>	<b>0,0</b>	<b>0,04</b>

Měření	PLLA 5 KSm		PLLA 10 KSm		PLLA 15 KSm		PLLA 20 KSm	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	8,224	1,005	6,558	1,223	6,558	1,221	8,015	1,064
2	5,985	0,965	8,236	0,986	7,365	0,963	6,893	0,946
3	7,230	1,162	8,062	1,001	8,893	1,039	8,966	1,260
<b>x =</b>	<b>7,1</b>	<b>1,04</b>	<b>7,6</b>	<b>1,07</b>	<b>7,6</b>	<b>1,07</b>	<b>8,0</b>	<b>1,09</b>
<b>s =</b>	<b>1,1</b>	<b>0,10</b>	<b>0,9</b>	<b>0,13</b>	<b>1,2</b>	<b>0,13</b>	<b>1,0</b>	<b>0,16</b>
<b>v =</b>	<b>0,2</b>	<b>0,10</b>	<b>0,1</b>	<b>0,12</b>	<b>0,2</b>	<b>0,12</b>	<b>0,1</b>	<b>0,15</b>

Měření	PLLA 10 RS		PLLA 15 RS		PLLA 20 RS	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	9,513	1,205	10,253	1,224	13,918	1,882
2	10,528	1,365	11,045	1,762	11,970	1,598
3	10,002	0,999	13,019	1,095	12,599	1,639
<b>x =</b>	<b>10,0</b>	<b>1,19</b>	<b>11,4</b>	<b>1,36</b>	<b>12,8</b>	<b>1,71</b>
<b>s =</b>	<b>0,5</b>	<b>0,18</b>	<b>1,4</b>	<b>0,35</b>	<b>1,0</b>	<b>0,15</b>
<b>v =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,15</b>	<b>0,1</b>	<b>0,26</b>	<b>0,1</b>	<b>0,09</b>

**Příloha 8:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV před klimatickým stárnutím

Měření	PHBV	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	5,771	0,764
2	5,659	0,649
3	6,330	0,777
x =	<b>5,9</b>	<b>0,73</b>
s =	0,4	0,07
v =	0,1	0,10

Měření	PHBV 10 KSn		PHBV 15 KSn		PHBV 20 KSn	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	5,762	0,861	5,367	0,687	5,488	0,690
2	5,621	0,663	6,024	0,953	5,340	0,837
3	6,013	0,836	6,001	0,762	6,240	0,948
x =	<b>5,8</b>	<b>0,79</b>	<b>5,8</b>	<b>0,80</b>	<b>5,7</b>	<b>0,82</b>
s =	0,2	0,11	0,4	0,14	0,5	0,13
v =	0,0	0,14	0,1	0,17	0,1	0,16

Měření	PHBV 10 KSm		PHBV 15 KSm		PHBV 20 KSm	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	7,324	0,592	5,631	0,762	5,368	0,650
2	5,553	0,703	6,797	0,662	7,255	1,112
3	5,002	1,000	6,001	0,895	5,313	0,708
x =	<b>6,0</b>	<b>0,77</b>	<b>6,1</b>	<b>0,77</b>	<b>6,0</b>	<b>0,82</b>
s =	1,2	0,21	0,6	0,12	1,1	0,25
v =	0,2	0,28	0,1	0,15	0,2	0,31

Měření	PHBV 10 RS		PHBV 15 RS		PHBV 20 RS	
č.	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]	S <sub>z</sub> [μm]	S <sub>a</sub> [μm]
1	5,304	0,768	5,634	0,643	5,940	0,744
2	6,011	0,765	5,998	0,812	5,334	0,772
3	5,036	0,699	5,230	0,768	5,403	0,700
x =	<b>5,5</b>	<b>0,74</b>	<b>5,6</b>	<b>0,74</b>	<b>5,6</b>	<b>0,74</b>
s =	0,5	0,04	0,4	0,09	0,3	0,04
v =	0,1	0,05	0,1	0,12	0,1	0,05



**Příloha 9:** Hodnoty plošné drsnosti kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV po klimatickém stárnutí

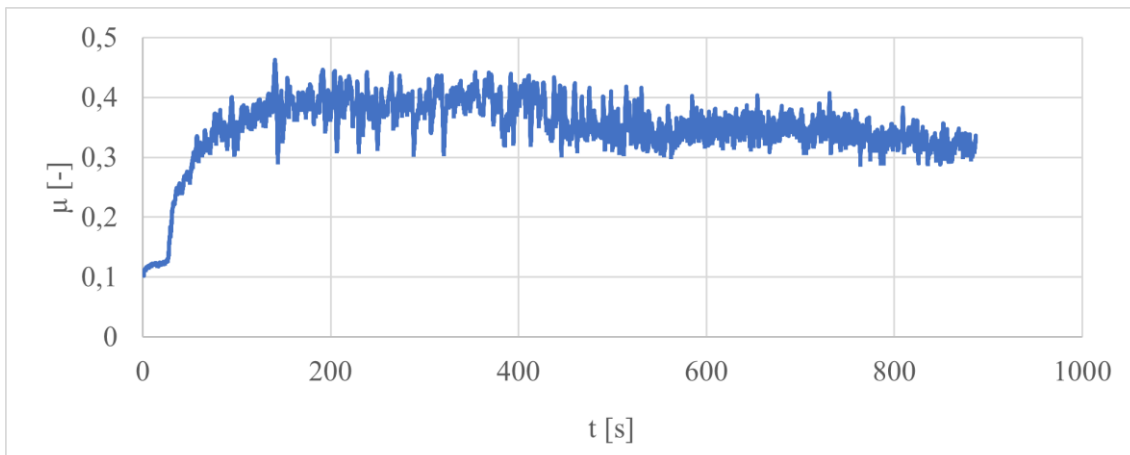
Měření	PHBV	
č.	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	6,001	0,734
2	5,732	0,662
3	5,562	0,601
$x =$	<b>5,8</b>	<b>0,67</b>
$s =$	0,2	0,07
$v =$	0,0	0,10

Měření	PHBV 10 KSn		PHBV 15 KSn		PHBV 20 KSn	
č.	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	5,761	0,861	6,037	0,889	5,586	0,967
2	6,059	0,647	5,043	0,640	5,136	0,675
3	5,030	0,723	5,978	0,800	6,140	0,788
$x =$	<b>5,6</b>	<b>0,74</b>	<b>5,7</b>	<b>0,78</b>	<b>5,6</b>	<b>0,81</b>
$s =$	0,5	0,11	0,6	0,13	0,5	0,15
$v =$	0,1	0,15	0,1	0,16	0,1	0,18

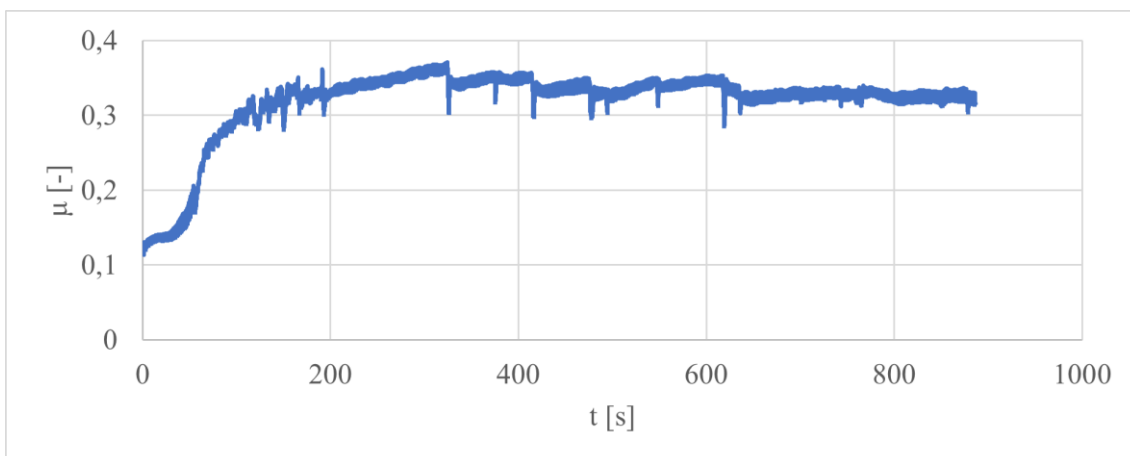
Měření	PHBV 10 KSm		PHBV 15 KSm		PHBV 20 KSm	
č.	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	4,952	0,601	6,853	0,764	5,439	0,807
2	6,001	0,796	4,986	0,649	4,568	0,578
3	5,236	0,800	4,665	0,777	6,698	0,834
$x =$	<b>5,4</b>	<b>0,73</b>	<b>5,5</b>	<b>0,73</b>	<b>5,6</b>	<b>0,74</b>
$s =$	0,5	0,11	1,2	0,07	1,1	0,14
$v =$	0,1	0,16	0,2	0,10	0,2	0,19

Měření	PHBV 10 RS		PHBV 15 RS		PHBV 20 RS	
č.	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	$S_a$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	6,183	0,530	5,348	0,724	6,183	0,607
2	4,980	0,853	6,204	0,785	4,980	0,846
3	5,304	0,765	5,023	0,598	5,304	0,765
$x =$	<b>5,5</b>	<b>0,72</b>	<b>5,5</b>	<b>0,70</b>	<b>5,5</b>	<b>0,74</b>
$s =$	0,6	0,17	0,6	0,10	0,6	0,12
$v =$	0,1	0,23	0,1	0,14	0,1	0,16

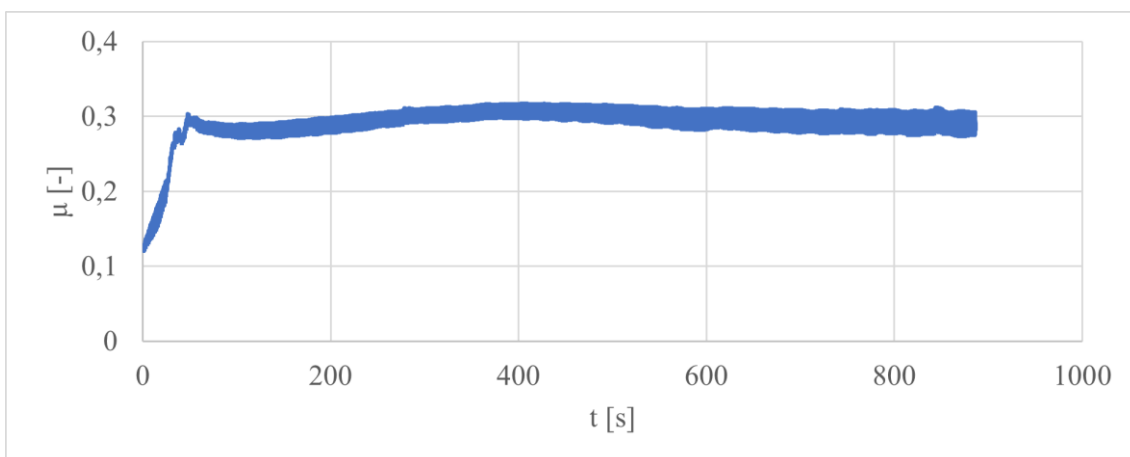
**Příloha 10:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PLLA před klimatickým stárnutím



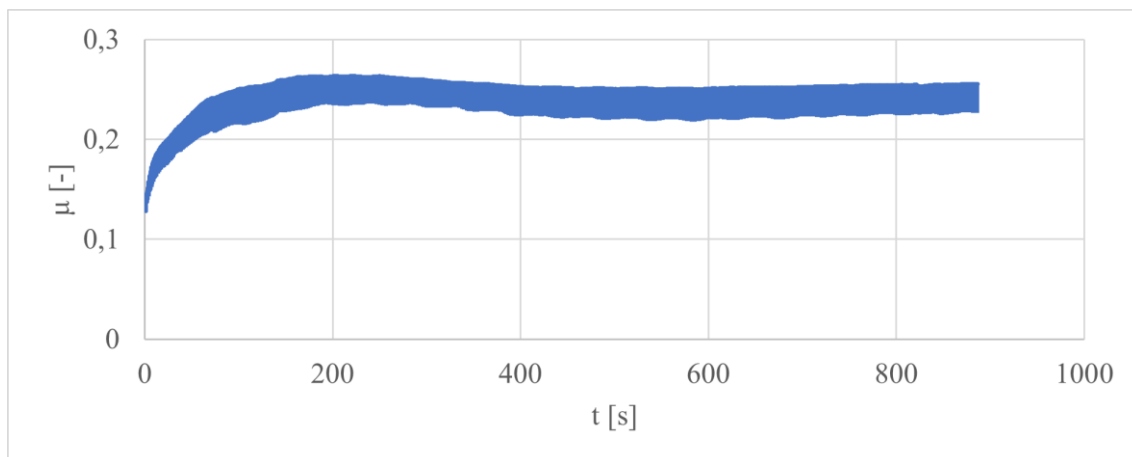
**P6/1** Průběh koeficientu tření pro PLLA před klimatickým stárnutím



