



# Analýza vlastností biopolymeru s nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem

## Bakalářská práce

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



## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš Frieda**  
Osobní číslo: **S16000457**  
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Strojní inženýrství**  
Název tématu: **Analýza vlastností biopolymeru s nanokrystalami celulózy povrchově upravené ligninem**  
Zadávací katedra: **Katedra strojírenské technologie**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Příprava kompozitních struktur, výroba zkušebních vzorků vstřikováním.
3. Studium fyzikálních a mechanických vlastností kompozitních struktur.
4. Vyhodnocení experimentálně získaných dat, diskuse výsledků, závěr.

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

Seznam odborné literatury:

- [1] **KROISOVÁ, Dora.** *Biodegradovatelné polymery: Úvod do problematiky.* Vyd. 1. Liberec: TU v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [2] *Handbook of fiber chemistry.* 3rd ed. Editor: Menachem, Lewin. Boca Raton: Taylor, 2007. ISBN 0-8247-2565-4.
- [3] **EHRENSTEIN, Gottfried W.** *Polymerní kompozitní materiály.* Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [4] **JANČÁŘ, Josef.** *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů: klasická a speciální.* Vyd. 1. Brno: VUT, 2003.
- [5] **GAO, Fengge.** *Advances in polymer nanocomposites: types and applications.* Sawston, Cambridge, Woodhead publishing Ltd, 2012, 651 pages. ISBN 1845699408.
- [6] **ED. BY SUSHEEL KALIA.** *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites; green chemistry and technology.* Berlin: Springer, 2011. ISBN 9783642173691
- [7] **KALIA, Susheel, Alain DUFRESNE, Bibin Mathew CHERIAN, B. S. KAITH, Luc AVÉROUS, James NJUGUNA a Elias NASSIOPOULOS.** *Cellulose-Based Bio- and Nanocomposites: A Review.* International Journal of Polymer Science. 2011, pp. 1-35, ISSN 1687-9422.
- [8] **Technické normy ČSN EN ISO.**

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

Konzultant bakalářské práce: **Ing. Martin Borůvka**  
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání bakalářské práce: **1. listopadu 2016**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. dubna 2018**

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld  
děkan



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

V Liberci dne 1. listopadu 2016

## Prohlášení

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

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

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

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

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

## **Název bakalářské práce**

Analýza vlastností biopolymeru s nanokrystaly celulosy povrchově upravená ligninem

Analysis of biopolymer properties with cellulose nanocrystals treated with lignin

## **Anotace**

Cílem bakalářské práce je zjistit využitelnost celulóзовých nanokrystalů s hydrophobicí ligninovou povrchovou úpravou jako potenciální "zelené" výztuže při zpracování nano-bio-kompozitů na bázi PLA matrice. Nanokrystaly celulózy povrchově modifikované ligninem (L-CNC) byly plněny v rozmezí 1 až 3 hm. %. Měřeny byly fyzikální, mechanické a termické vlastnosti. Morfologie a disperze L-CNC v matrici byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Klíčová slova: biokompozity, nanokompozity, kyselina polyléčná (PLA), nanokrystaly celulózy, lignin

## **Annotation**

The aim of the bachelor thesis was to find out the applicability of cellulose nanocrystals with hydrophobic lignin coating as a potential "green" reinforcement in the processing of nano-bio-composites based on PLA matrix. Cellulose nanocrystals with lignin surface coating (L-CNC) were filled in the range of 1 to 3 wt. %. Physical, mechanical and thermal properties were measured. L-CNC morphology and dispersion in the PLA matrix was examined by scanning electron microscope (SEM).

Key words: Biocomposites, nanocomposites, polylactic acid (PLA), cellulose nanocrystals, lignin

## **Poděkování**

Rád bych touto cestou poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. a panu Ing. Martinu Borůvkovi, za jejich vstřícný přístup, trpělivost, připomínky a cenné rady při kontrolách mé práce.

# Obsah

<b>Poděkování</b> .....	<b>1</b>
<b>Seznam použitých zkratk</b> .....	<b>9</b>
<b>1. Úvod</b> .....	<b>11</b>
<b>2. Teoretická část</b> .....	<b>13</b>
2.1 Kompozitní materiály .....	13
2.2 Vláknové kompozity .....	14
2.2.1 Skleněná vlákna .....	14
2.2.2 Aramidová vlákna .....	16
2.2.3 Uhlíková vlákna .....	16
2.2.4 Přírodní vlákna .....	17
2.1 Matrice .....	18
2.2. Biodegradovatelné polymery .....	18
2.2.1 Rozdělení biodegradovatelných polymerů .....	19
2.2.2 Struktura a vlastnosti biopolymerů .....	19
2.2.3 Popis struktury biopolymerů .....	20
2.2.4 Vlastnosti biopolymerů .....	21
2.2.5 Porovnání biodegradovatelných polymerů s běžně dostupnými polymery .....	21
2.2.6 Degradace biopolymerů .....	22
2.3 Kyselina polylaktidová (PLA) .....	23
2.3.1 Kyselina mléčná (LA) .....	24
2.3.2 Syntéza PLA .....	25
2.3.3 Obecné vlastnosti PLA .....	25
2.4 Celulóza .....	27
2.4.1 Nanocelulóza .....	28
2.4.2 Využití nanocelulózy .....	29
2.5 Lignin .....	29
2.5.1 Syntéza ligninu .....	29
2.5.2 Povrchová modifikace CNC ligninem .....	30
<b>3. Experimentální část</b> .....	<b>31</b>
3.1 Charakteristika a příprava kompozitů .....	32
3.1.1 Sušení .....	32
3.1.2 Příprava masterbatche PLA/CNC-L .....	32
3.1.3 Granulace za studena .....	33

3.2 Příprava zkušebních těles vstřikováním .....	33
3.3 Zkouška ohybem.....	36
3.4 Zkouška tvrdosti (Shore D) .....	38
3.5 Stanovení tahových vlastností.....	39
3.5.1 Stanovení meze pevnosti a poměrného prodloužení .....	39
3.5.2 Stanovení modulu pružnosti v tahu .....	40
3.6 Zkouška rázové houževnatosti (metoda Charpy) .....	41
3.7 Stanovení hustoty nelehčených plastů .....	42
3.8 Termická analýza .....	43
3.8.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) .....	43
<b>4. Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze .....</b>	<b>46</b>
4.1 Vyhodnocení ohybových vlastností.....	46
4.2 Vyhodnocení tvrdosti Shore D.....	47
4.3 Vyhodnocení tahových vlastností.....	48
4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti vzorků.....	49
4.5 Vyhodnocení hustoty vzorků.....	50
4.6 Vyhodnocení DSC analýzy .....	50
<b>5. Morfologie .....</b>	<b>52</b>
<b>6. Závěr.....</b>	<b>55</b>
<b>Použitá literatura .....</b>	<b>57</b>



## Seznam použitých zkratek

PLA	Kyselina polylactonová	
CNC-L	Krystaly nanocelulózy povrchově upravené ligninem	
$\sigma_{pt}$	Mez pevnosti v tahu	[MPa]
$\rho$	Hustota	[m <sup>3</sup> /kg]
E	Modul pružnosti v tahu	
CNC-L	Nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem	
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý	
MgO	Oxid hořečnatý	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid hlinitý	
CaCO <sub>3</sub>	Uhličitan vápenatý	
Al <sub>4</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ] (OH) <sub>8</sub>	Kaolinit	
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Dolomit	
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	Kyselina boritá	
CaF <sub>2</sub>	Fluorid vápenatý	
AF	Aramidové vlákno	
CF	Uhlíkové vlákno	
PAN	Polyakrylonitril	
UV	Ultra fialové	
PGA	Kyselina polyglykolová	
$\sigma$	Smluvní napětí	
T <sub>g</sub>	Teplota zesklnění	[°C]
T <sub>m</sub>	Teplota tání	[°C]
E	Modul pružnosti v tahu	
$\varepsilon$	Poměrné prodloužení	
LA	Kyselina mléčná	
PLLA	Poly-L-kyselina mléčná	
PDLA	Poly-D-kyselina mléčná	

CNF	Nanoceluloseová vlákna	
CNC	Krystaly nanocelulózy	
PP	Polypropylen	
PS	Polystyren	
PET	Polyethylen	
$C_6H_{11}O_5$	Celulóza	
$E_f$	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
$\sigma_{f2}$	Napětí při deformaci 0,25 %	[MPa]
$\sigma_{f1}$	Napětí při deformaci 0,05 %	[MPa]
$\varepsilon_{f2}$	Poměrné prodloužení při deformaci 0,25%	[%]
$\varepsilon_{f1}$	Poměrné prodloužení při deformaci 0,05%	[%]
$E_t$	Modul pružnosti v ohybu	[MPa]
$\sigma_{t2}$	Napětí při deformaci 0,25 %	[MPa]
$\sigma_{t1}$	Napětí při deformaci 0,05 %	[MPa]
$\varepsilon_{t2}$	Poměrné prodloužení při deformaci 0,25%	[%]
$\varepsilon_{t1}$	Poměrné prodloužení při deformaci 0,05%	[%]
$a_{cu}$	Rázová houževnatost Charpy	[kJ/m <sup>2</sup> ]
$E_c$	Energie spotřebovaná při přeražení vzorku	[J]
$m_{vz}$	Zdánlivá hmotnost vzorku na vzduchu	[kg]
$m_{vzi}$	Zdánlivá hmotnost vzorku v imerzní kapalině	[kg]
$\rho_{ik}$	Hustota imerzní kapaliny	[kg/m <sup>3</sup> ]
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie	
$c_p$	měrná tepelná kapacita	[J/(kg*K)]
$T_{cc1}$	Primární teplota	[°C]
$T_{cc2}$	Sekundární teplota	[°C]
$H_f$	Enthalpie tání	[J]
$H_{cc}$	Enthalpie studené krystalizace	[J]
$\chi_c$	Stupeň krystalinity	[%]
$W_m$	Hmotnostní podíl	[-]

# 1.Úvod

Polymerní materiály patří v technických aplikacích na první příčky dle objemu výroby a spotřeby. Již okolo roku 1990 předčila výroba plastů výrobu oceli. Celosvětově táhne výzkum a vývoj nových, na polymerech založených materiálů automobilový, letecký a lodní průmysl. Polymery a jejich kompozity jsou využívány na automatizační techniku, výrobní stroje i zařízení [1].

Dříve nebyl o negativní dopad na životní prostředí, který byl způsobený výrobou milionů tun těžce rozložitelných a obtížně recyklovatelných polymerních materiálů, jeven přílišný zájem. Prioritou pro výrobu byla co největší stálost a životnost materiálů. V dnešní době si moderní člověk začíná uvědomovat dopady jeho působení na životní prostředí a snaží se znečišťování Země předcházet, nebo ho alespoň redukovat. S výhledem k udržitelnější budoucnosti je pak snahou vyvíjet nová materiálová a technologická řešení, která nejsou závislá na neobnovitelných ropných produktech. Příroda byla pro člověka vždy nekonečným zdrojem inspirace a jednou z alternativ je návrat k materiálům přírodním a přírodními procesy snadno rozložitelným, tzv. biodegradabilním materiálům.