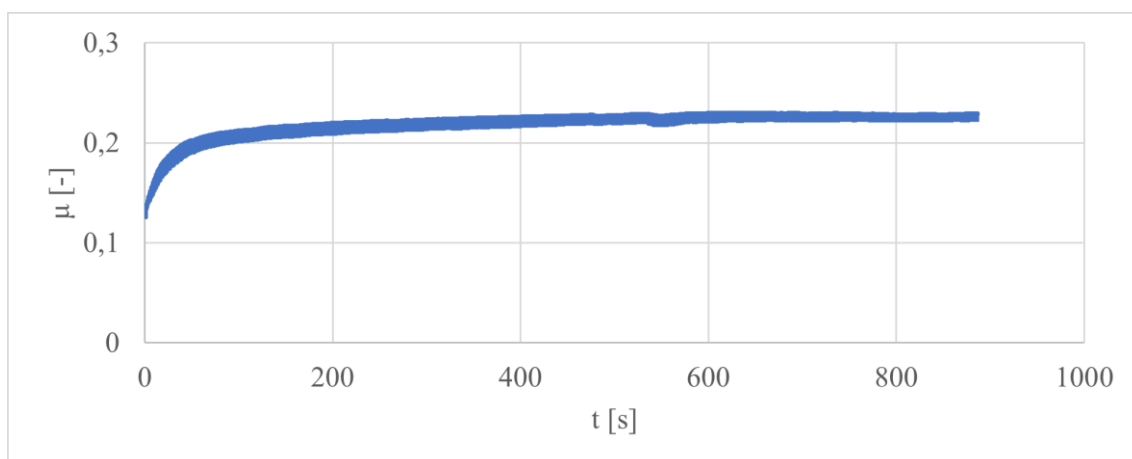
**P6/2** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 5 hm% KSn před klimatickým stárnutím



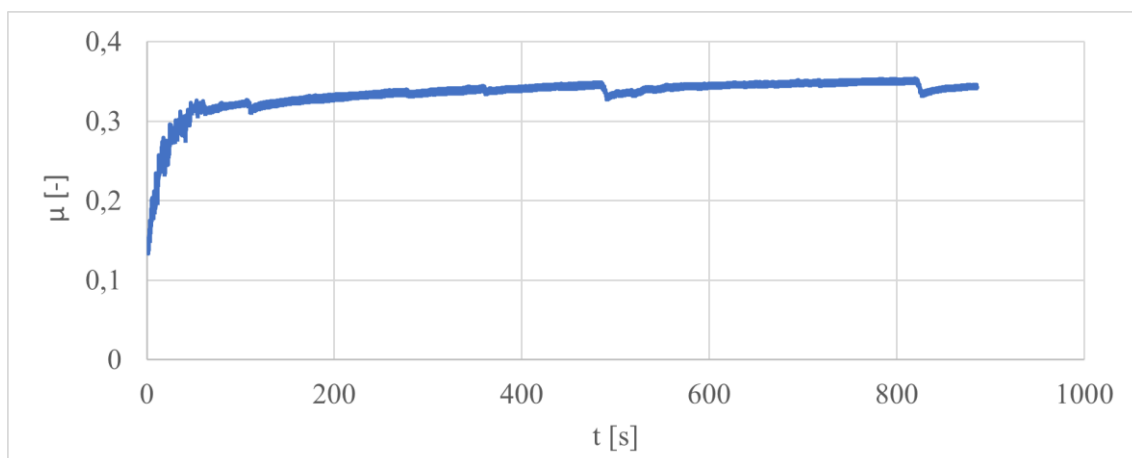
**P6/3** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 10 hm% KSn před klimatickým stárnutím



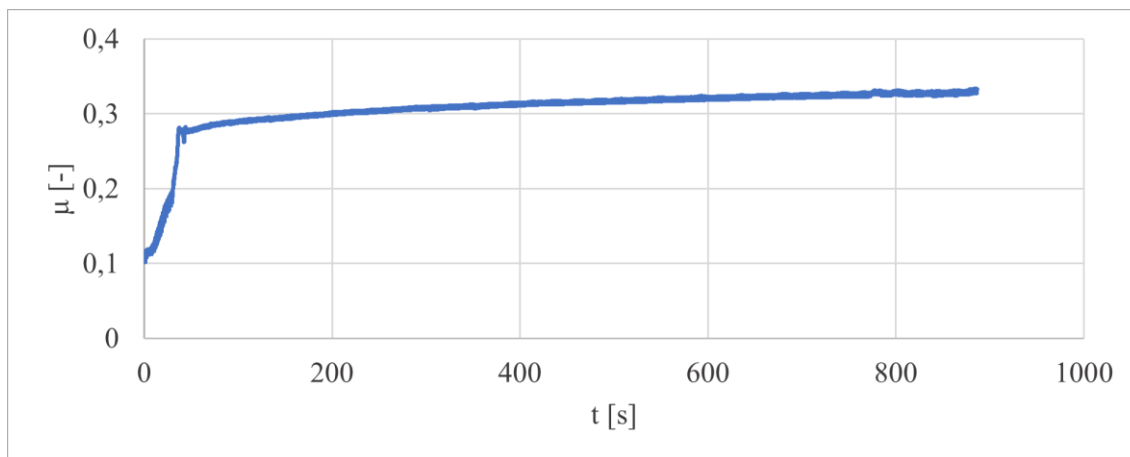
**P6/4** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 15 hm% KSn před klimatickým stárnutím



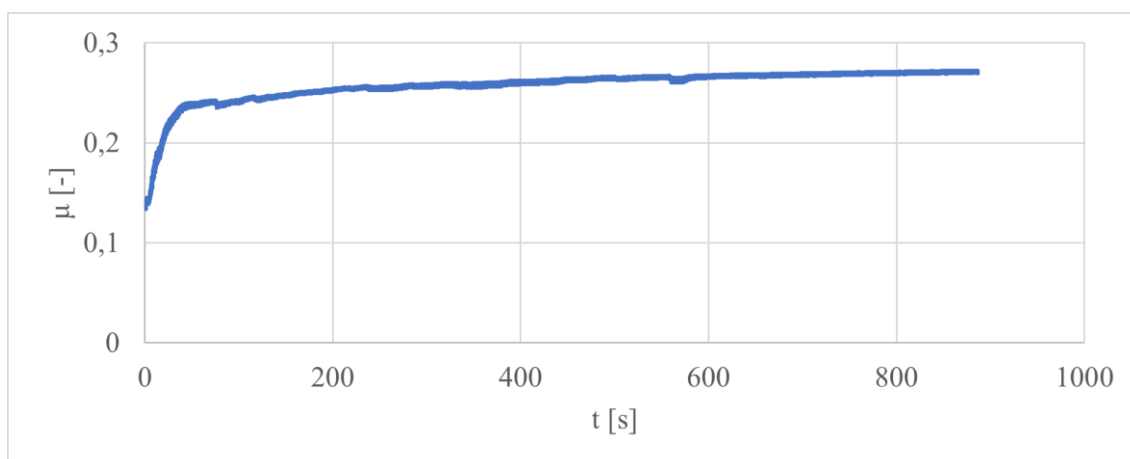
**P6/5** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 20 hm% KSn před klimatickým stárnutím



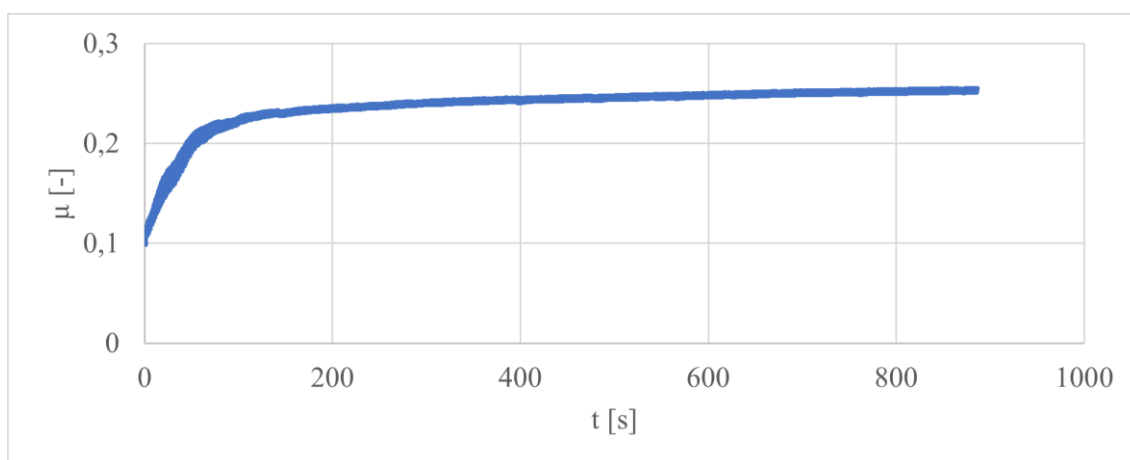
**P6/6** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 5 hm% KSm před klimatickým stárnutím



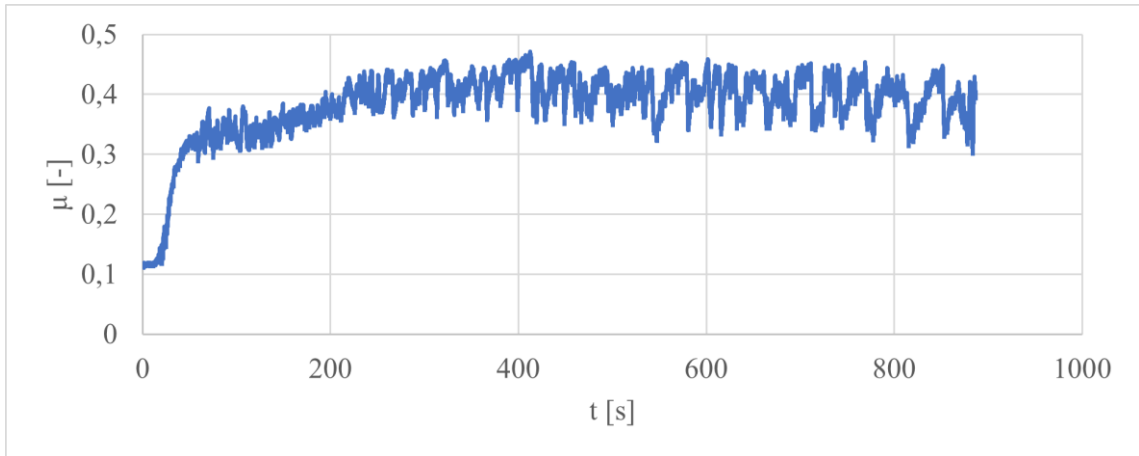
**P6/7** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 10 hm% KSm před klimatickým stárnutím



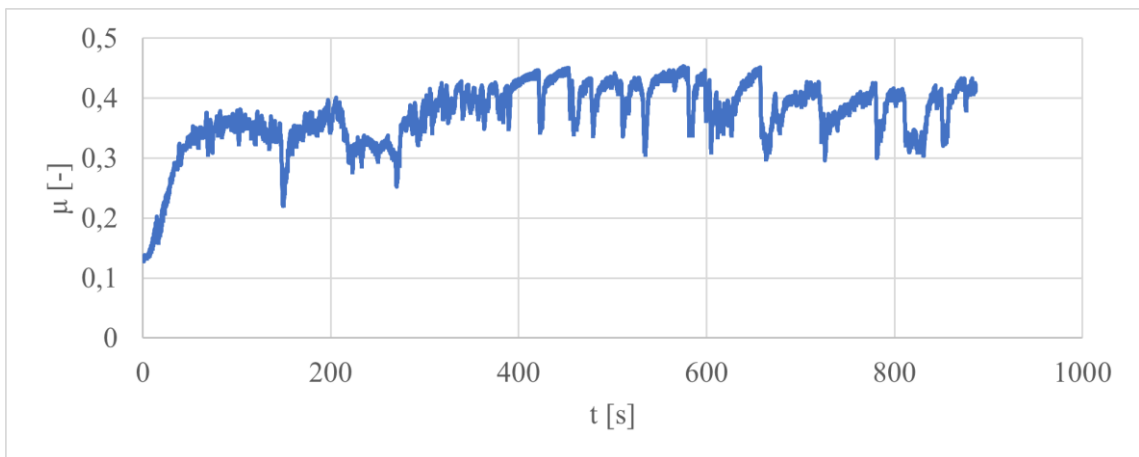
**P6/8** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 15 hm% KSm před klimatickým stárnutím



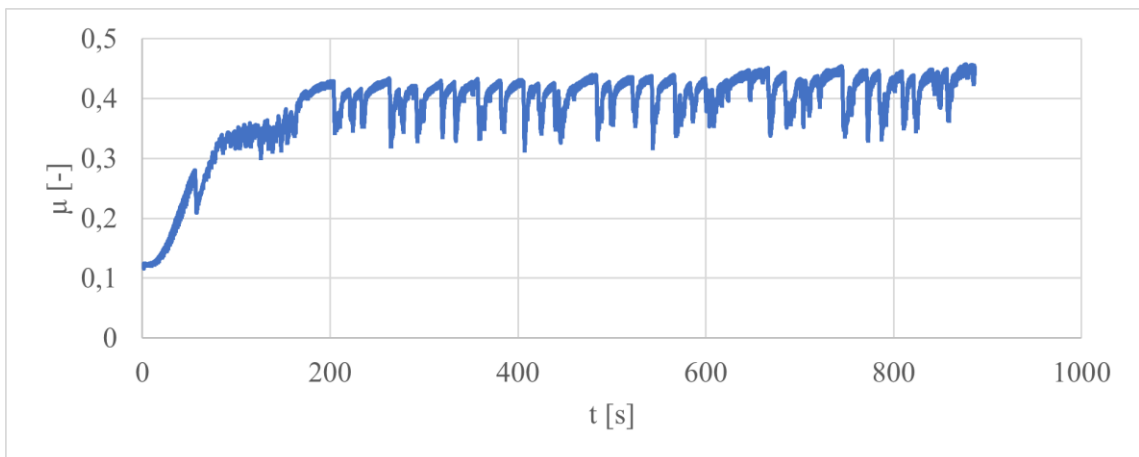
**P6/9** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 20 hm% KSm před klimatickým stárnutím



**P6/10** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 10 hm% RS před klimatickým stárnutím

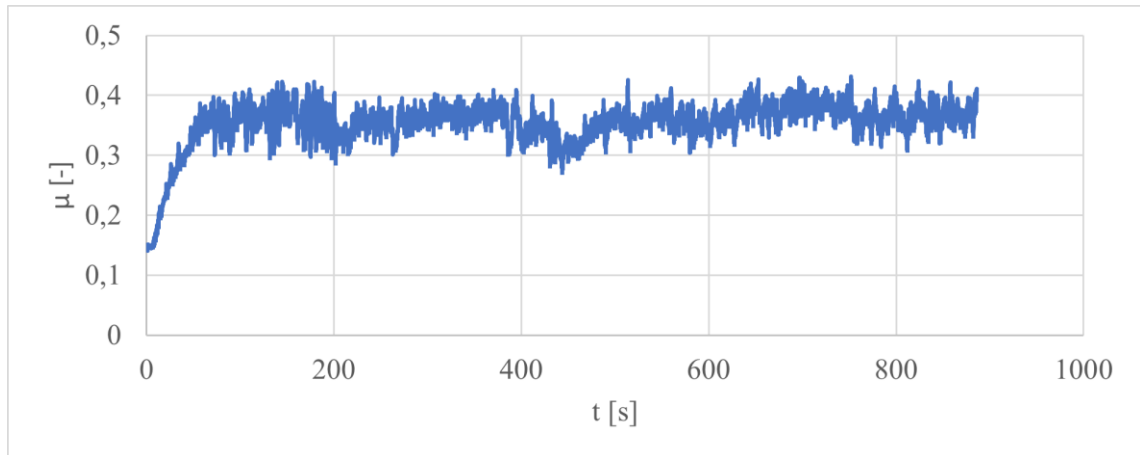


**P6/11** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 15 hm% RS před klimatickým stárnutím

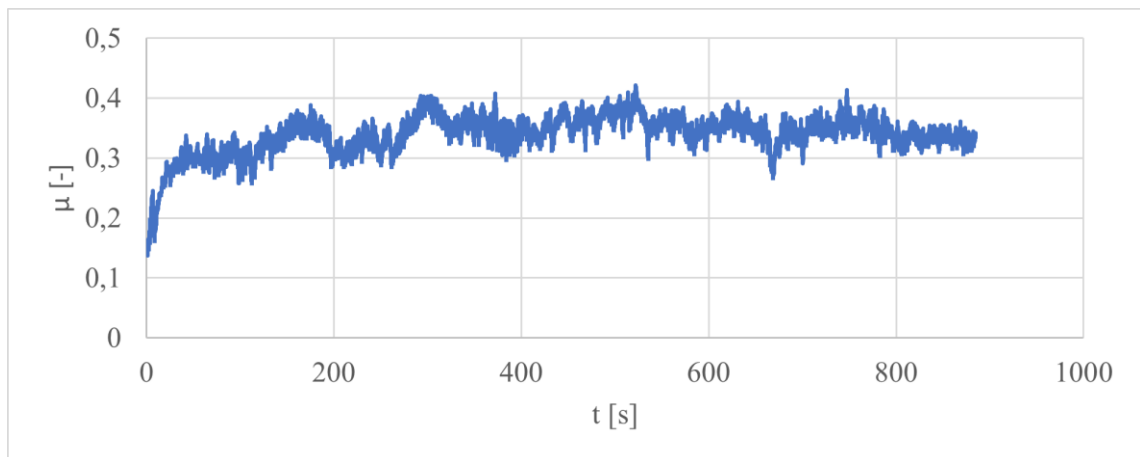


**P6/12** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 20 hm% RS před klimatickým stárnutím

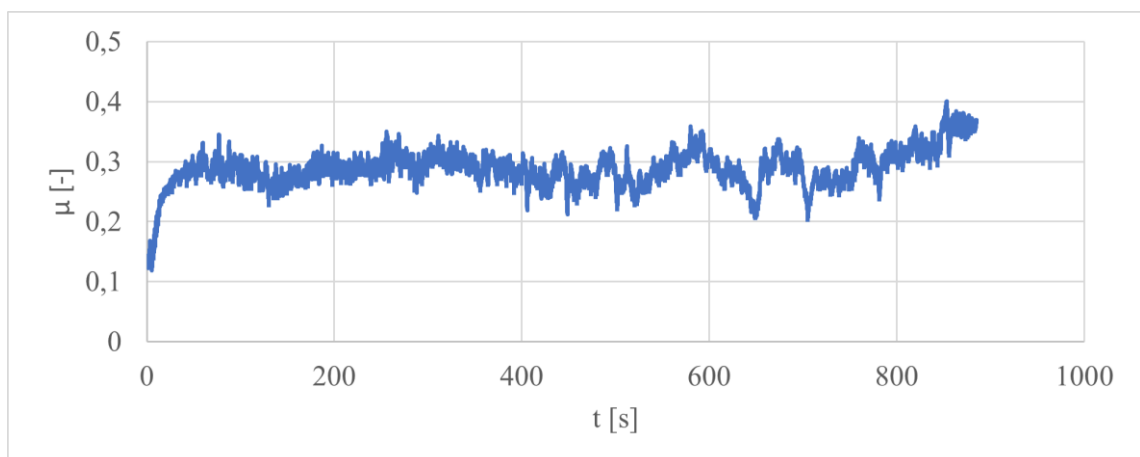
**Příloha 11:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PLLA po klimatickém stárnutí



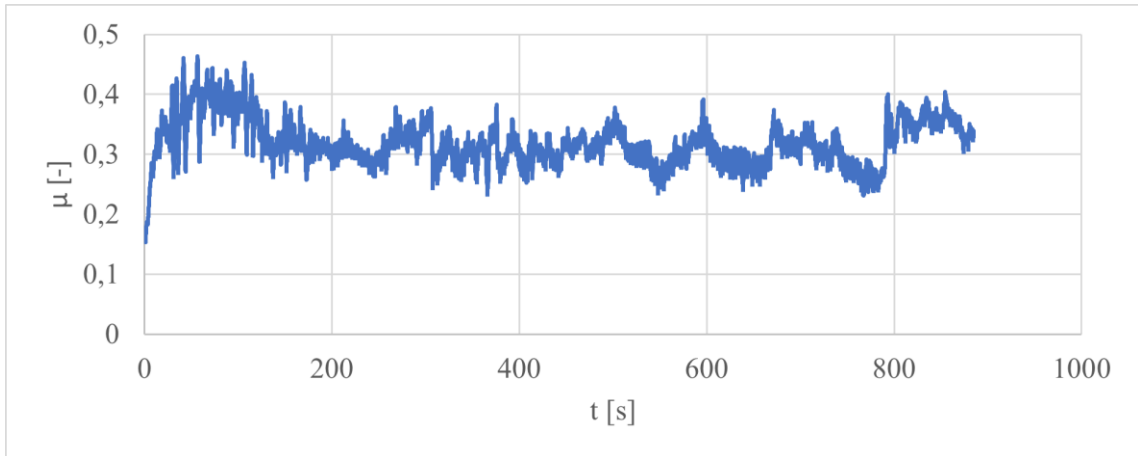
**P7/1** Průběh koeficientu tření pro PLLA po klimatickém stárnutí



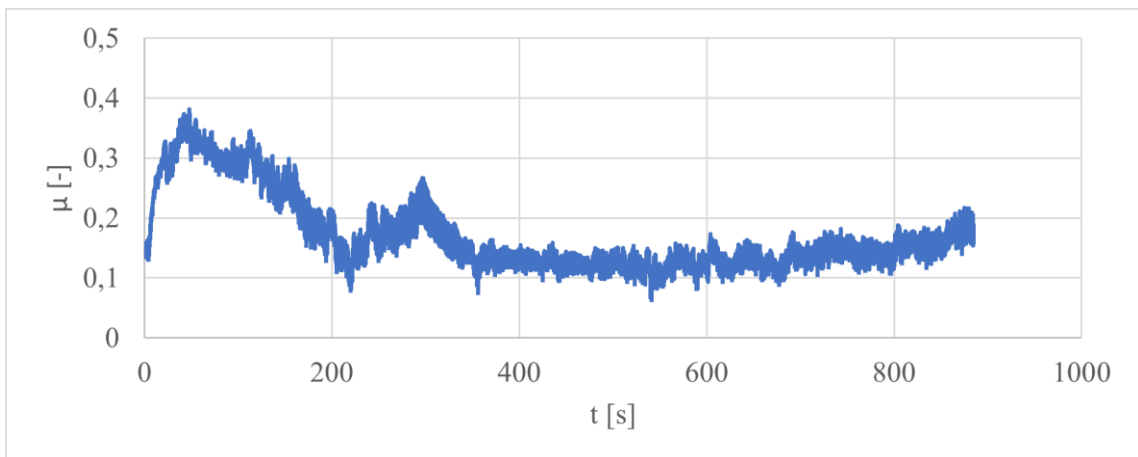
**P7/2** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 5 hm% KSn po klimatickém stárnutí



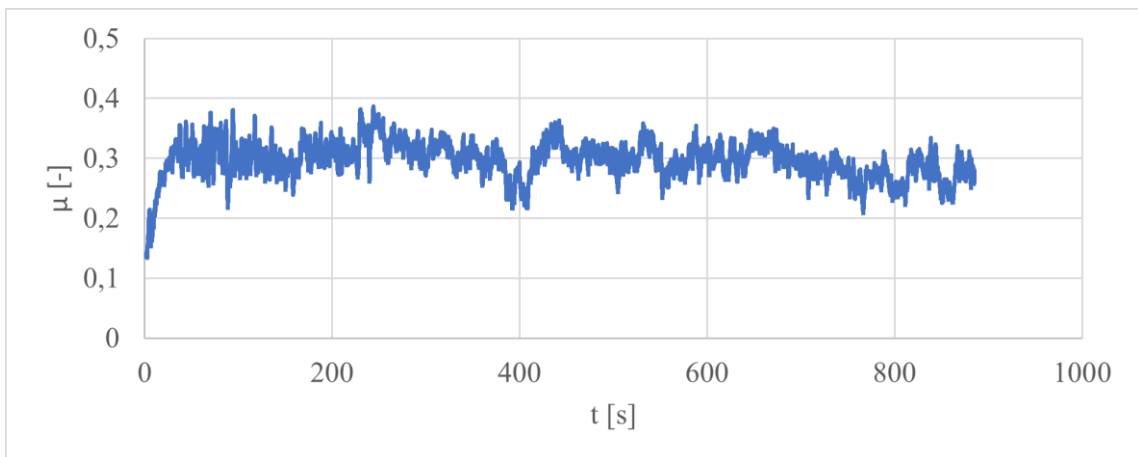
**P7/3** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 10 hm% KSn po klimatickém stárnutí