Snahou je, aby tyto materiály byly snadno zpracovatelné, měly podobné nebo i lepší mechanické a fyzikální vlastnosti než syntetické polymery, aby byly biodegradabilní a jejich výroba nebyla drahá. Pokud je požadováno, aby měl materiál všechny tyto vlastnosti, musíme se ubírat cestou materiálů kompozitních. Na straně matrice jsou syntetické polymery a pryskyřice nahrazovány biopolymery, jako jsou např. kyselina mléčná, polyhydroxy butyrát, nebo škrob či celulóza. Pro průmysl zajímavým biopolymerem je především PLA, která je vyráběna z obnovitelných surovin na konvenčních zařízeních, je biodegradovatelná, biokompatibilní a průmyslově implementovatelná. Její vlastnosti jsou srovnatelné s komerčními polymery. Na straně výztuže jsou pak skelná a uhlíková vlákna nahrazována vlákny přírodními, která vynikají nízkou hmotností a abrazí, spalitelností, netoxičností, biodegradabilitou a také nízkou cenou. Jedny z nejpoužívanějších přírodních vláken jsou juta, len, konopí, kokos nebo dřevo [1,2].

Přírodní vlákna si vyvinula svoji funkčnost, flexibilitu a vysoký poměr mechanické pevnosti ku hmotnosti tím, že využívají hierarchické struktury. Jedná se tak o přírodní kompozity, jejichž struktury sahají od nanometrů až po makroskopické rozměry. S dekonstrukcí přírodních, na celulóze založených materiálů až do nanorozměrů odpadá problém defektů spojených s hierarchickou strukturou a vzniká „nový“ materiál s unikátními vlastnostmi.

Cílem této bakalářské práce je zjistit využitelnost celulóзовých nanokrystalů s hydrofobní ligninovou povrchovou úpravou jako potencionální „zelené“ výztuže při zpracování nano-bio-kompozitu na bázi PLA matrice. Nanokrystaly celulózy povrchově modifikované ligninem (CNC-L) byly plněny v rozmezí 1 až 3 hm. %. Měřeny byly fyzikální, mechanické a termické vlastnosti. Morfologie a disperze CNC-L v matrici byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

## 2. Teoretická část

### 2.1 Kompozitní materiály

Kompozitní materiály jsou známé a v dnešní době hojně používané ve velkém množství technických aplikací hlavně díky svému synergickému efektu, který způsobuje, že spolupůsobení více složek materiálu zlepšuje vlastnosti nejen součtem, ale mnohonásobně větším zlepšením. Díly vyráběné z kompozitních materiálů mají vynikající poměr pevnosti, tuhosti a hmotnosti. Jejich nevýhodou byla a stále ještě je vyšší cena. Uplatnění zpočátku našly ve využití pro komponenty v letectví. Např. v 70. letech byl podíl hmotnosti použitých kompozitů 5 %, v roce 2010 bylo při vývoji airbusu A380 použito přibližně 22 % kompozitních materiálů. Při návrhu Boeingu 787 byl podíl využitých kompozitních materiálů přibližně 50 % hmotnosti samotného letounu [5].

Kompozitní materiály jsou složeny z minimálně dvou fyzikálně a chemicky odlišných fází. Fáze jsou nazývány matrice a výztuž. Matrice bývá spojitá a obvykle poddajnější složka, takže napětí, které je jí přenášeno, je minimální. Slouží k uložení výztuže. Výztuž bývá většinou tvrdší, tužší a pevnější nespojitá složka, která má ve srovnání s matricí o jeden až dva řády vyšší pevnost a tuhost. Pokud je výztuž v podobě vláken, deformují se méně než matrice, a tak nesou veškeré napětí působící na kompozitní dílec. Aby vícefázový materiál mohl být zařazen mezi kompozitní materiály, musí splňovat následující podmínky. Vlastnosti výztuže a matrice se liší, výztuž je významně pevnější v tahu a obvykle bývá tužší než matrice. A dále kompozit musí být připraven smícháním složek, které jsou vzájemně propojeny.

#### • Makrokompozity

Největší rozměry vyztužující fáze u makrokompozitů jsou o velikosti příčného rozměru  $10^0$  a  $10^2$  mm a používají se především ve stavebnictví. Příkladem může být železobeton [6,7].

#### • Mikrokompozity

Mikrokompozity mají největší příčný rozměr výztuže v rozmezí  $10^0$  až  $10^2 \mu\text{m}$  a v průmyslu jsou nejvýznamnější. Oproti kovům a jejich slitinám mají menší hustotu, a tedy příznivý poměr pevnosti v tahu a modulu pružnosti vztaženého k hustotě, čímž je dosaženo velké měrné pevnosti ( $\sigma_{\text{p}}/\rho$ ) a měrného modulu ( $E/\rho$ ) [6,7].

## • Nanokompozity

Nanokompozity jsou stejně jako kompozity složeny ze dvou nebo více různých složek, ale alespoň jedna z nich se v materiálu vyskytuje ve formě částic o velikostech jednotek až desítek nanometrů. Většinou se jedná o nanočástice aktivní látky, tj. látky se zajímavými magnetickými, elektrickými a jinými vlastnostmi. Tyto nanočástice jsou rovnoměrně rozptýlené v inertní matici. Důvodem použití aktivní látky ve formě nanočástic jsou její kvalitativně odlišné fyzikální vlastnosti oproti "objemovému" materiálu. Vlastnosti nanokompozitů se odvíjejí jednak od složení, ale zároveň od velikosti částic, jejich morfologie a uspořádání. Kompozitní nanomateriály mají velmi široké použití [6,7].

## 2.2 Vláknové kompozity

Vláknové kompozity jsou velmi rozšířená a používaná skupina materiálů. Řadí se sem díly vyztužené skleněnými, aramidovými, uhlíkovými vlákny a v neposlední řadě také vlákny přírodními. Materiály ve formě vláken se používají jako konstrukční materiály velmi málo. Více se využívají až v kompaktní formě, jako je tomu v kompozitních materiálech. Kompozitní plasty, což jsou plasty vlákny vyztužené, se skládají z vláken s vysokou měrnou pevností a z přízpusobivého úložného materiálu (matrice).

### 2.2.1 Skleněná vlákna

Jako textilní skleněná vlákna jsou označována tenká vlákna o průměru 3,5 – 24  $\mu\text{m}$  s pravidelným kruhovým průřezem. Používají se pro textilní účely a vyrábějí se tažením z roztavené skloviny. Skleněná vlákna jsou na základě své amorfnní struktury izotropní (na rozdíl od uhlíkových a aramidových vláken), což znamená, že jejich materiálové vlastnosti v podélném a příčném směru jsou totožné. Dodací formou textilního skla jsou příze, tkaná příze, pramenec, rohož, sekaný pramenec a krátké vlákno [5].

### • Druhy skleněných vláken

E-vlákna (elektrická) jsou vyráběna z bezalkalické skloviny a jsou to výborné elektrické izolanty s vysokou prostupností pro záření. Jejich sklovina se nazývá E-sklovina a je to pro výrobu vláken nejčastěji používaný druh skloviny (až 90%) [5].

Sklovina s vyšším obsahem  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se v Evropě označuje jako R-sklovina (R – resistance) a má o 40 – 70% vyšší pevnost [5].

Dalším typem je C-sklovina, která je vysoce odolná proti kyselinám a chemicky agresivním látkám. Bezboritá C-sklovina, která je pevná a vysoce chemicky odolná, se nazývá tzv. ECR-sklovina. Bezborité skloviny mají oproti sklovinám, které bor obsahují (E-sklovina), vyšší dielektrickou konstantu, a proto nejsou používány např. pro desky tištěných obvodů nebo v kosmonautice [5].

AR-vlákna jsou bezalkalická skleněná vlákna a mají vysokou odolnost proti alkáliím. Jejich využití je na vyztužení betonu [5].

#### • Výroba textilních skleněných vláken

Skleněná vlákna se vyrábějí tažením z trysek. Křemičitý písek ( $\text{SiO}_2$ ), vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ), kaolin ( $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ), dolomit ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ), kyselina boritá ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) a kazivec ( $\text{CaF}_2$ ) se roztaví při teplotě asi  $1400^\circ\text{C}$  ve sklářské peci, která je vyzděná žáruvzdornou keramikou, na E-sklovinu, několik dní se čirí, a pak se vede v tekutém stavu kanálky předpeci do spřádacích trysek (bushings). Tyto trysky jsou umístěny na spodní straně předpeci, jsou vyrobeny z platinové slitiny a jejich počet je v rozmezí 200 – 4 000. Zahřívají se na takovou teplotu, aby z nich sklovina pomalu vytékala a rychle tuhla do tvaru vláken. Na výstupu z trysek jsou vlákna široká asi 2 mm a teprve poté se kalibrují na zvolený průměr (např. 10 nebo 14  $\mu\text{m}$ ) na velmi rychle rotujícím navíjecím zařízení. Současně se jejich délka prodlužuje až na 40 000násobek délky původní. Spojením těchto téměř neviditelných elementárních vláken vzniká ohebné spřádací vlákno [5].

V průběhu tažení se na čerstvě tažená vlákna nanáší šlichta (lubrikace) ve formě vodní emulze. Jejím úkolem je spojit jednotlivá vlákna do manipulovatelného spřádacího vlákna, chránit povrch křehkých elementárních vláken, přizpůsobit vlákna dalšímu zpracovatelskému procesu a zlepšit vazby mezi organickou pryskyřicí a anorganickým vláknem [5].

#### • Využití

Jednotlivá vyztužující vlákna se téměř nevyužívají a většinou se aplikují upravené produkty. Skleněná vlákna se používají pro textilní zpracování, pro vyztužování termosetů, termoplastů a lehčených plastů nebo pro výrobu povrchových rohoží a papíru [5].

### 2.2.2 Aramidová vlákna

Aramidová vlákna (AF – Aramid Fiber) jsou vlákna na bázi lineárních organických polymerů. Jejich kovalentní vazby jsou orientovány podle osy vlákna a jejich předností je vysoká pevnost a tuhost [5].

Aramidové elementární vlákno má kruhový průřez, na povrchu je lehce zdrsněno a průměr vlákna je asi 12  $\mu\text{m}$ . Vynikající vlastností je nízká měrná hmotnost  $1,45 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  (v porovnání s ostatními vyztužujícími vlákny) a jelikož je to nejlehčí vyztužující vlákno, má i vysokou měrnou pevnost v tahu [5].

Tato vlákna jsou hydrofilní, což znamená, že absorbují vlhkost (až do 7%). Vlhkost ovlivňuje pevnost spoje mezi vláknem a matricí, proto musí být před použitím vysušena (20 minut při  $120^\circ\text{C}$ ). Absorbovaná vlhkost ovlivňuje ale i pevnost samotného vlákna. Při působení záření s vysokou energií (např. UV záření) dochází k výraznému poklesu pevnosti. Nejsou také příliš odolná proti vysokým teplotám. Ve formě kompozitu odolávají teplotě až  $300^\circ\text{C}$ , ale neroztaví se, a proto jsou vhodná pro protipožární ochranné obleky [5].