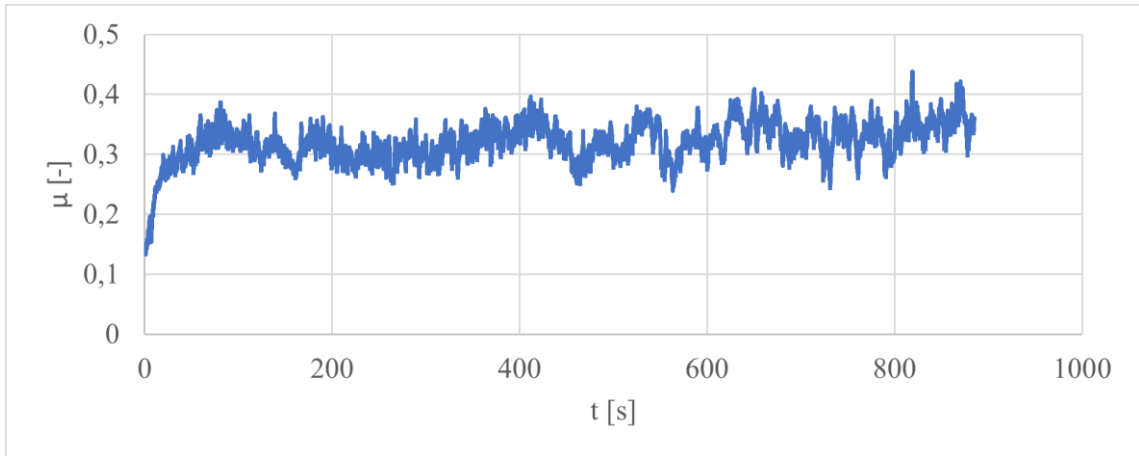
**P7/4** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 15 hm% KSn po klimatickém stárnutí



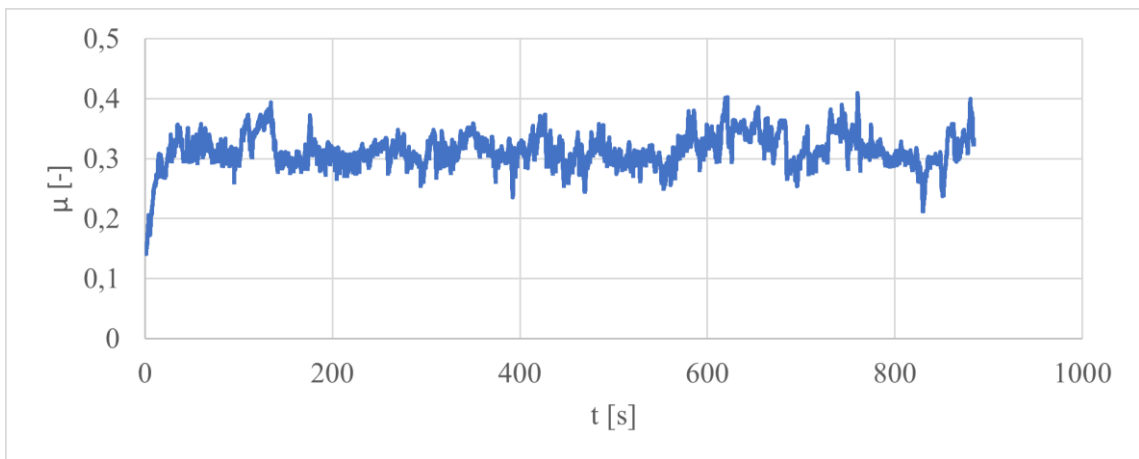
**P7/5** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 20 hm% KSn po klimatickém stárnutí



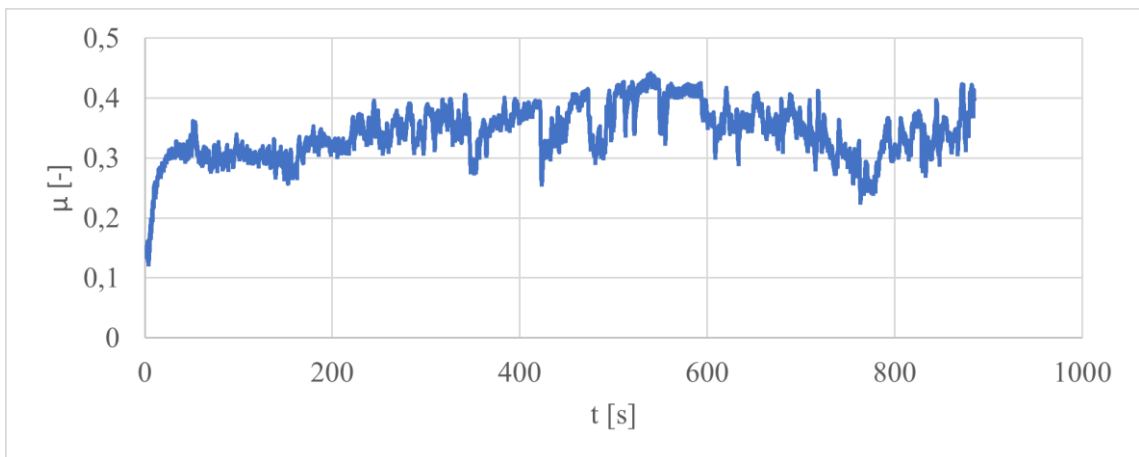
**P7/6** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 5 hm% KSm po klimatickém stárnutí