Aramidové kompozity jsou velmi vhodné pro lehké konstrukce s převažujícím tahovým namáháním a nejsou vhodné pro konstrukce namáhané ohybem nebo tlakem [5].

#### • Výroba aramidových vláken

Vysoce krystalická vlákna se spřádají z vysoko viskozního 20% roztoku polyfenyltereftalamidu v koncentrované kyselině sírové. Jednotlivá elementární vlákna se spojují a poté se mnohokrát propírají, neutralizují a opatřují aviváží, což je pomocný textilní prostředek, který zlepšuje kluzné a zpracovatelské vlastnosti [5].

### 2.2.3 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna (CF – Carbon Fiber) jsou technická vlákna s extrémně vysokou pevností a tuhostí, ale s nízkou tažností. Výchozí organické suroviny ve vláknitém tvaru jsou nejdříve karbonizovány. Přitom se odštěpí téměř všechny prvky až na uhlík. Se stoupající teplotou, a tím zvyšující se grafitizací, se zlepšují mechanické vlastnosti. Při teplotě nad  $1800^\circ\text{C}$  je tvorba grafitové struktury ukončena, i když vzdálenost vrstev ve vláknech zůstává vždy větší než u vrstev v čistém grafitu. Výchozí surovinou pro výrobu uhlíkových vláken je celulóza, polyakrylonitril (PAN) a smola [5].



## • Průmyslová výroba

Technicky nejvýznamnější postup je ten, který využívá polyakrylonitril jako „prekurzor“. Polyakrylonitril (PAN) je nejprve dlužen, aby byla dosažena co největší orientace molekul ve směru osy vlákna, a poté jsou vlákna stabilizována zahříváním na 200-300 °C pod mechanickým napětím za přítomnosti vzduchu. Při tom dochází k dehydrataci PAN a k přeměně na žebříčkovitý polymer v důsledku cyklizace nitrilových skupin. Poté se žebříčkovitá struktura polymeru přemění karbonizací v inertní atmosféře při teplotách do 1 600 °C na grafitickou strukturu [5].

### 2.2.4 Přírodní vlákna

Přírodními vlákny vyztužené polymery byly použity již v roce 1941, kdy se za druhé světové války používaly k výrobě sedadel a trupů letadel. Byla využita lněná vlákna zalisovaná ve fenolové pryskyřici. Později byla přírodní vlákna využita při sériové výrobě automobilů Trabant od roku 1950. Pro vyztužování plastů jsou nejpoužívanějšími rostlinnými vlákny len, konopí, sisal, juta, ramie a bavlna (viz tab. 1). Jejich výhodou je odolnost proti stárnutí a čichová nezávadnost při měnících se klimatických podmínkách. Přírodní vlákna disponují také vynikající pevností v tahu a díky své nízké měrné hmotnosti jsou zajímavou surovinou pro lehké konstrukce. Přírodní vlákna mají potenciál snižovat hmotnost dílu až o 40% ve srovnání s běžně používanými skelnými vlákny u kompozitů v automobilových aplikacích.

Tab. 1: Chemické složení, obsah vlhkosti a mikrofibrilární úhel rostlinných vláken [8]

Vlákno	Celulóza (hmot. %)	Hemicelulóza (hmot. %)	Lignin (hmot. %)	Pectin (hmot. %)	Obsah		Mikrofibrilární úhel (°)
					vlhkosti (hmot. %)	Vosky (hmot. %)	
Len	71	18.6–20.6	2.2	2.3	8–12	1.7	5–10
Konopí	70–74	17.9–22.4	3.7–5.7	0.9	6.2–12	0.8	2–6.2
Juta	61–71.5	13.6–20.4	12–13	0.2	12.5–13.7	0.5	8
Kenaf	45–57	21.5	8–13	3–5			
Ramie	8.6–76.2	13.1–16.7	0.6–0.7	1.9	7.5–17	0.3	7.5
Kopřiva	86				11–17		
Sisal	66–78	10–14	10–14	10	10–22	2	10–22
Henequén	7.6	4–8	13.1				
Ananas	70–82		5–12.7		11.8		14
Banán	63–64	10	5		10–12		
Abaca	56–63		12–13	1	5–10		
Palma olejná	65		19				42
Palma olejná mesokarp	60		11				46
Bavlna	85–90	5.7		0–1	7.85–8.5	0.6	—
Kokos	32–43	0.15–0.25	40–45	3–4	8		30–49
Sláma obilná	38–45	15–31	12–20	8			

Hlavní nevýhodou přírodních vláken je jejich hydrofilní charakter, který snižuje kompatibilitu s hydrofobní polymerní matricí. Proto je potřeba vlákna pro technické aplikace povrchově upravovat. Další nevýhodou jsou nižší teploty zpracování (~200°C) vzhledem k možné degradaci vláken [5].

## 2.1 Matrice

Matrice je v kompozitních materiálech spojitou fází, zajišťuje celistvost kompozitní struktury. Vyznačuje se horšími vlastnostmi než výztuž (nespojité fáze). Úkolem matrice je ochrana vláken před mechanickým a chemickým poškozením, zajištění geometrické polohy vláken, přenos vnějšího napětí na vlákna a převedení namáhání z vlákna na vlákno [9].

Mezi hlavní výhody polymerních matric patří především jejich nízká hustota, která zajišťuje nízkou hmotnost vyrobených komponent. Dále pak dobrá chemická odolnost, dobré třecí a zpracovatelské vlastnosti. Za nevýhody jsou považovány nízké mechanické vlastnosti, značný kríp, nízká teplotní odolnost a degradace vlivem UV záření [10].

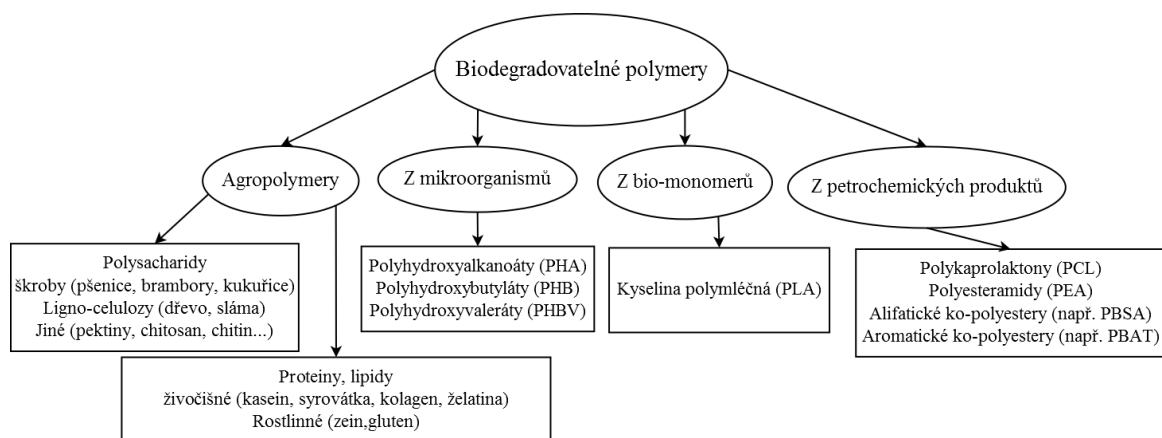
U polymerních kompozitů se matrice dělí na termosety (reaktoplasty) a termoplasty [5]. Každý typ matrice má své výhody a nevýhody a je vhodný pro jiné aplikace. Při volbě matrice zohledňujeme její mechanické a fyzikální vlastnosti, které spolu s parametry výztuže tvoří výsledné vlastnosti pro použití daného kompozitního systému [10].

## 2.2. Biodegradovatelné polymery

Před dvaceti lety bylo dimenzování polymerních materiálů směřováno k tomu, aby byl materiál co možná nejstálejší a životnost byla co nejdelší. Většina syntetických polymerů je za přírodních podmínek nerozložitelná a náklady na recyklaci jsou relativně vysoké. Naopak biopolymery jsou díky své chemické struktuře snadno rozložitelné a po splnění své funkce se rozpadají na fragmenty, které se zařadí do látkového koloběhu. Nespornou výhodou je také obnovitelnost zdrojů, z kterých jsou vyráběny. Největší nevýhodou v dnešní době, kdy člověk hledí na co nejlevnější výrobu z pohledu výrobce a na co nejlevnější produkt z pohledu zákazníka, je dvakrát až třikrát vyšší cena než již využívané syntetické polymery. Další nevýhodou je nasákavost a navlhavost většiny polymerů díky přítomnosti -OH skupiny v polymerním řetězci [11].

## 2.2.1 Rozdělení biodegradovatelných polymerů

Rozdělení biodegradovatelných polymerů s ohledem na jejich původ je schematicky znázorněno na obr. 1.



Obr. 1: Rozdělení biodegradabilních polymerů [11]

## 2.2.2 Struktura a vlastnosti biopolymerů

Mezi biopolymery řadíme proteiny, nukleové kyseliny a polysacharidy. Někdy se do této skupiny látek řadí i lipidy, ačkoli ve skutečnosti nejde o makromolekuly (jejich molekuly se však spontánně spojují za vzniku struktur o vysoké molekulové hmotnosti). Všechny biopolymery vytvářejí v organismech organizované nadmolekulové struktury, které jsou stavebním materiálem buněk. Dále řídí a realizují veškeré buněčné děje. Ve struktuře proteinů a nukleových kyselin jsou obsaženy veškeré genetické informace, které udávají vlastnosti, funkci, strukturu a biologickou aktivitu proteinů živého systému. Proteiny a nukleové kyseliny plní stejné funkce u všech organismů. Tyto genetické informace se pořád mění a spojují. Tím je podmíněna jejich druhová specifita [12].

Biopolymery vznikají procesem spojování a řetězení stavebních jednotek (monomerů). Tento proces se nazývá kondenzace. Pro jednotlivé typy makromolekul tak vznikají charakteristické kovalentní vazby. Při těchto reakcích vzniká odpadní produkt, když se současně odštěpí molekuly vody. Při degradaci těchto látek pak probíhá proces opačný, většinou jde o tzv. hydrolytické štěpení za účasti vody a různých enzymů. Různorodost makromolekul je dána specifickým pořadím monomerů v polymerním řetězci. Sled stavebních jednotek je pro každou makromolekulu charakteristický, u proteinů a nukleových kyselin je dán geneticky. Biopolymery jsou složeny z několika tisíců až statisíců stavebních jednotek. Lipidy, které také často tvoří nadmolekulové komplexy, však nejsou spojeny kovalentními vazbami. Konečná struktura všech biopolymerů má charakter speciální účelné organizace nestatistické povahy [12].

### **2.2.3 Popis struktury biopolymerů**

Struktura biopolymerů je členěna do řádů podle jejich organizace. Tyto řády jsou čtyři, primární, sekundární, terciární a kvartérní. Má-li molekula strukturu vyššího řádu, musí mít současně všechny struktury řádů nižších. Při popisu „konformace biopolymeru“ nejde o konformaci na úrovni jednotlivých vazeb, ale o popis prostorového uspořádání makromolekuly jako celku. Konformace biopolymeru je jeho prostorová struktura [12].