**P7/7** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 10 hm% KSm po klimatickém stárnutí

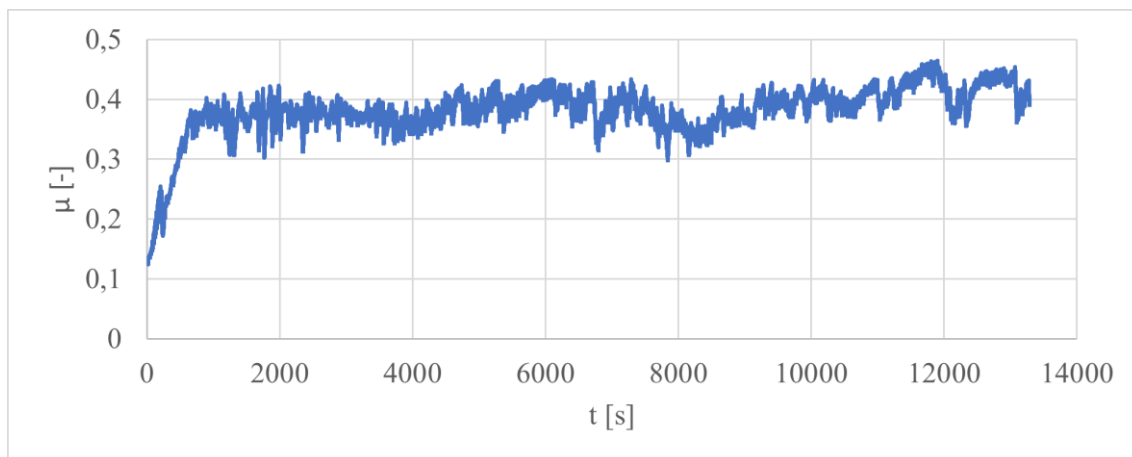


**P7/8** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 15 hm% KSm po klimatickém stárnutí

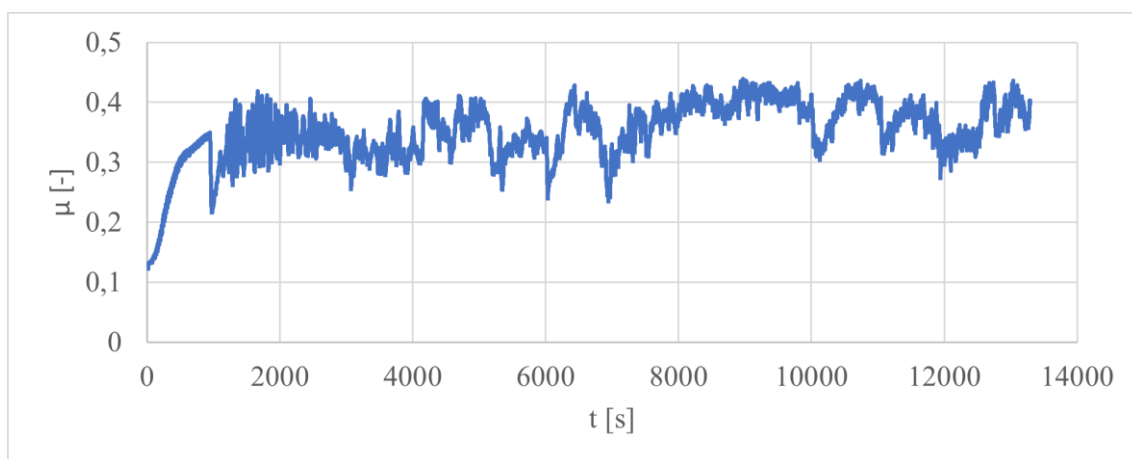


**P7/9** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 20 hm% KSm po klimatickém stárnutí

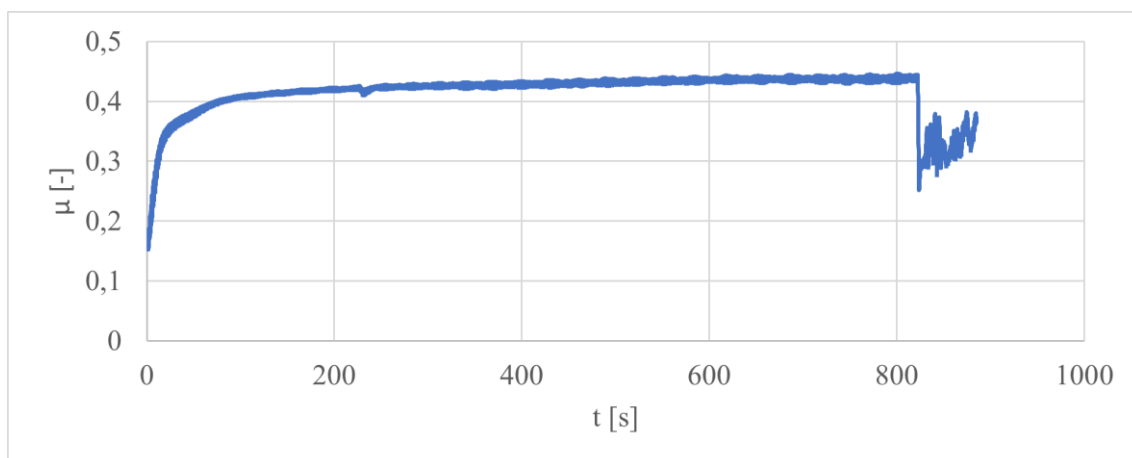




**P7/10** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 10 hm% RS po klimatickém stárnutí

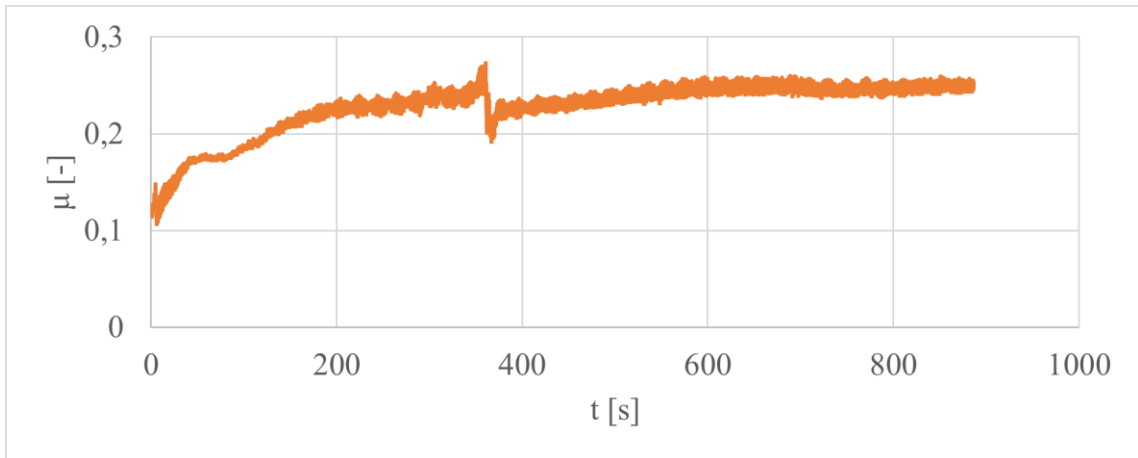


**P7/11** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 15 hm% RS po klimatickém stárnutí

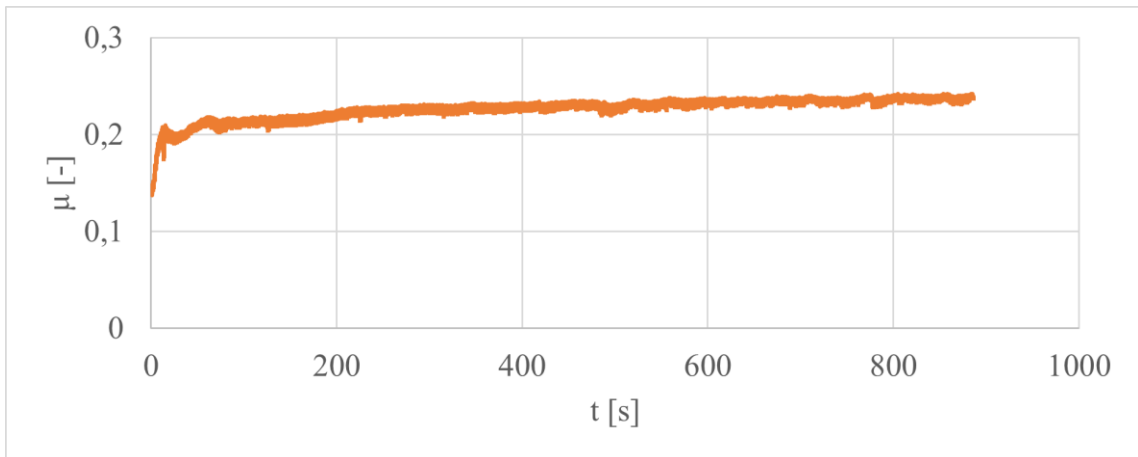


**P7/12** Průběh koeficientu tření pro PLLA s 20 hm% RS po klimatickém stárnutí

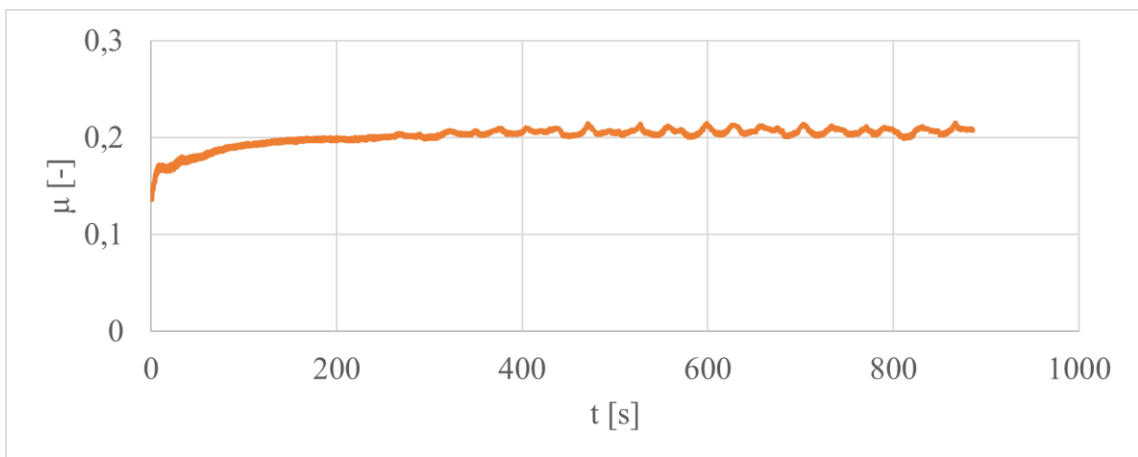
**Příloha 12:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PHBV před klimatickým stárnutím



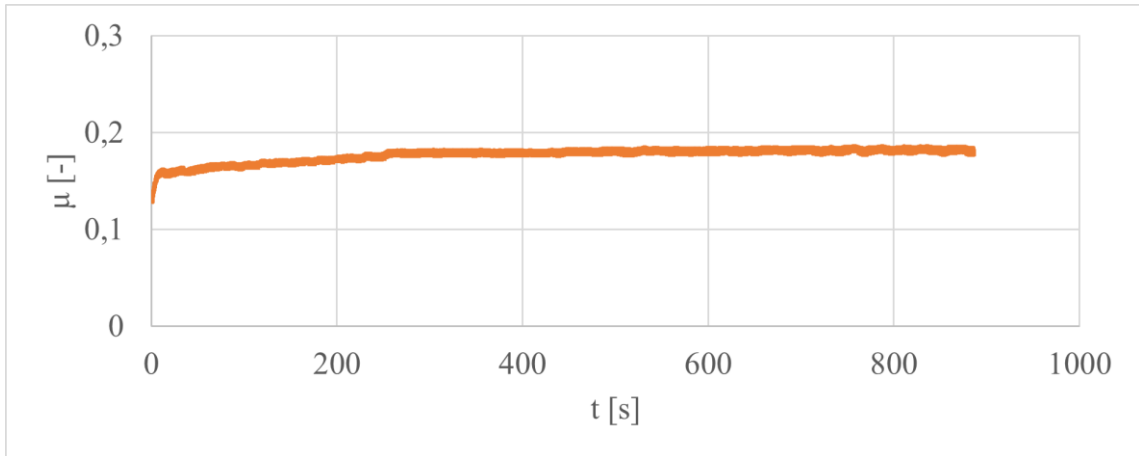
**P8/1** Průběh koeficientu tření pro PHBV před klimatickým stárnutím



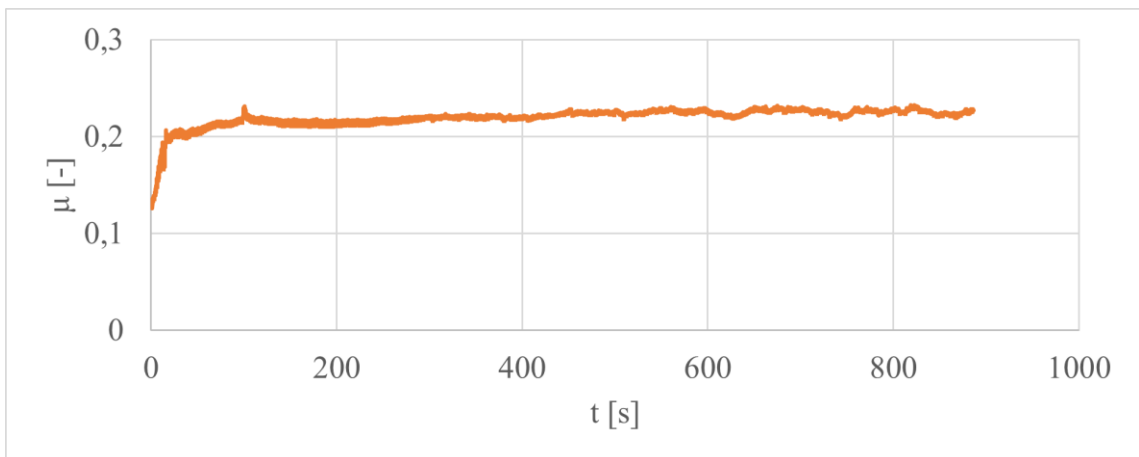
**P8/2** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 10 hm% KSn před klimatickým stárnutím



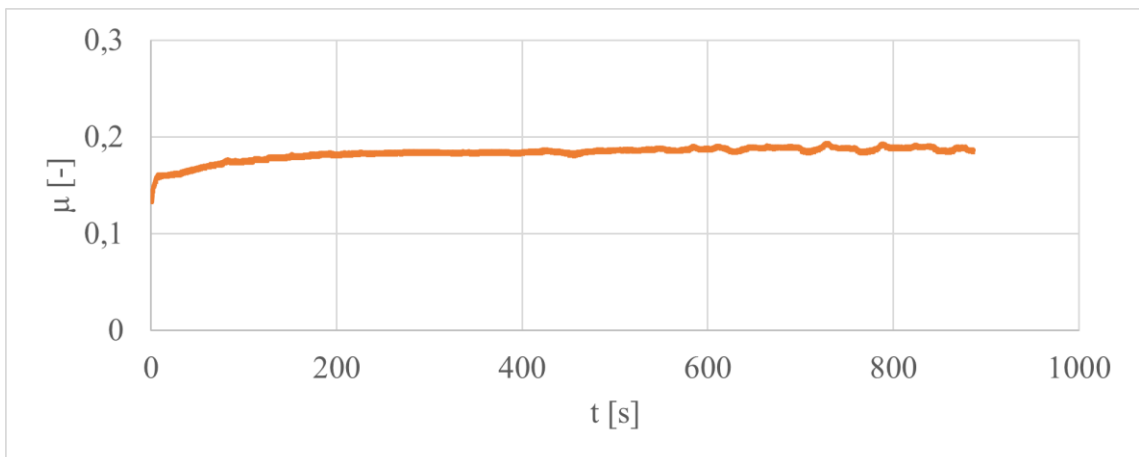
**P8/3** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 15 hm% KSn před klimatickým stárnutím



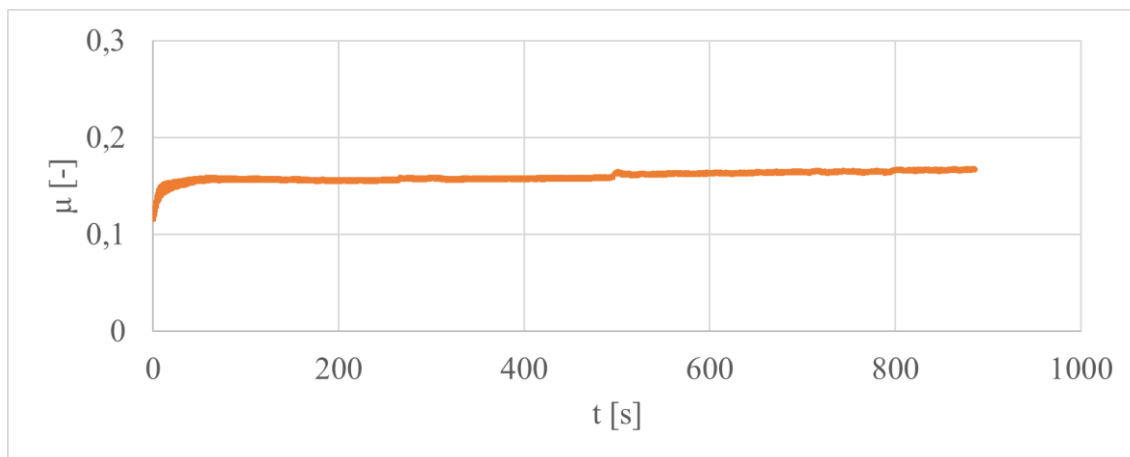
**P8/4** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 20 hm% KSn před klimatickým stárnutím



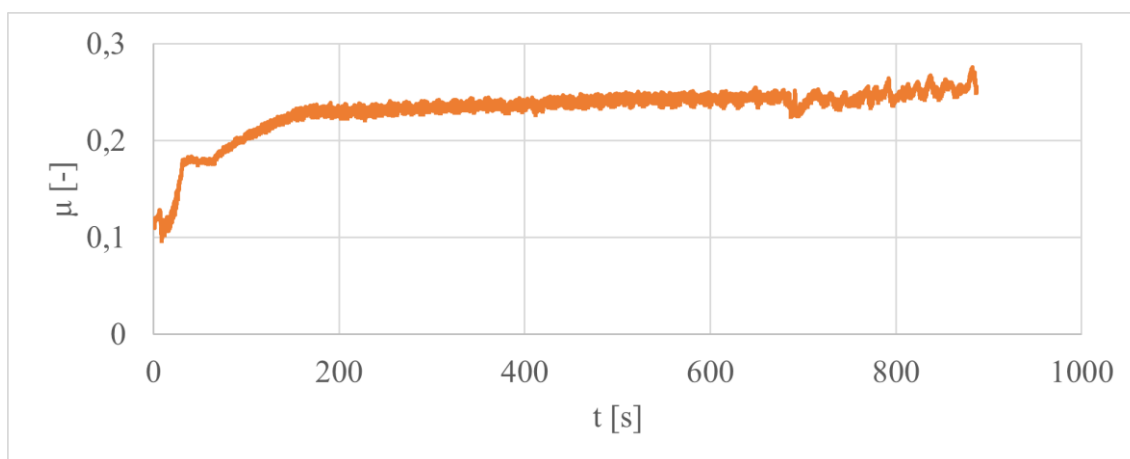
**P8/5** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 10 hm% KSm před klimatickým stárnutím