#### **• Primární struktura**

Primární struktura je dána pořadím monomerních jednotek v polymerním řetězci. Popis primární struktury zahrnuje konstituci i konfiguraci na úrovni kovalentních vazeb. Určuje tzv. kovalentní strukturu. To znamená, že pro daný typ biopolymeru je dána konfigurace monomerních jednotek i způsob jejich vazebného spojení [12].

#### **• Sekundární Struktura**

Sekundární struktura popisuje vnitřní prostorovou strukturu jednotlivých částí molekuly. Je to vzájemný prostorový vztah sousedních nebo blízkých monomerních jednotek. Má většinou určité rysy pravidelnosti [12].

#### **• Terciární struktura**

Terciární struktura popisuje vzájemné prostorové vztahy vzdálených částí řetězce, které mají danou sekundární strukturu a je informací o hrubém tvaru biopolymeru. Většinou nemá rysy pravidelnosti [12].

#### **• Kvartérní struktura**

Při popisu kvartérní struktury jde o popis pravidelné nadmolekulové struktury, která je dána spojením dvou a více molekulových podjednotek. Popisuje vysoce symetrické útvary, které je možno charakterizovat pravidelnými geometrickými tělesy [12].

Biologické funkce biopolymerů jsou přímým důsledkem struktury jejich molekul. Přirozeně se vyskytující prostorová struktura makromolekul se označuje jako „nativní struktura“. Při ztrátě tohoto specifického prostorového uspořádání (procesem zvaným denaturace) ztrácí biopolymery svou biologickou aktivitu [12].

## 2.2.4 Vlastnosti biopolymerů

Struktura biopolymerů je účelně organizovaná a v konečné struktuře se kombinují uspořádané a neuspořádané úseky. Na konečný prostorový tvar (konformaci) biopolymerů mají kromě kovalentních vazeb významný vliv i slabé, nekovalentní vazby. Slabé vazby fixují trojrozměrnou funkční strukturu a mohou být přerušeny procesem zvaným denaturace, který vede ke ztrátě biologické funkce makromolekuly. Tohoto stavu lze dosáhnout např. zvýšením teploty, změnou pH, nebo v nepolárním rozpouštědle jako je např. chloroform či ether. Organizované uspořádání molekuly je flexibilní, a tudíž umožňuje makromolekule přizpůsobovat se vnějším podnětům. Prostorová struktura v krystalickém stavu se příliš neliší od konformací ve vodných roztocích. Vlastnosti jednotlivých úseků řetězce závisí na struktuře jiných částí molekuly (kooperativní efekt). Při změně vnějších podmínek jsou změny konformace a současně i vlastností náhlé. Jejich organizovaná struktura umožňuje přenos impulsu podél řetězce (alosterický efekt). Mívají antigenní vlastnosti a jsou schopny se specificky vázat na určité komplementární struktury. Na jednotlivé složky (monomery) mohou být v živých organismech hydrolyzovány pomocí enzymů, které jsou specifické k typu vazby i typu monomerů, mezi nimiž je vazba vytvořena. Jsou-li rozpustné ve vodě, rozpouštějí se nejprve pomalu (bobtnají) a tvoří koloidní roztoky [12].

## 2.2.5 Porovnání biodegradovatelných polymerů s běžně dostupnými polymery

V tab. 2 jsou vypsány hodnoty mechanických a fyzikálních vlastností biopolymerů (PLA, PGA, PCL, PHB) a průmyslově vyráběných polymerů (LDPE, PVC, PS, EP).

**Tab. 2:** Srovnání mechanických a fyzikálních vlastností biopolymerů a polymerů [13].

	PLA	PGA	PCL	PHB	LDPE	PVC	PS	EP
$\rho$ [g/cm <sup>3</sup> ]	1,2-1,3	1,5-1,7	1,1-1,2	1,2-1,3	0,9	1,39	1,05	1,1-1,4
$\sigma$ [Mpa]	20-60	60-100	20-40	40	8-23	65-65	50-60	50
E [Gpa]	0,4-4	6-7	0,2-0,4	3,5-4	0,1-1,5	3,5	3,5	2-3
$\epsilon$ [%]	2,5-6	1,5-20	až 1000	5-8	600	20-100	3	1-6
$\sigma^*$ [Nm/g]	16-48	40-45	18-37	32-34	9-26	32-47	48-57	36-46
E* [kNm/g]	0,3-3	4-4,5	0,2-0,4	2,8-3	0,1-1,6	2,5	3,3	1,8-2,7
T <sub>g</sub> [°C]	45-60	35-45	-60-65	5-15	-80	83	80	50
T <sub>m</sub> [°C]	150-160	220-230	58-65	168-182	105-110	-	-	-

## 2.2.6 Degradace biopolymerů

Biopolymerní materiály jsou časem neustále měněny, dotvářeny nebo stárnou. Během jejich života dochází k samovolné a nevratné změně struktury a vlastností vlivem času a vnějších podmínek. Tyto změny bývají označovány jako stárnutí, degradace, odbourávání, znehodnocování, koroze nebo porušování. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá, ale není úplně totožný. Degradace je označována za změnu struktury a vlastností biopolymerů způsobenou rozkladnými vlastnostmi [14].

### • První etapa degradace

První etapa je velmi krátká a intenzivní. Probíhá ve zpracovatelském stroji, kdy je tavenina biopolymeru vystavena vysoké teplotě a mechanickému smykovému namáhání. Důsledkem této degradace může být odbourávání makromolekulárních řetězců a uvolňování plynných zplodin, nebo štěpení řetězců doprovázené snižováním molární hmotnosti. I nízká míra degradace může významně ovlivnit fyzikální vlastnosti materiálu. Zpracování polymerní taveniny může také velmi podstatně ovlivnit dlouhodobou stabilitu materiálu. Proto je třeba polymer chránit vhodnými stabilizátory [14].

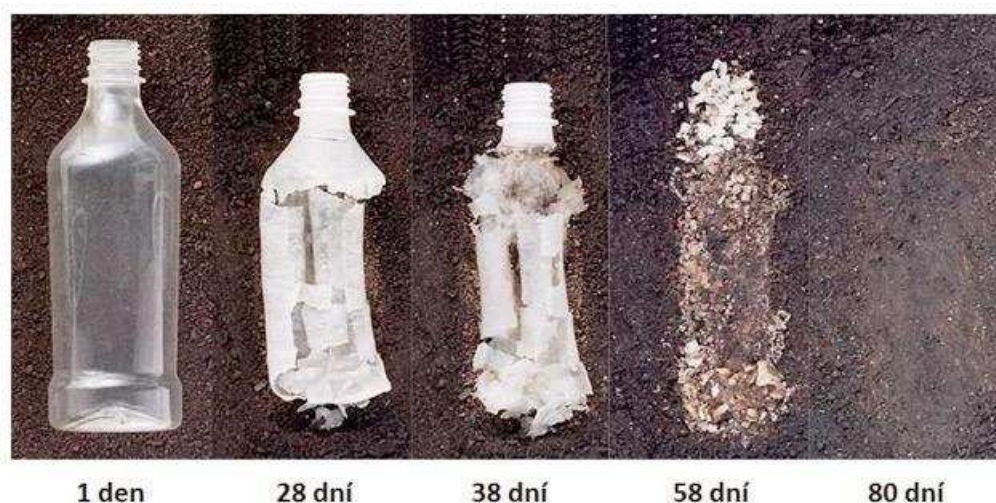
### • Druhá etapa degradace

Druhá etapa degradace probíhá v konečném stavu. Hotový materiál nebo výrobek je vystaven v průběhu času řadě vnitřních a vnějších vlivů. K vnitřním patří termodynamická rovnováha, k vnějším patří především teplota, sluneční záření, vzdušný kyslík, ozon, vlhkost, déšť. [14]

Vlivy vnějšího prostředí působí na předměty vždy z povrchu a velmi často jen z jedné strany. V materiálu se tak mohou vytvářet teplotní a koncentrační gradienty. Materiál se mění nejprve v povrchové vrstvě a později i ve větších hloubkách. Heterogenita degradace pramení také z přítomnosti vad, chemických příměsí, nečistot citlivých na světelné záření, koncentrátorů napětí, specifické nadmolekulární struktury i případné orientace. Prakticky všechny polymerní materiály, jak syntetické, tak přírodní, podléhají na vzduchu samovolným oxidačním reakcím [14].

## • Biodegradace

Pojem biodegradace může být vysvětlován jako degradace organického materiálu vyvolaná biologickou aktivitou, zejména enzymatickým působením mikroorganismů. Následkem jsou výrazné změny v chemické struktuře materiálu. Koncovým produktem se stává biomasa, oxid uhličitý a voda (v aerobním prostředí), nebo metan (v anaerobním prostředí). Obecné poznatky naznačují, že biodegradaci urychluje přítomnost polysacharidů. Zpomalení naopak napomáhá růst parametrů jako hydrofobicita, molekulová hmotnost, krystalinita či velikost sférolitů. Sběrem a kompostováním biodegradabilních plastových odpadů lze generovat velmi užitečný a na uhlík bohatý humózní materiál, který je možné vracet do zemní půdy a vytvářet tak žádoucí koloběh uhlíku. Kompostování tedy má příznivý účinek na udržitelnost zemědělského systému a může nahrazovat chemická hnojiva [14].



**Obr. 2:** Vizuální průběh biodegradace polymeru PLA speciálním způsobem kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [10].

Stupeň biodegradace v půdě závisí na půdních podmínkách a koncentraci mikroorganismů. Při nevýhodných podmínkách se proces velmi zpomaluje. Nízká teplota a sterilní prostředí rychlost procesu téměř zastaví. Na obr. 2 je zobrazen průběh biodegradace PLA speciálním způsobem kompostování při zvýšené teplotě a vlhkosti prostředí [1].

### 2.3 Kyselina polylaktidová (PLA)

Kyselina polylaktidová patří do skupiny biodegradabilních polyesterů. Z chemického hlediska je to alifatický termoplastický polyester. Je možné získat tři izomerní formy této

kyseliny. PLA je semikrystalická tuhá látka s teplotou skelného přechodu cca 45 °C a teplotou tání 145 °C. Má dobré mechanické vlastnosti, kterými předčí i některé komerční termoplasty. PLA je oblíbeným materiálem zejména v biomedicínských aplikacích. Dále se používá k výrobě textilních vláken nebo potravinových obalů [15].