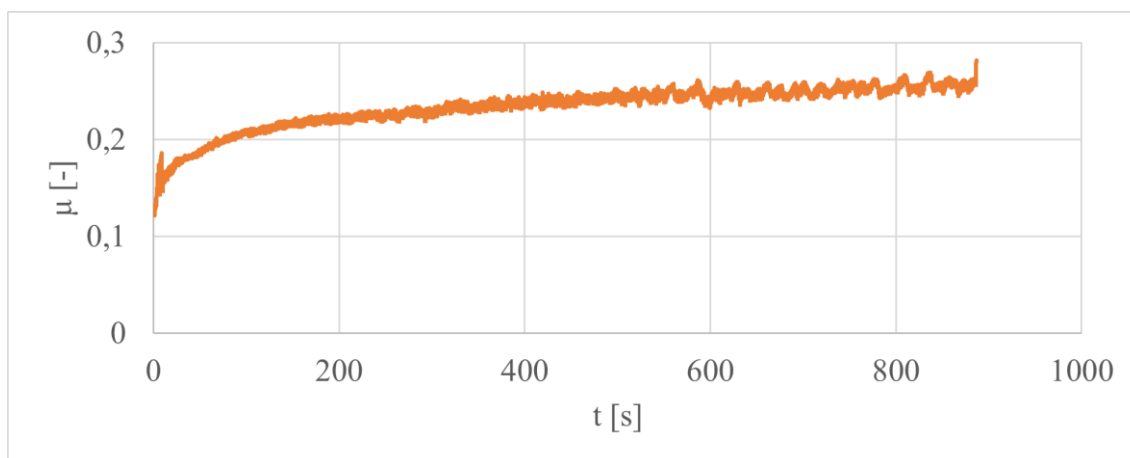
**P8/6** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 15 hm% KSm před klimatickým stárnutím



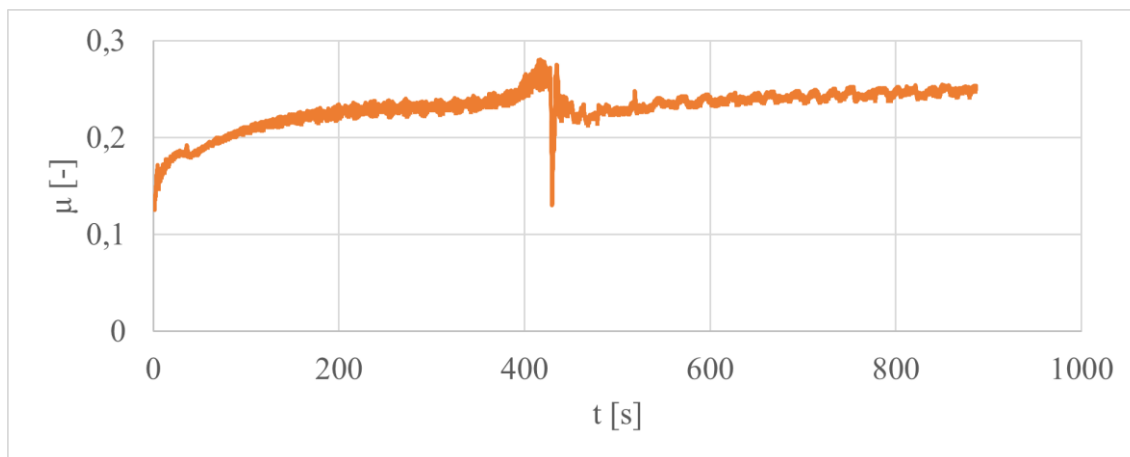
**P8/7** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 20 hm% KSm před klimatickým stárnutím



**P8/8** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 10 hm% RS před klimatickým stárnutím

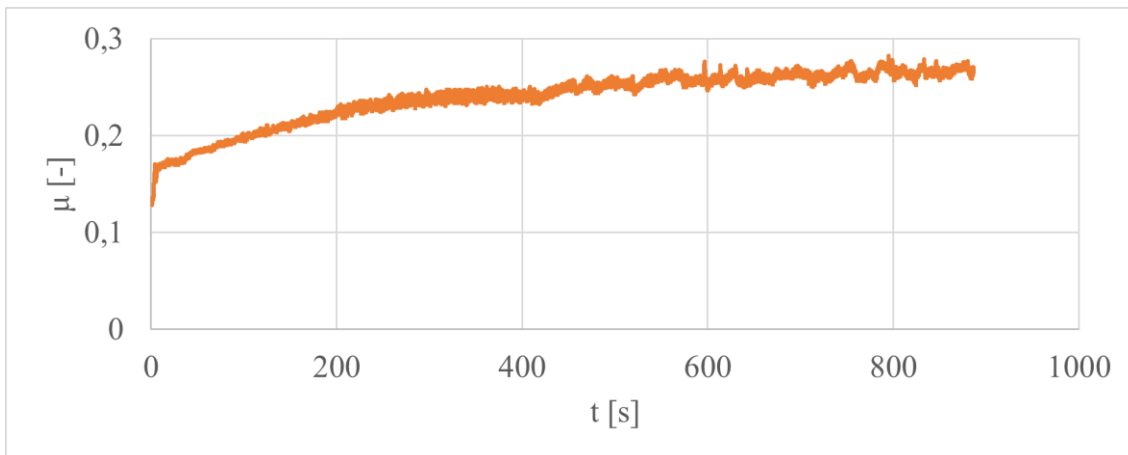


**P8/9** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 15 hm% RS před klimatickým stárnutím

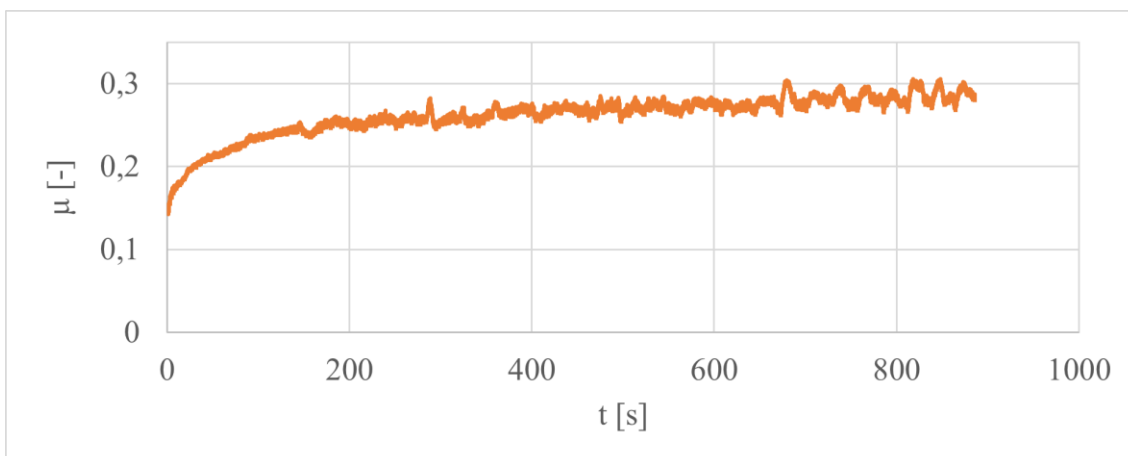


**P8/10** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 20 hm% RS před klimatickým stárnutím

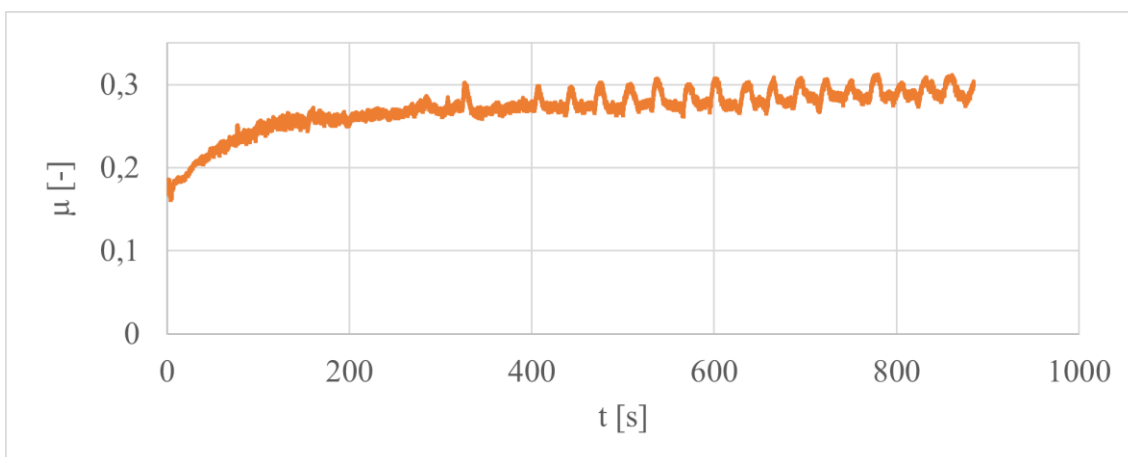
**Příloha 13:** Záznamy průběhu koeficientu tření pro kompozitní struktury a matrice na bázi PHBV po klimatickém stárnutí



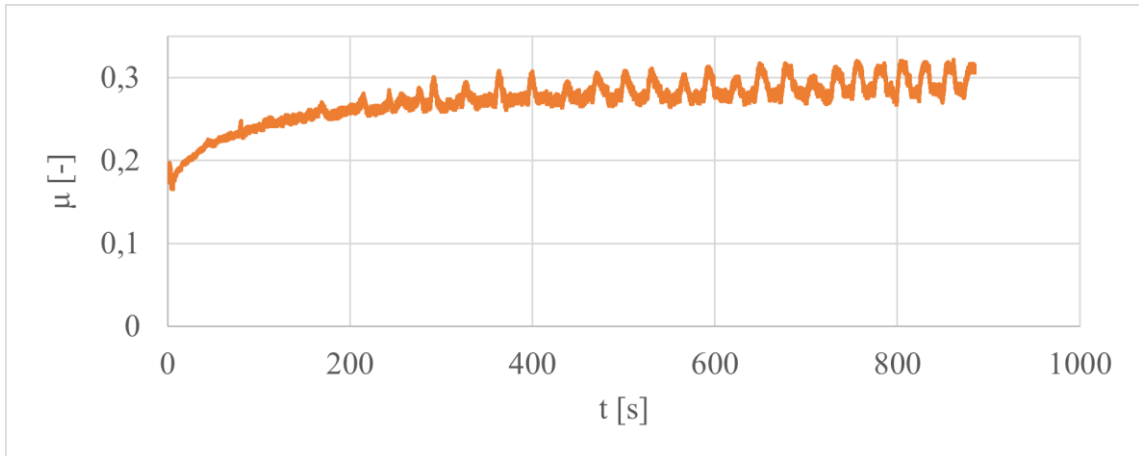
**P9/1** Průběh koeficientu tření pro PHBV po klimatickém stárnutí



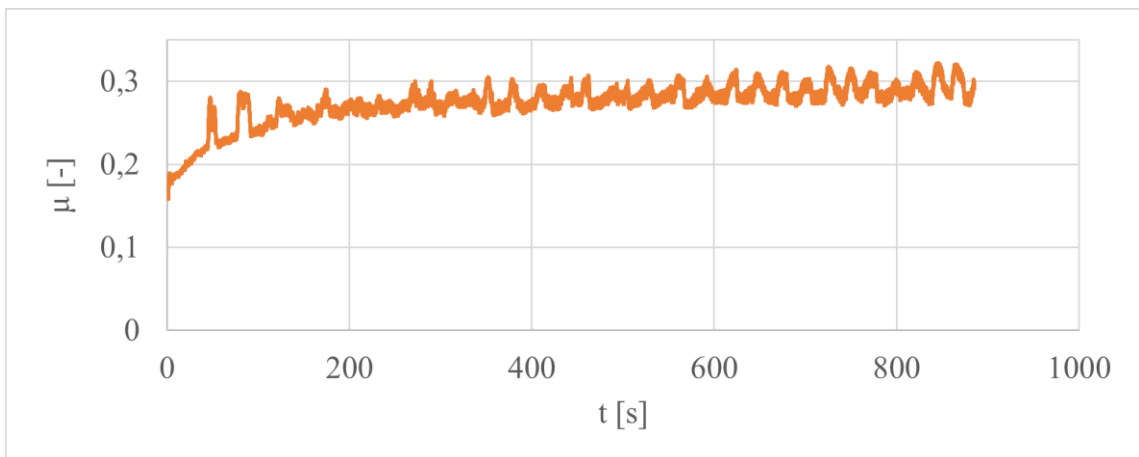
**P9/2** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 10 hm% KSn po klimatickém stárnutí