### 2.3.1 Kyselina mléčná (LA)

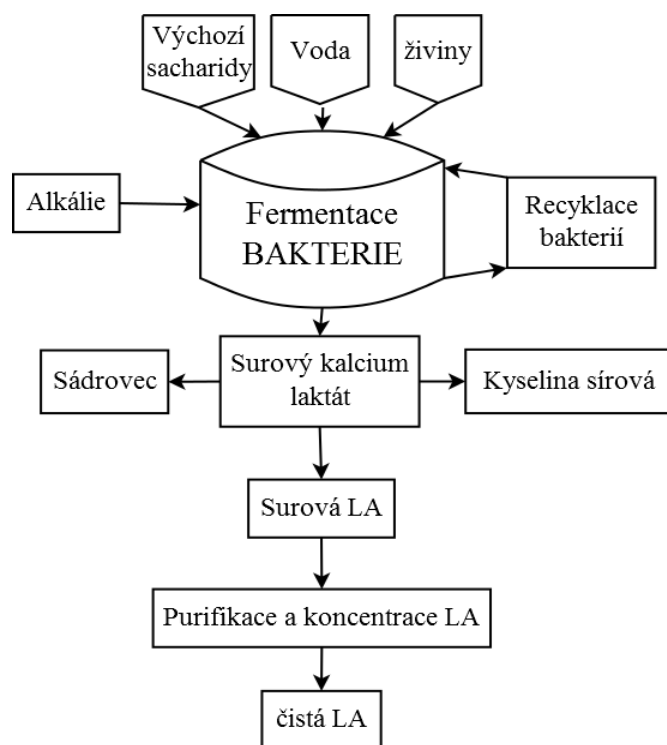
Kyselina mléčná (LA) je organická látka ze skupiny karboxylových kyselin. Po kyselině glykolové je to druhá nejrozšířenější kyselina. Její strukturální vzorec je C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>. Je to středně silná kyselina vykazující optickou aktivitu. To je způsobeno tím, že má ve své molekule chirální centrum – asymetrický uhlík. Kyselina mléčná má dva optické izomery – L a D formu, které jsou zobrazeny na obr. 3 [16].



**Obr. 3:** D – kyselina mléčná (vlevo) a L – kyselina mléčná (vpravo) [16]

Kyselina mléčná se používá v chemickém a potravinářském průmyslu, kde se používá jako aroma a inhibitor růstu bakterií, a umožňuje tak delší skladování balených potravin. Obsahuje ji také kyselé mléko a kyselé zelí, kde je produktem mléčného kvašení. Neposledním, a pro tuto práci nejdůležitějším použitím, je jako surovina k výrobě polyaktidové kyseliny (PLA). V menším množství se používá ve farmaceutickém průmyslu při výrobě krémů a čisticích prostředků. Vyrábí se dvěma způsoby. Chemickou syntézou z laktonitrilu, nebo fermentačním procesem sacharidů, který je zobrazen na obr. 4.





**Obr. 4:** Schéma výroby kyseliny mléčné fermentací [17].

### 2.3.2 Syntéza PLA

PLA je syntetizována z laktidu a diesteru kyseliny mléčné. Samotná polymerace probíhá otevřením a řetězením kruhu cyklického laktidu kyseliny mléčné. Jako katalyzátory polymerace se používají alkoxydly hliníku a cínu [14,17]. L a D polylaktidy mají kromě stereochemie totožné vlastnosti. Racemickou směsí je DL-polylaktid, který je na rozdíl od předešlých amorfni. Nezreagovaný monomer se musí odstraňovat etanolem, neboť zbytkový monomer působí jako změkčovadlo a snižuje pevnost, tepelnou stabilitu či životnost PLA. Při zpracování bývá reziduální monomer příčinou změn viskozity a reologických vlastností [18].

### 2.3.3 Obecné vlastnosti PLA

Vlastnosti PLA se odvíjejí od složení izomerů, zpracovatelských teplot a jejich molekulové hmotnosti. Polylaktidy existují ve třech formách. Opticky čisté polylaktidy poly (L-laktid) a poly (D-laktid), neboli PLLA a PDLA, jsou semikrystalické, zatímco ataktický poly (D, L-laktid) je amorfni. Schopnost krystalizace klesá se stereoregularitou řetězců. Pod 43 % optické čistoty řetězce není krystalizace možná. Krystalické i amorfni polylaktidy jsou při pokojové teplotě křehké. PLA je čirý bezbarvý termoplast, který může být zpracováván stejně jako jiné termoplasty na vlákna či fólie. Směsí PLLA a PDLA vytváří stereoregulární komplexy se zvýšenou krystalinitou (rovněž rostou teploty tání a teploty

rozkladu). PLA je s jinými plasty nemísitelná, či jen obtížně mísitelná. Přidáním tzv. kompatibilizátorů je ale vytvoření směsi možné. Protože je cena PLA stále vysoká oproti velkoobjemově vyráběným polymerům, lze do určité míry nahrazením PLA ve směsi levnějším termoplastem docílit i nižší ceny výsledného výrobku než v případě, kdy by byl výrobek pouze z PLA, za současného zachování biodegradability i ostatních vlastností žádaných pro daný výrobek. PLA se obecně rozpouští v dioxanu, acetonitrilu, chloroformu, dichlormethanu, 1,1,2 – trichlorethanu a dichloroctové kyselině. Nerozpouští se ve vodě, některých alkoholech a alkanech. Přehled základních vlastností PLA je uveden v tab. 3 [18].

**Tab. 3:** Přehled základních vlastností PLA [19].

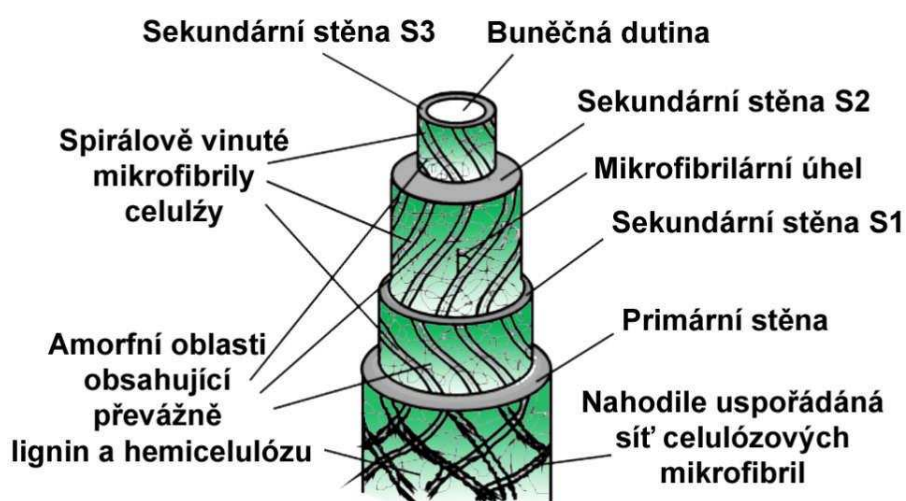
<b>Fyzikální vlastnosti</b>	
<b>ITT [g/10 min]</b>	6,3-2,4
<b>Hustota [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,25
<b>Zakalení</b>	2,2
<b>Index žlutosti</b>	20-60
<b>Mechanické vlastnosti</b>	
<b>Napětí na mezi kluzu [MPa]</b>	53
<b>Tažnost [%]</b>	10-100
<b>Ohybový modul [MPa]</b>	3500
<b>Tepelné vlastnosti</b>	
<b>Teplota skelného přechodu [°C]</b>	55-56
<b>Teplota tání [°C]</b>	120-170

PLA má z běžných obalových plastů (PP, PS, SBS a PET) nejvyšší modul pružnosti (až 3,5 GPa), což ho předurčuje k výrobě lehkých, pevných, tuhých a tenkostěnných výrobků. Nižší teplota měknutí nedovoluje plnění za tepla a omezuje trvalé použití pouze do teploty 45°C. Hodí se tedy na balení chlazených potravin. Hodnoty propustnosti plynů a světelného záření splňují požadavky pro balení masa, mléčných výrobků, ovoce a zeleniny. Úprava koronovým výbojem umožňuje potisk, metalizování a opatřování bariérovými povlaky [20].

Významnou vlastností je biologická odbouratelnost, která spočívá v hydrolýze a rozpadu esterových řetězců, což způsobuje vlhkost a zvýšená teplota (podmínky při kompostování). Jestliže při teplotě 4 °C a 100 % relativní vlhkosti trvá úplné odbourání na oxid uhličitý a vodu přes 10 let, při 25 °C a 20 % relativní vlhkosti pak 4,8 roku a při 60 °C trvá za stejné vlhkosti jen 2,5 měsíce [21].

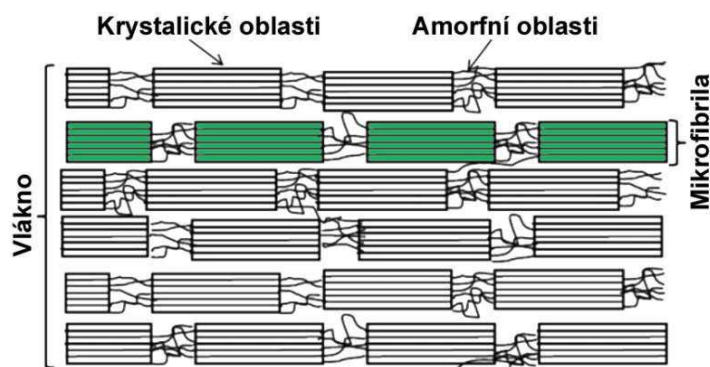
## 2.4 Celulóza

Celulóza ( $C_6H_{11}O_5$ ) je jedna z nejběžnějších organických sloučenin, které se vyskytují na zemském povrchu. Přirozeně se vyskytuje v rostlinných vláknech, která našla využití v mnoha odvětvích moderního průmyslu. Je to polysacharid s jedinečnou, a přitom jednoduchou strukturou. Je to polydisperzní, lineární a syndiotaktický biopolymer, který vytváří tenké a tuhé mikrofibrily. Rostlinná vlákna jsou vyztužena těmito spirálovitě vinutými semikrystalickými mikrofibrilami (obr. 5) [21].



**Obr. 5:** Struktura elementárního rostlinného vlákna (buňky) [21]

Tyto mikrofibrily jsou semikrystalické, mají tedy jak amorfni, tak krystalické oblasti. Krystalické oblasti však značně převládají a nazývají se nanokrystaly celulózy (Obr. 6). Při oddělení krystalických částí od amorfniích mechanickou cestou vytvoříme celulózová nanovlákná a při chemické extrakci získáme celulózové nanokrystaly.



**Obr. 6:** Diagram fyzikální struktury polykrystalického celulózového vlákna. [21].

### 2.4.1 Nanocelulóza

Technologii přípravy nanocelulózy poprvé použili A. F. Turbak, F. W. Snyder a K. R. Sandberg v popisu výrobku připraveného průchodem buničiny přes Gaulin homogenizátor za vysoké teploty a tlaku v roce 1970 v laboratořích ITT Raynoier ve Whippany, New Jersey, USA. Tato technologie se veřejně objevila začátkem roku 1980, kdy celá řada patentů a publikací byla vydána v laboratořích ITT Rayonier New Jersey.

Termín nanocelulóza je označení pro nanostrukturovanou celulózu. To může být buď celulóza nanovláknová (cellulose nanofibers CNF), která je také nazývána microfibrillated cellulose (MFC), dále to může být nanokrystalická celulóza (nanocrystalline cellulose CNC), nebo bakteriální nanocelulóza, která odkazuje na nanostrukturovanou celulózu produkovanou bakteriemi.

Nanovláknová celulóza (CNF) se skládá z celulózových nanovláken s velkým poměrem stran (poměr délky k šířce). Rozměr šířky bývá obvykle 5-20 nm a podélný rozměr je v širokém rozmezí od 500 $\mu$ m. Je pseudoplastická a vykazuje vlastnosti některých gelů nebo kapalin, které jsou za normálních podmínek viskózní, ale tečou v době třepání, míchání nebo stlačování. Po odstranění působících sil získává gel hodně ze svého původního stavu.