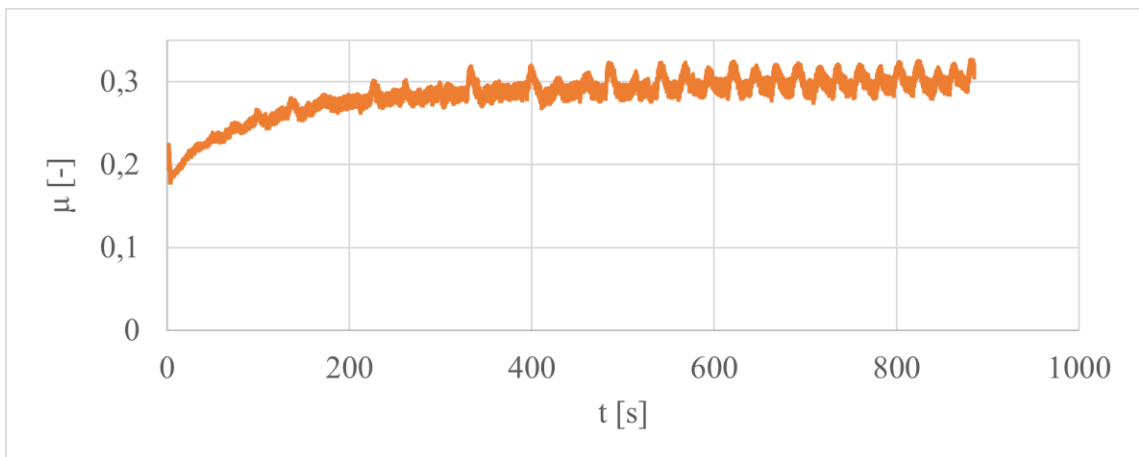
**P9/3** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 15 hm% KSn po klimatickém stárnutí



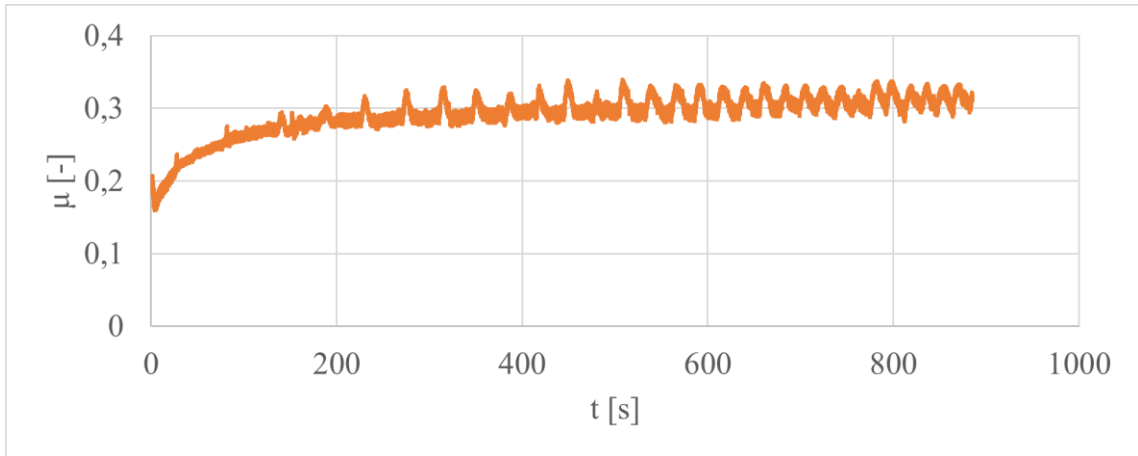
**P9/4** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 20 hm% KSn po klimatickém stárnutí



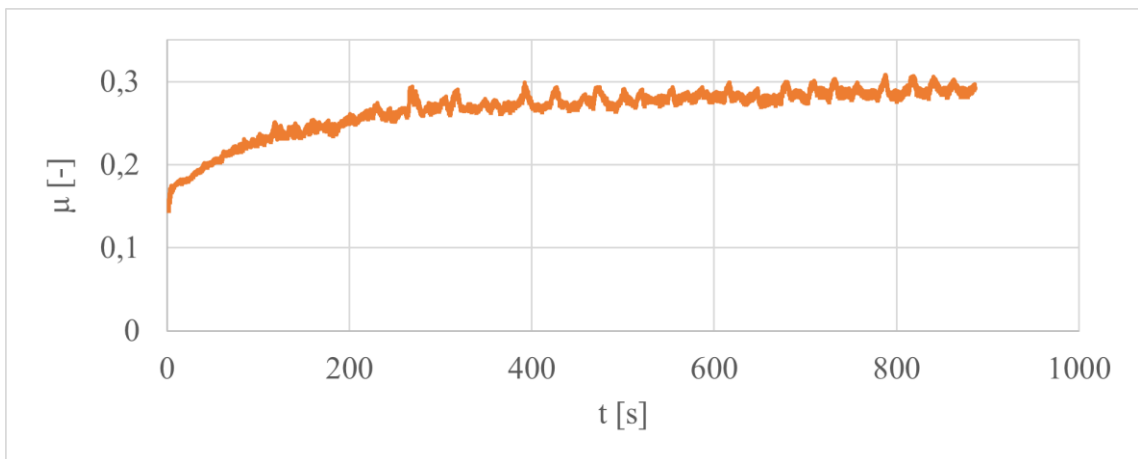
**P9/5** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 10 hm% KSm po klimatickém stárnutí



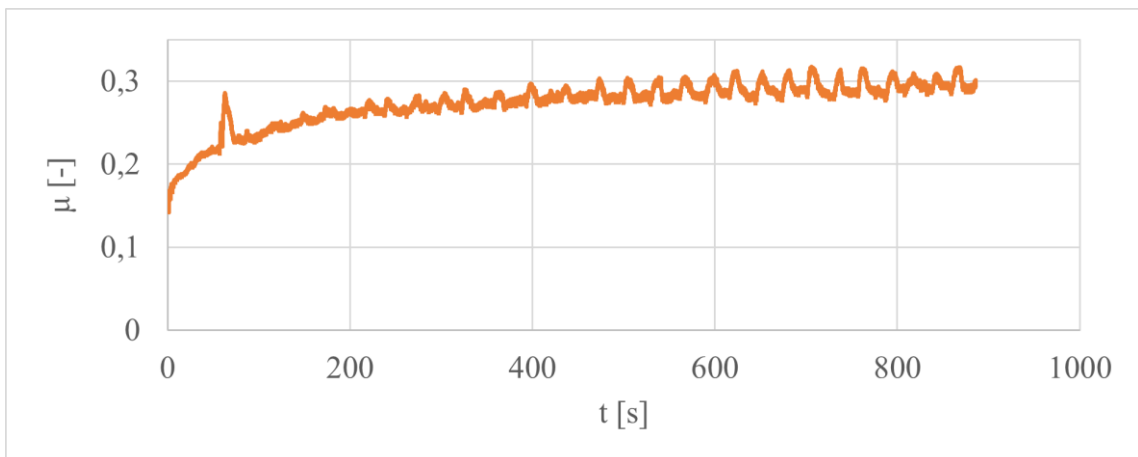
**P9/6** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 15 hm% KSm po klimatickém stárnutí



**P9/7** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 20 hm% KSm po klimatickém stárnutí

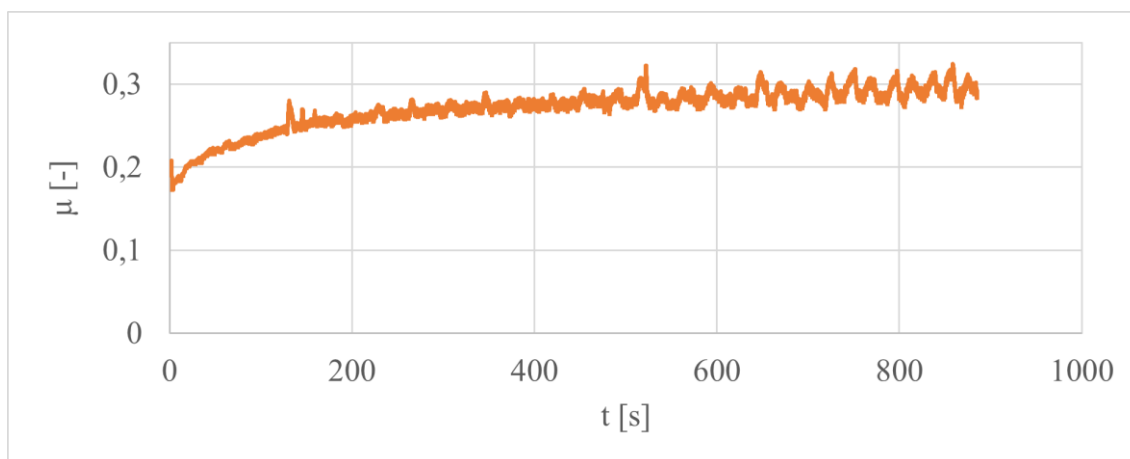


**P9/8** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 10 hm% RS po klimatickém stárnutí



**P9/9** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 15 hm% RS po klimatickém stárnutí





**P9/10** Průběh koeficientu tření pro PHBV s 20 hm% RS po klimatickém stárnutí

**Příloha 14:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA před klimatickým stárnutím

Měření	PLLA	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	699,59	85,30
2	810,11	117,80
3	858,36	138,01
4	828,01	139,45
<b>x =</b>	<b>799,02</b>	<b>120,14</b>
<b>s =</b>	<b>69,21</b>	<b>25,24</b>
<b>v =</b>	<b>0,09</b>	<b>0,21</b>

Měření	PLLA 5 KSn		PLLA 10 KSn		PLLA 15 KSn		PLLA 20 KSn	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	607,14	50,55	430,60	23,13	237,42	4,53	235,90	1,87
2	553,40	42,20	433,38	23,63	200,12	1,60	229,10	2,65
3	512,05	38,31	438,85	25,78	230,40	2,73	212,52	3,80
4	617,05	59,09	459,55	27,31	229,16	2,68	216,71	4,35
<b>x =</b>	<b>572,41</b>	<b>47,54</b>	<b>440,60</b>	<b>24,96</b>	<b>224,28</b>	<b>2,89</b>	<b>223,56</b>	<b>3,17</b>
<b>s =</b>	<b>49,00</b>	<b>9,24</b>	<b>13,09</b>	<b>1,94</b>	<b>16,51</b>	<b>1,21</b>	<b>10,83</b>	<b>1,12</b>
<b>v =</b>	<b>0,09</b>	<b>0,19</b>	<b>0,03</b>	<b>0,08</b>	<b>0,07</b>	<b>0,42</b>	<b>0,05</b>	<b>0,35</b>

Měření	PLLA 5 KSm		PLLA 10 KSm		PLLA 15 KSm		PLLA 20 KSm	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	463,69	36,32	363,03	17,49	242,95	3,80	244,26	5,43
2	492,70	41,34	322,98	10,50	253,93	5,45	226,33	2,69
3	492,75	41,81	342,34	15,72	227,70	6,74	219,43	4,35
4	495,53	39,28	328,55	15,22	241,53	5,05	266,34	4,65
<b>x =</b>	<b>486,17</b>	<b>39,69</b>	<b>339,23</b>	<b>14,73</b>	<b>241,53</b>	<b>5,26</b>	<b>239,09</b>	<b>4,28</b>
<b>s =</b>	<b>15,04</b>	<b>2,50</b>	<b>17,83</b>	<b>2,98</b>	<b>10,76</b>	<b>1,21</b>	<b>20,97</b>	<b>1,15</b>
<b>v =</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>	<b>0,05</b>	<b>0,20</b>	<b>0,04</b>	<b>0,23</b>	<b>0,09</b>	<b>0,27</b>