Vlákna se izolují z jakékoli celulózy, včetně těch na bázi dřeva (buničiny), prostřednictvím vysokého tlaku, vysoké teploty a velkou rychlostí účinku homogenizace, broušení nebo mikrofluidizace.

Nanocelulózu můžeme získat také z přírodních vláken pomocí kyselé hydrolyzy. To vede ke vzniku vysoce krystalických a pevných nanočástic, které jsou kratší než nanovlákná získaná homogenizací nebo mikrofluidizací. Výsledný materiál je známý jako nanokrystalická celulóza (CNC). Nanokrystaly celulózy jsou 3-5 nm široké a 50-500 nm dlouhé. Vyznačují se velkou axiální tuhostí (~150GPa) a vynikající pevností v tahu (~7,5GPa). Mají nízký koeficient teplotní roztažnosti a jsou stabilní do 300°C. Hlavním příčinou neúspěchu při zpracování kompozitu je nehomogenní disperze a distribuce nanokrystalů v polymerní matici. Díky přítomnosti hydroxylových skupin na povrchu nanocelulózy mají krystaly snahu se seskupovat a vytvářet shluky a provázané sítě. Tato vlastnost, která je základem pevnosti papíru je požadována v aplikacích, kde výztuž formuje provázanou architekturu, která přenáší zatížení v polymerní matici. Na druhou stranu tyto interakce mezi výztuží způsobují agregaci při zpracování a limitují možnosti mechanického vyztužení. Tento fenomén se násobí se snižující se velikostí výztuže.

## 2.4.2 Využití nanocelulózy

Vlastnosti nanocelulózy (mechanické vlastnosti, viskozita apod.) z ní činí zajímavý materiál s velkým potenciálem využití. Nanocelulóza se využívá například v oblasti výroby papíru a lepenky, kde napomáhá ke zvýšení pevnosti vazeb a působí tak jako výztužný materiál papírových výrobků. Dále se tato vlastnost využívá pro zlepšení mechanických vlastností řady látek, např. termosetické pryskyřice, latexu, sojového proteinu aj. Tyto kompozitní aplikace mohou být použity jako povlaky a filmy nátěrových hmot a pěn. Nanocelulóza se také využívá v potravinářství jako nízkokalorická náhrada za dnešní sacharidové přísady používané jako zahušřovadla, aromata a stabilizátory. Dále je nanocelulóza hojně využívána v lékařském, kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. Lyofilizované nanocelulózové aerogely se používají v hygienických vložkách, tamponech, plenách nebo na krytí ran, nanocelulózové fólie pak na screening biologických látek a nukleových kyselin kódujících biologické sloučeniny [21,22].

## 2.5 Lignin

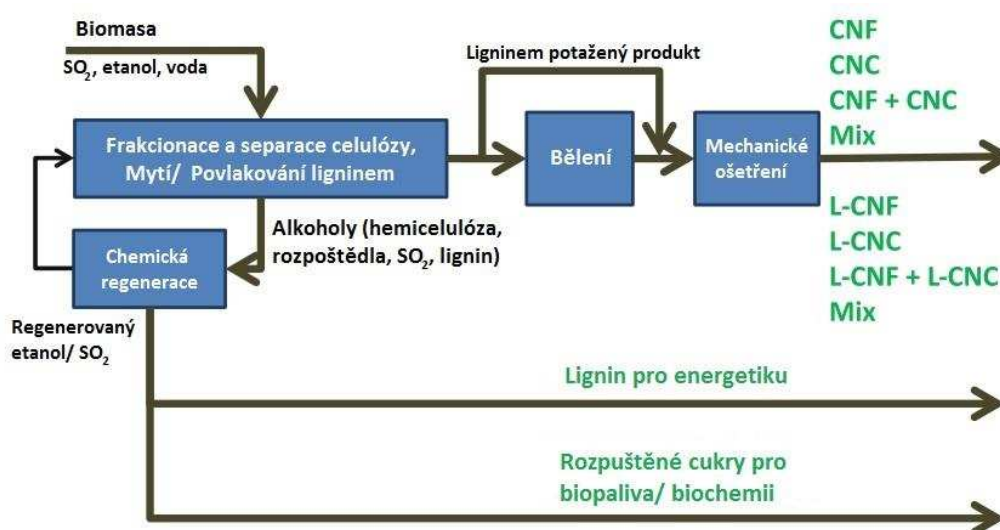
Lignin je vedle celulózy další důležitou složkou buněčných stěn rostlin, stavební složkou dřeva, která zabezpečuje dřevnatění jeho buněčných stěn. Dřevu dodává pevnost a jeho hlavním úkolem je spojování mezibuněčných vláken a zpevňování celulózových molekul [21]. Lignin je vysokomolekulární amorfnní látka, jejíž základní stavební jednotkou jsou deriváty fenylypropanu (fenylpropanoidy). Jsou to p-kumarylalkohol, koniferylalkohol a sinapylalkohol. Tyto základní jednotky jsou do prostorových struktur vázány etherovými vazbami. Jejich vzájemný poměr se u různých taxonomických skupin rostlin liší – např. u nahosemenných rostlin převažuje koniferylalkohol, u dvouděložných rostlin sinapylalkohol a koniferylalkohol a u trav se vyskytují všechny tři jednotky ligninu [23].

### 2.5.1 Syntéza ligninu

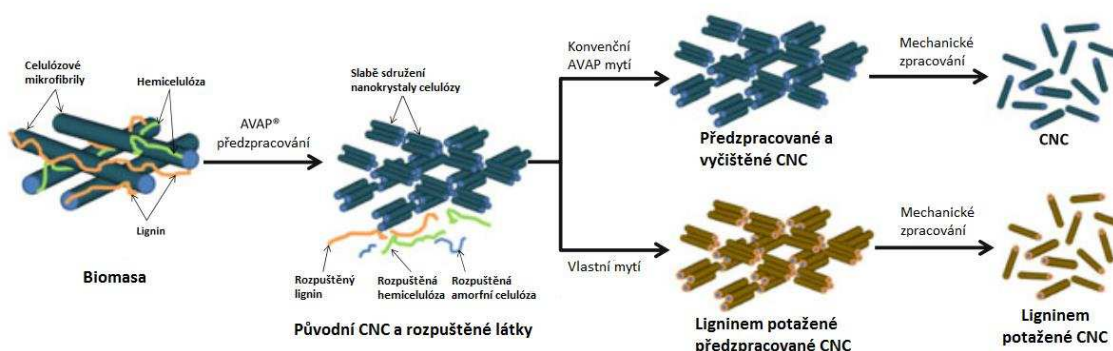
K syntéze ligninu dochází přímo v buněčné stěně. Základní stavební jednotky ligninu se tvoří v Golgiho aparátu buňky, odkud jsou přenášeny ven z protoplastu. Následně jsou aktivovány peroxidem vodíku a začnou tvořit vazby mezi sebou a ostatními složkami buněčné stěny. Lignin dodává pevnost buněčným stěnám rostlin, usnadňuje transport vody a zabraňuje degradaci polysacharidové stěny. Funguje tak proto i jako ochrana proti patogenům, hmyzu apod [23].

## 2.5.2 Povrchová modifikace CNC ligninem

Výše popsaný problém nehomogenní disperze a distribuce CNC v polymerní matici je v současné době podroben intenzivnímu výzkumu. S potencionálním řešením přišla firma American Process Inc. (API) (USA), která vyvinula hydrofobní povrchová úpravu ligninem při samotné extrakci CNC. Nízké náklady extrakce a "zelená" povrchová úprava jsou založeny na adsorpci rozpuštěného ligninu z biomasy během kroku předúpravy CNC pomocí regenerovaného oxidu siřičitého ( $\text{SO}_2$ ). Ligninový hydrofobní povlak je fyzikálně adsorbován na povrchu CNC a následně jsou výsledné L-CNC sprejově vysušovány rozprašováním [23]. Na obr. 7 a obr. 8 je znázorněn proces povrchové modifikace CNC ligninem.



Obr. 7: AVAP proces 1 [24]



Obr. 8: AVAP proces 2 [24]

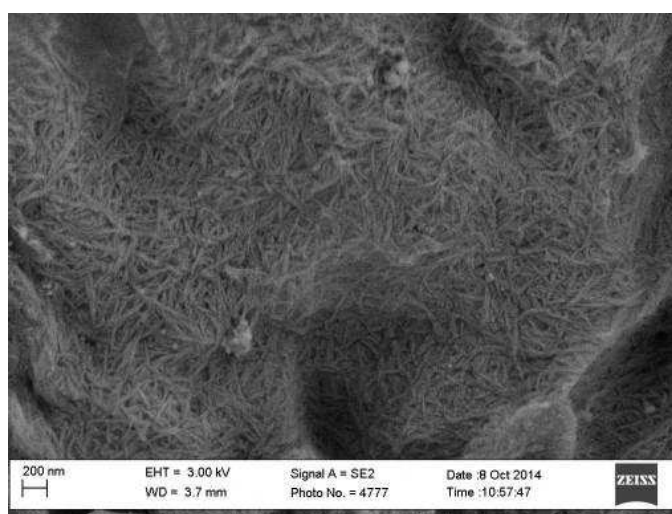
### 3. Experimentální část

Experimentální část bakalářské práce se zabývá charakteristikou materiálu zkoumaných vzorků, výrobou granulátu, výrobou zkušebních těles vstřikováním a vyhodnocením mechanických a fyzikálních vlastností. Jsou zkoumány vzorky čisté PLA a kompozitního materiálu s PLA maticí, která je vyztužena 1-3 hm. % CNC-L.

K přípravě kompozitu byl použit polymer – kyselina polymlečná obchodního označení Ingeo 3251D, která je vhodná pro vstřikování tenkostěnných součástí. Vlastnosti tohoto vzorku jsou uvedeny v tab. 4. Jako výztuž byly použity nanokrystaly celulózy povrchově upravené ligninem (obr. 7) od firmy American Process, označeny CAS 1671062-70-6, dodány jako hnědý prášek sprejově vysušený. Vlastnosti vzorku CNC-L jsou uvedeny v tab. 5 [25].

**Tab. 4:** Vlastnosti PLA s označením Ingeo 3251D

Vlastnosti Ingeo 3251D	
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	1,24
Teplota tání [°C]	155-170
Teplota zesklnění [°C]	55-60
Pevnost v tahu [MPa]	62
Relativní prodloužení [%]	3,5
Pevnost v ohybu [MPa]	108



**Obr. 9:** Krystaly nanocelulózy povrchově upravené ligninem [25]

**Tab. 5:** Vlastnosti krystalů nanocelulózy povrchově upravené ligninem [25]

<b>Vlastnosti CNC-L</b>	
<b>Vzhled</b>	Hnědý prášek
<b>Průměrná šířka [nm]</b>	4-5
<b>Průměrná délka[nm]</b>	50-500
<b>Krystalinita celulózy [%]</b>	93
<b>Hustota [g/cm<sup>3</sup>]</b>	1,5
<b>Teplota dekompozice [°C]</b>	348
<b>Obsah ligninu [%]</b>	3-6

### **3.1 Charakteristika a příprava kompozitů**

#### **3.1.1 Sušení**

Před každým zpracováním byly pelety PLA, CNC-L ve formě sprejově vysušeného prášku, PLA/CNC-L masterbatche a jednotlivě nanokompozitní PLA/CNC-L kompaundy sušeny v laboratorní sušárně Venticel. PLA, PLA/CNC-L masterbatche a PLA/CNC-L kompaundy byly sušeny po dobu 12 hod při teplotě 50°C. CNC-L byly sušeny při teplotě 80°C přes noc.