Měření	PLLA 10 RS		PLLA 15 RS		PLLA 20 RS	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	586,60	48,68	622,44	64,60	950,82	122,87
2	581,14	57,57	647,22	44,81	826,62	94,81
3	605,88	79,78	651,58	51,45	699,68	76,20
4	707,98	98,60	822,60	96,15	865,33	107,46
<b>x =</b>	<b>620,40</b>	<b>71,16</b>	<b>685,96</b>	<b>64,25</b>	<b>835,61</b>	<b>100,34</b>
<b>s =</b>	<b>59,34</b>	<b>22,49</b>	<b>91,99</b>	<b>22,80</b>	<b>104,43</b>	<b>19,76</b>
<b>v =</b>	<b>0,10</b>	<b>0,32</b>	<b>0,13</b>	<b>0,35</b>	<b>0,12</b>	<b>0,20</b>

**Příloha 15:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PLLA po klimatickém stárnutí

Měření	PLLA	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]
1	894,25	137,56
2	964,64	180,73
3	839,04	101,26
4	858,38	116,95
<b>x =</b>	<b>889,08</b>	<b>134,13</b>
<b>s =</b>	<b>55,32</b>	<b>34,44</b>
<b>v =</b>	<b>0,06</b>	<b>0,26</b>

Měření	PLLA 5 KSn		PLLA 10 KSn		PLLA 15 KSn		PLLA 20 KSn	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]
1	956,34	170,85	1021,20	246,62	789,38	117,06	632,05	66,22
2	1010,20	227,08	990,84	172,36	892,86	136,12	574,11	52,40
3	921,85	140,07	765,90	110,28	761,78	109,67	702,43	84,35
4	839,05	101,17	807,30	106,93	938,40	163,50	593,41	52,03
<b>x =</b>	<b>931,86</b>	<b>159,79</b>	<b>896,31</b>	<b>159,05</b>	<b>845,61</b>	<b>131,59</b>	<b>625,50</b>	<b>63,75</b>
<b>s =</b>	<b>71,76</b>	<b>53,15</b>	<b>128,40</b>	<b>65,68</b>	<b>83,73</b>	<b>24,02</b>	<b>56,66</b>	<b>15,24</b>
<b>v =</b>	<b>0,08</b>	<b>0,33</b>	<b>0,14</b>	<b>0,41</b>	<b>0,10</b>	<b>0,18</b>	<b>0,09</b>	<b>0,24</b>

Měření	PLLA 5 KSm		PLLA 10 KSm		PLLA 15 KSm		PLLA 20 KSm	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]
1	811,44	120,31	801,89	119,44	906,66	128,48	836,28	106,77
2	774,18	105,64	862,50	148,68	730,03	95,61	821,27	130,33
3	774,25	109,36	861,17	128,79	817,03	124,95	678,96	63,82
4	810,11	112,47	943,92	200,39	848,71	134,31	658,28	60,51
<b>x =</b>	<b>792,50</b>	<b>111,95</b>	<b>867,37</b>	<b>149,33</b>	<b>825,61</b>	<b>120,84</b>	<b>748,70</b>	<b>90,36</b>
<b>s =</b>	<b>21,11</b>	<b>6,24</b>	<b>58,34</b>	<b>36,16</b>	<b>73,74</b>	<b>17,26</b>	<b>93,05</b>	<b>33,97</b>
<b>v =</b>	<b>0,03</b>	<b>0,06</b>	<b>0,07</b>	<b>0,24</b>	<b>0,09</b>	<b>0,14</b>	<b>0,12</b>	<b>0,38</b>

Měření	PLLA 10 RS		PLLA 15 RS		PLLA 20RS	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	h <sub>MAX</sub> [ $\mu\text{m}$ ]
1	739,70	97,12	710,71	92,87	528,54	40,96
2	746,58	99,81	713,49	77,20	488,58	33,09
3	572,71	58,04	649,99	60,30	458,18	23,72
4	854,23	112,72	760,38	82,08	495,42	43,20
<b>x =</b>	<b>728,31</b>	<b>91,92</b>	<b>708,64</b>	<b>78,11</b>	<b>492,68</b>	<b>35,24</b>
<b>s =</b>	<b>116,23</b>	<b>23,59</b>	<b>45,26</b>	<b>13,56</b>	<b>28,87</b>	<b>8,82</b>
<b>v =</b>	<b>0,16</b>	<b>0,26</b>	<b>0,06</b>	<b>0,17</b>	<b>0,06</b>	<b>0,25</b>

**Příloha 16:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV před klimatickým stárnutím

Měření	PHBV	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	685,88	84,51
2	614,10	57,64
3	644,46	36,34
4	648,60	65,35
<b>x =</b>	<b>648,26</b>	<b>60,96</b>
<b>s =</b>	<b>29,42</b>	<b>19,93</b>
<b>v =</b>	<b>0,05</b>	<b>0,33</b>

Měření	PHBV 10 KSn		PHBV 15 KSn		PHBV 20 KSn	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	499,59	24,47	397,44	16,24	383,64	10,67
2	485,76	25,55	385,02	17,42	342,24	9,83
3	514,77	28,18	458,18	19,74	374,02	11,68
4	569,98	40,87	405,75	18,28	391,92	18,64
<b>x =</b>	<b>517,53</b>	<b>29,76</b>	<b>411,60</b>	<b>17,92</b>	<b>372,96</b>	<b>12,70</b>
<b>s =</b>	<b>36,92</b>	<b>7,56</b>	<b>32,20</b>	<b>1,47</b>	<b>21,74</b>	<b>4,03</b>
<b>v =</b>	<b>0,07</b>	<b>0,25</b>	<b>0,08</b>	<b>0,08</b>	<b>0,06</b>	<b>0,32</b>

Měření	PHBV 10 KSm		PHBV 15 KSm		PHBV 20 KSm	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	431,94	17,63	345,00	10,59	369,85	8,03
2	452,64	16,64	342,24	10,97	309,12	8,29
3	422,28	19,00	365,70	14,01	327,07	6,10
4	437,46	25,91	320,16	13,93	304,98	7,97
<b>x =</b>	<b>436,08</b>	<b>19,79</b>	<b>343,28</b>	<b>12,37</b>	<b>327,76</b>	<b>7,60</b>
<b>s =</b>	<b>12,70</b>	<b>4,19</b>	<b>18,63</b>	<b>1,85</b>	<b>29,66</b>	<b>1,01</b>
<b>v =</b>	<b>0,03</b>	<b>0,21</b>	<b>0,05</b>	<b>0,15</b>	<b>0,09</b>	<b>0,13</b>

Měření	PHBV 10 RS		PHBV 15 RS		PHBV 20 RS	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	627,90	63,44	580,98	50,49	746,58	50,61
2	680,35	66,76	603,07	49,76	666,54	58,78
3	650,00	53,50	672,07	73,34	640,36	62,76
4	728,70	61,32	536,83	37,74	621,01	64,18
<b>x =</b>	<b>671,74</b>	<b>61,25</b>	<b>598,24</b>	<b>52,83</b>	<b>668,62</b>	<b>59,08</b>
<b>s =</b>	<b>43,64</b>	<b>5,64</b>	<b>56,40</b>	<b>14,87</b>	<b>55,22</b>	<b>6,09</b>
<b>v =</b>	<b>0,06</b>	<b>0,09</b>	<b>0,09</b>	<b>0,28</b>	<b>0,08</b>	<b>0,10</b>

**Příloha 17:** Hodnoty šířky a maximální hloubky kompozitních struktur a matrice na bázi PHBV po klimatickém stárnutí

Měření	PHBV	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	636,18	61,280
2	656,88	57,311
3	651,42	65,996
4	648,65	66,888
<b>x =</b>	<b>648,3</b>	<b>62,87</b>
<b>s =</b>	<b>8,8</b>	<b>4,45</b>
<b>v =</b>	<b>0,0</b>	<b>0,07</b>

Měření	PHBV 10 KSn		PHBV 15 KSn		PHBV 20 KSn	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	621,05	55,5300	665,16	71,9850	652,76	68,9290
2	614,11	62,0190	633,42	64,0390	603,07	62,5920
3	575,50	55,1650	655,52	69,1860	596,18	58,9880
4	607,21	56,7690	623,77	61,4300	603,06	61,0270
<b>x =</b>	<b>604,5</b>	<b>57,37</b>	<b>644,5</b>	<b>66,66</b>	<b>613,8</b>	<b>62,88</b>
<b>s =</b>	<b>20,1</b>	<b>3,17</b>	<b>19,2</b>	<b>4,79</b>	<b>26,2</b>	<b>4,29</b>
<b>v =</b>	<b>0,0</b>	<b>0,06</b>	<b>0,0</b>	<b>0,07</b>	<b>0,0</b>	<b>0,07</b>

Měření	PHBV 10 KSm		PHBV 15 KSm		PHBV 20 KSm	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	629,28	66,8460	535,44	49,4090	563,04	52,1170
2	692,76	71,8430	626,54	68,4690	618,24	60,9130
3	619,65	64,6600	626,53	69,4800	632,07	61,7330
4	603,06	61,7510	673,49	77,7230	685,86	84,7730
<b>x =</b>	<b>636,2</b>	<b>66,28</b>	<b>615,5</b>	<b>66,27</b>	<b>624,8</b>	<b>64,88</b>
<b>s =</b>	<b>39,2</b>	<b>4,26</b>	<b>57,8</b>	<b>11,98</b>	<b>50,5</b>	<b>13,96</b>
<b>v =</b>	<b>0,1</b>	<b>0,06</b>	<b>0,1</b>	<b>0,18</b>	<b>0,1</b>	<b>0,22</b>

Měření	PHBV 10 RS		PHBV 15 RS		PHBV 20 RS	
č.	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]	b [ $\mu\text{m}$ ]	$h_{\text{MAX}}$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	592,02	62,1000	687,24	76,6840	669,31	67,0440
2	609,96	49,6710	647,26	66,5830	659,64	73,8290
3	649,98	71,3030	654,13	73,4090	609,96	64,7250
4	607,23	60,1540	614,10	49,8750	608,60	54,9920
<b>x =</b>	<b>614,8</b>	<b>60,81</b>	<b>650,7</b>	<b>66,64</b>	<b>636,9</b>	<b>65,15</b>
<b>s =</b>	<b>24,7</b>	<b>8,87</b>	<b>30,0</b>	<b>11,94</b>	<b>32,1</b>	<b>7,79</b>
<b>v =</b>	<b>0,0</b>	<b>0,15</b>	<b>0,0</b>	<b>0,18</b>	<b>0,1</b>	<b>0,12</b>

**Příloha 18:** Hodnoty hmotnosti kompozitních struktur a matrice před a po opotřebení

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]
PLLA	4,75584	4,74851	4,84897	4,84123
PLLA 5 KSn	5,31172	5,31009	5,21979	5,21156
PLLA 10 KSn	5,63280	5,63150	5,32913	5,32216
PLLA 15 KSn	5,47200	5,47085	5,84499	5,84179
PLLA 20 KSn	5,71652	5,71438	5,40484	5,40282
PLLA 5 KSm	5,34652	5,34506	5,50959	5,50512
PLLA 10 KSm	5,60308	5,60240	5,40941	5,40261
PLLA 15 KSm	5,88474	5,88349	5,71349	5,71119
PLLA 20 KSm	5,99902	5,99617	5,94508	5,94479
PLLA 10 RS	5,17323	5,16562	4,98403	4,98236
PLLA 15 RS	5,32910	5,29985	4,94913	4,94836
PLLA 20 RS	5,40460	5,39216	5,27171	5,27002

Materiál	Před stárnutím		Po stárnutí	
	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]	m <sub>1</sub> [g]	m <sub>2</sub> [g]
PHBV	4,66894	4,66590	4,47967	4,47779
PHBV 10 KSn	4,46625	4,46547	4,68516	4,68446
PHBV 15 KSn	4,59095	4,58988	4,75441	4,75355
PHBV 20 KSn	4,42357	4,42245	4,53750	4,53722
PHBV 10 KSm	4,59888	4,59830	4,71524	4,71464
PHBV 15 KSm	4,50854	4,50797	4,86826	4,86791
PHBV 20 KSm	4,55930	4,55871	4,89349	4,89262
PHBV 10 RS	4,63278	4,62992	4,93126	4,93033
PHBV 15 RS	4,61555	4,61263	4,87100	4,87045
PHBV 20 RS	4,59781	4,59442	5,09372	5,09353