#### **3.1.2 Příprava masterbatche PLA/CNC-L**

Pro lepší dávkování a disperzi sprejově vysušeného CNC-L v malých koncentracích byl připraven koncentrovaný masterbatch PLA/CNC-L před samotnou studenou granulací. Pelety PLA byly rozpuštěny v chloroformu při pokojové teplotě a následně při stálém míchání bylo do roztoku dávkováno CNC-L tak, aby bylo dosaženo výsledné koncentrace 30 hmotnostních %. Suspenze byla míchána po dobu 1 hod na maximální výkon tak, aby bylo dosaženo vyšší disperze a distribuce CNC-L a zabránilo se aglomeraci. Nakonec byla nádoba přesunuta do ultrazvukové lázně umístěné v laboratorní digestoři a přes noc ponechána při výstupním výkonu 60% tak, aby chloroform měl čas vytékat. Výsledný masterbatch byl sušen v laboratorní sušárně po dobu 24 hod při teplotě 60 °C.



### 3.1.3 Granulace za studena

Pro přípravu granulátu byla zvolena metoda studené granulace ze strun. Tato metoda vykazuje vysokou výkonnost, kvalitu výsledného produktu a využívá zkušeností souvisejících s přípravou vlákných kompozitů na pracovišti katedry. Ke granulaci byla použita granulační linka ZAMAK EHP-2x130di (obr. 10). Linka je tvořena dvoušnekovým extrudérem se segmentovými šneky, které umožňují jejich proměnnou délku, plastikační komorou, granulační hlavou na struny, vodní lázní o teplotě chladicího média 15°C, vodícími válečky, ventilátorem a nožovým mlýnem s podavači na sekání struny. Při samotné granulaci byla PLA matrice vložena do násypky vytlačovacího stroje, odkud byl materiál dávkován do tavicí komory a plastifikován pomocí tlaku vyvolaného rotací šneku (180 ot/min) a účinku teplotního ohřevu (180°C÷190°C). Masterbatch PLA/CNC-L byl dávkován v daném poměru tak, aby bylo dosaženo 1%, 2% a 3% hmotnostní koncentrace L-CNC v PLA nanokompozitech. Vytlačovaná struna se po ochlazení sekala na požadovanou délku granulí (2 mm ÷3 mm). Tímto postupem byl získán nanokompozitní granulát.



Obr. 10: Granulační linka Zamak EHP 2x 130 di

### 3.2 Příprava zkušebních těles vstřikováním

Z připraveného materiálu v podobě granulátu byla vstříknuta víceúčelová zkušební tělesa typu A ve tvaru oboustranných lopatek dle předpisu normy ČSN EN ISO 3167. Před samotným vstřikováním bylo nutné granulát sušit 4 hodiny při 50°C. Zkušební tělesa byla vstřikována na vstřikovacím stroji Arburg 270S 400-100 (viz obr. 11) za technologických podmínek uvedených v tab. 6.



**Obr. 11:** vstřikovací stroj Arburg 270S 400-100

**Tab. 6:** Technologické parametry vstřikován

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota taveniny	180-190	°C
Teplota temperačního média formy	40	°C
Doba cyklu	60	s
Doba dotlaku	40	s
Velikost dotlaku	40	MPa
Velikost dávky	40	cm <sup>3</sup>
Bod přepnutí na dotlak	16	cm <sup>3</sup>
Vstřikovací rychlost	30	cm <sup>3</sup> /s
<b>Teplotní profil tavicí komory vstřikovacího stroje</b>		
Násypka	60	°C
4.zóna	175	°C
3.zóna	180	°C
2.zóna	185	°C
1.zóna	190	°C
Tryska	190	°C

Zkoumali a porovnávali jsme vlastnosti čtyř různých materiálů, viz tab. 7.

**Tab. 7:** Vzorky a jejich složení.

<b>Vzorek 1</b>	PLA	Kyselina polylaktidová 100 %
<b>Vzorek 2</b>	PLA+1 %CNC-L	Kyselina polylaktidová 99 % + 1 % Celulóзовé nanokrystaly modifikované ligninem
<b>Vzorek 3</b>	PLA+2 %CNC-L	Kyselina polylaktidová 98 % + 2 % Celulóзовé nanokrystaly modifikované ligninem
<b>Vzorek 4</b>	PLA+3 %CNC-L	Kyselina polylaktidová 97 % + 3 % Celulóзовé nanokrystaly modifikované ligninem

K vyhodnocení vlastností materiálů byly zvoleny metody uvedené v tab. 8.

**Tab. 8:** Přehled zvolených metod měření

Zkoumané vlastnosti	dle normy	počet vzorků	měření	podmínky zkoušky	jednotky		
<b>mechanické</b>	ISO 527	5	modul pružnosti v tahu	1 mm/min	MPa		
			napětí na mezi kluzu	50 mm/min	MPa		
			poměrné prodloužení na mezi kluzu	50 mm/min	%		
			napětí v tahu při přetržení	50 mm/min	MPa		
			poměrné prodloužení při přetržení	50 mm/min	%		
	ISO179-1	10	Vrubová houževnatost (Charpy)	23°C	kJ/m <sup>2</sup>		
	ISO 178	5	modul pružnosti v ohybu	2 mm/min	MPa		
<b>fyzikální</b>	ISO 868	10	pevnost v ohybu	2 mm/min	MPa		
			tvrdost (Shore D)	2x4mm	–		
<b>tepelné</b>	ISO 1183-1	5	hustota	23°C	kg/m <sup>3</sup>		
			ISO 11357	-	teploty tání	10 °C/min	°C
					teploty krystalizace	10 °C/min	°C
			Entalpie tání a krystalizace	10 °C/min	J/kg		

Výpočet středních hodnot ( $\bar{x}$ ) a směrodatných odchylek ( $s$ ) byl proveden dle rovnic 1 a 2:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1)$$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

kde je:

$\bar{x}$  ... střední hodnota výběru,

$x_i$  ... dílčí hodnota  $i$ -tého prvku výběru,

$n$  ... počet prvků výběru.

### 3.3 Zkouška ohybem

Tato metoda je používána ke zjišťování vlastností těles při namáhání ohybem, pro stanovení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších závislostí mezi napětím a deformací za definovaných podmínek. Podstatou zkoušky je zatěžování zkušební tělesa o rozměrech 80x10x4 mm volně podepřeného dvěma podpěrami vzdálenými 64 mm a přítlačným trnem uprostřed jejich rozpětí (třibodový ohyb) [26]. Těleso je zatěžováno do té doby, dokud zkušební těleso není zlomeno nebo dokud deformace nedosáhne maximální hodnoty 5 %. Zkušební tělesa byla zatěžována trnem o konstantní rychlosti 2 mm/min. Zkouška byla provedena na stroji Hounsfield H10KT, který je zobrazen na obr. 12. Výsledkem zkoušky je grafická závislost ohybového napětí na deformaci tělesa. Hodnota pevnosti v ohybu je odečtena z grafu jako nejvyšší hodnota napětí v ohybu před porušením vzorku. Hodnoty napětí se zapisují pro poměrné prodloužení 0,05 % a 0,25 %. Modul pružnosti v ohybu se následně vypočítá podle rovnice 3:

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100$$

(3)

Uvedené veličiny jsou

$\sigma_{f1}$  ... hodnota napětí při deformaci 0,05%

$\sigma_{f2}$  ... hodnota napětí při deformaci 0,25%

$\varepsilon_{f1}$  ... hodnota poměrného prodloužení při deformaci 0,05%

$\varepsilon_{f2}$  ... hodnota poměrného prodloužení při deformaci 0,25%



**Obr. 12:** Nástavec na měření ohybových vlastností na zařízení Hounsfield H10KT

Výsledné průměrné hodnoty pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou i se směrodatnými odchylkami uvedeny v tab. 9 a 10.

**Tab. 9:** Pevnost v ohybu všech vzorků

Pevnost v ohybu $\sigma_{fm}$ [MPa]		
Vzorek	x	s
PLA	80,9	$\pm 2,1$
PLA+1 %CNC-L	84,6	$\pm 0,2$
PLA+2 %CNC-L	84,6	$\pm 0,9$
PLA+3 %CNC-L	84,1	$\pm 0,9$

**Tab. 10:** Modul pružnosti v ohybu všech vzorků

Modul pružnosti v ohybu $E_f$ [MPa]		
Vzorek	x	s
PLA	3223,1	$\pm 48,7$
PLA+1 %CNC-L	3221,3	$\pm 17,9$
PLA+2 %CNC-L	3309,7	$\pm 86,6$
PLA+3 %CNC-L	3316,7	$\pm 93,6$

### 3.4 Zkouška tvrdosti (Shore D)

Tato metoda je používána ke zjišťování tvrdosti tvrdších plastů a ebonitu vtláčováním hrotu tvrdoměru. Hodnota tvrdosti je nepřímě úměrná hloubce vtláčení hrotu. Závisí na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech materiálu. Tato zkouška byla provedena tvrdoměrem Shore-D od firmy Instron (viz obr. 13).



**Obr. 13:** Tvrdoměr Shore D s příslušenstvím.

Měření bylo prováděno tak, že se zkušební vzorky umístily na tvrdou rovnou podložku a vzdálenost hrotu od kraje byla 9 mm, tak aby patky dosedaly rovně na plochu a měřicí místa byla od sebe vzdálena nejméně 6 mm. Zatížení je vyvozováno pomocí pružiny, která je kalibrována tak, aby na těleso působila silou 50 N. Tvrdost se odečítá na stupnici tvrdoměru za  $45 \pm 1$  sekund a výsledná hodnota je aritmetický průměr deseti naměřených hodnot [27]. Zprůměrované výsledky se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 11.

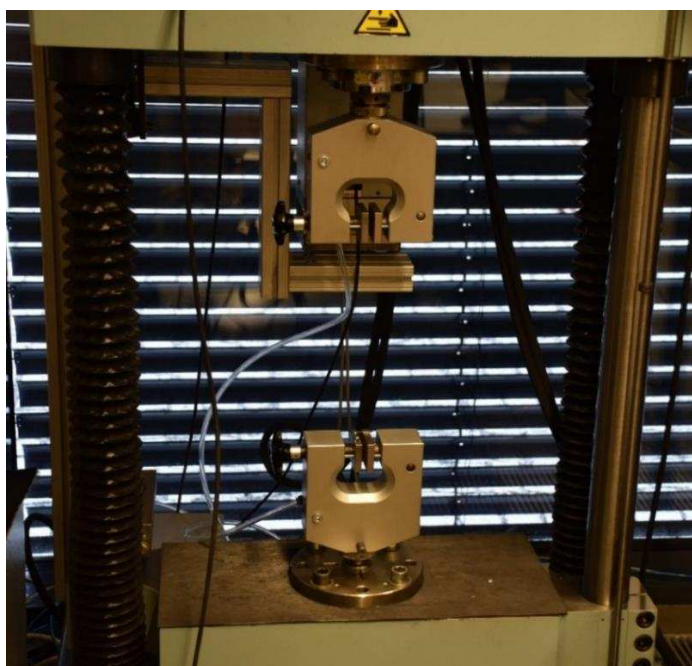
**Tab. 11:** Výsledky měření tvrdosti metodou Shore D

Tvrdost Shore D [-]		
Vzorek	x	s
PLA	75,3	$\pm 0,6$
PLA+1 %CNC-L	76,1	$\pm 0,5$
PLA+2 %CNC-L	74,9	$\pm 0,7$
PLA+3 %CNC-L	74,9	$\pm 0,4$

### 3.5 Stanovení tahových vlastností

#### 3.5.1 Stanovení meze pevnosti a poměrného prodloužení

Zkušební těleso typu A ve tvaru oboustranných lopatek bylo namáháno jednoosým tahovým zatížením do přetržení. Zkouška byla provedena na zařízení TiraTest2300 (viz. obrázek č. 14) a zkušební rychlost byla 5 mm/min a počáteční délka  $L_0 = 50$  mm dle normy ČSN EN ISO 527-2. Zkoušeno bylo vždy 10 vzorků každé šarže. Průměrné výsledky se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 12, 13 a 14.



Obr. 14: Zkušební zařízení TIRAtest 2300

Tab. 12: Výsledky tahové zkoušky.

Napětí na mezi kluzu $\sigma_m$ [MPa]		
Vzorek	x	s
PLA	71,5	$\pm 0,6$
PLA+1 %CNC-L	65,9	$\pm 0,8$
PLA+2 %CNC-L	64,1	$\pm 1,8$
PLA+3 %CNC-L	62,9	$\pm 0,9$



**Tab. 13:** Porovnání výsledků poměrného prodloužení na mezi kluzu pro jednotlivé vzorky

Poměrné prodloužení na mezi kluzu $\varepsilon_m$ [%]		
Vzorek	x	s
PLA	4,2	$\pm 0,3$
PLA+1 %CNC-L	4,1	$\pm 1,1$
PLA+2 %CNC-L	3,5	$\pm 1,2$
PLA+3 %CNC-L	3,1	$\pm 0,9$

**Tab. 14:** Porovnání výsledků poměrného prodloužení při přetržení pro jednotlivé vzorky

Poměrné prodloužení při přetržení $\varepsilon_b$ [%]		
Vzorek	x	s
PLA	4,9	$\pm 0,5$
PLA+1 %CNC-L	4,8	$\pm 1,9$
PLA+2 %CNC-L	3,8	$\pm 1,9$
PLA+3 %CNC-L	3,4	$\pm 0,9$

### 3.5.2 Stanovení modulu pružnosti v tahu

Zkušební těleso typu A ve tvaru oboustranných lopatek bylo namáháno jednoosým tahovým zatížením do přetržení. Zkouška byla provedena na zařízení TiraTest2300 (viz. obrázek č. 12) a zkušební rychlost byla 1 mm/min a počáteční délka  $L_0 = 50$  mm dle normy ČSN EN ISO 527-2. Zkoušeno bylo vždy 5 vzorků každé šarže. Hodnoty modulu pružnosti byly vypočteny z rovnice 4. Průměrné výsledky se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 15.

$$E_t = \frac{\sigma_{t2} - \sigma_{t1}}{\varepsilon_{t2} - \varepsilon_{t1}} \quad (4)$$

Uvedené veličiny jsou

$\sigma_{t1}$  ... hodnota napětí v tahu při deformaci 0,05%

$\sigma_{t2}$  ... hodnota napětí v tahu při deformaci 0,25%

$\varepsilon_{t1}$  ... hodnota poměrného prodloužení při deformaci 0,05%

$\varepsilon_{t2}$  ... hodnota poměrného prodloužení při deformaci 0,25%



**Tab. 15:** Porovnání výsledků modulu pružnosti pro jednotlivé vzorky s odchylkou.

Modul pružnosti v tahu $E_t$ [MPa]		
Vzorek	x	s
PLA	3880,0	±54,4
PLA+1 %CNC-L	3901,1	±77,3
PLA+2 %CNC-L	3952,7	±87,3
PLA+3 %CNC-L	3949,2	±92,7

### 3.6 Zkouška rázové houževnatosti (metoda Charpy)

Tato metoda je používána k určení rázového chování zkušebních těles za definovaných podmínek rázu a k posouzení křehkosti či houževnatosti zkušebních těles s danými podmínkami zkoušky viz norma ISO 179-1 [31]. Zkušební těleso je umístěno vodorovně na podpěrách vzdálených 64 mm a je přeraženo úderem rázového kyvadla, přičemž směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrami. Před měřením bylo zkušební zařízení Resil 5.5 (viz. obr. 15) zkalibrováno a provedena korekce nástroje na odpor vzduchu. Zkušební těleso bylo umístěno na podpory, kde Charpyho kladivo vzorek přerazilo. Energie, která byla třeba k přeražení tělesa, byla odečtena na displeji. Rázová houževnatost se stanovila výpočtem z rovnice 5. Zprůměrované výsledky rázové zkoušky jsou zaznamenány v tab. 16.

$$a_{cu} = \frac{E_c}{h * b} \quad (5)$$

Uvedené veličiny jsou

$E_c$	Energie spotřebovaná při přeražení zkušebního tělesa	[J]
h	tloušťka zkušebního tělesa	[mm]
b	šířka zkušebního tělesa	[mm]
$a_{cu}$	rázová houževnatost Charpy	[kJ/m <sup>2</sup> ]



**Obr. 15:** Zkušební zařízení Resil 5.5

**Tab. 16:** Výsledky rázové zkoušky všech vzorků se zavedenou chybou

Rázová houževnatost $a_{cu}$ [J/mm <sup>2</sup> ]		
Vzorek	x	s
PLA	16,6	±0,3
PLA+1 %CNC-L	19,3	±1,6
PLA+2 %CNC-L	17,9	±1,4
PLA+3 %CNC-L	15,8	±1,2

### 3.7 Stanovení hustoty nelehčených plastů

Hustota materiálu byla stanovena imerzní metodou v souladu s mezinárodní normou ČSN EN ISO 1183-1. Tato metoda je používána k měření hustoty granulí nebo malých hotových výrobků. [32] Podstatou imerzní metody je, že vzorek je dvakrát zvážen pomocí analytické váhy AND GF 300. Jednou na vzduchu a jednou v imerzní kapalině. Od každé šarže bylo zváženo 5 vzorků. Jako imerzní kapalinu jsme použili metylalkohol o hustotě 791 g/cm<sup>3</sup>. Průměrné výsledky měření jsou uvedeny v tab. 17. Hustota vzorku  $\rho_s$  je vypočtena z rovnice 6

$$\rho_s = \frac{m_{vz} \cdot \rho_{ik}}{m_{vz} - m_{vzi}}$$

(6)

$\rho_s$	hustota vzorku	$[\text{m}^3/\text{kg}]$
$m_{vz}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu	$[\text{kg}]$
$m_{vzi}$	zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině	$[\text{kg}]$
$\rho_{ik}$	hustota imerzní kapaliny	$[\text{m}^3/\text{kg}]$

**Tab. 17:** Výsledky měření hustoty pro všechny vzorky s vnesenou chybou

Hustota $\rho$ $[\text{g}/\text{cm}^3]$		
Vzorek	x	s
PLA	1,254	$\pm 0,001$
PLA+1 %CNC-L	1,254	$\pm 0,001$
PLA+2 %CNC-L	1,258	$\pm 0,001$
PLA+3 %CNC-L	1,257	$\pm 0,001$

### 3.8 Termická analýza

#### 3.8.1 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Pro stanovení přechodových teplot nanokompozitu (teplota zesklnění, tání a krystalizace) a vlivu heterogenního nukleačního aditiva na bázi CNC-L na krystalizaci PLA matrice byla použita diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Princip DSC spočívá v lineárním zahřívání nebo ochlazování vzorku, kdy měříme rozdíl rychlosti ohřevu/ochlazování mezi zkoumaným vzorkem a referenčním vzorkem (prázdou hliníkovou kapslí) dle nastaveného teplotního programu. Signál související s fázovou změnou ve vzorku je pak zapříčiněn momentální rozdílnou teplotou vzorku a referenčního materiálu, kterou se přístroj snaží okamžitě kompenzovat. Takto tedy může být vyhodnocena teplota tání, teplota skelného přechodu, různé druhy krystalizací, tepelná kapacita a teplota degradace. Pro měření byl použit přístroj Mettler Toledo DSC 1/700 (obr. 16).

Ze středu zkušebních těles (průřez: 10 x 4 mm) byly nejdříve odebrány vzorky, které se následně upravily na mikrotomu (obr.14). Odebrání zkušebních těles probíhalo vždy na stejném místě zkušební tělesa, aby byla zachována přesnost měření. Tyto vzorky byly následně zváženy tak, aby hmotnost jednotlivých vzorků byla v rozmezí  $10 \pm 1$  mg. Vzorky byly poté umístěny do hliníkové kapsle, vloženy do přístroje a následně ohřáty v prvním cyklu na 200 °C s izotermální výdrží na teplotě po dobu 5 min. Cílem tohoto kroku bylo odstarnit předešlou teplotní historii technologické přípravy jednotlivých vzorků (extruze, vystřikování). Vzorky byly poté ochlazeny na pokojovou teplotu a následně probíhal druhý

cyklus ohřívání ( $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), při kterém se zjišťovaly následující parametry: teplota zesklennění ( $T_g$ ), změna měrné tepelné kapacity v oblasti skelného přechodu ( $\Delta C_p$ ), teplota primární ( $T_{CC1}$ ) a sekundární ( $T_{CC2}$ ) studené krystalizace a jí odpovídající entalpie ( $\Delta H_{CC1}$ ,  $\Delta H_{CC2}$ ), teplota tání ( $T_f$ ) a entalpie tání ( $\Delta H_f$ ), dále pak teplota primární krystalizace z taveniny ( $T_c$ ) a jí odpovídající entalpie ( $\Delta H_c$ ). Měření zkušebních vzorků bylo provedeno v inertní atmosféře dusíku (průtok  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) zabraňující oxidaci vzorků. Inertní atmosféra zajišťuje také odvod produktů vznikajících při zahřívání vzorku a zvyšuje se tak kvalita měření. Teplo, vyjádřené jako množství elektrické energie potřebné k ohřevu vzorků, bylo vyhodnocováno v závislosti na teplotě v podobě DSC křivek a zaznamenáno pomocí softwaru STARe dodávaného firmou Mettler Toledo. Naměřené hodnoty jsou zobrazeny v tab. 18.



**Obr. 16:** Mettler Toledo DSC 1/700

Výpočet stupně krystalinity  $\chi_c$  (%) jednotlivých vzorků byl proveden dle rovnice 7 na základě hodnoty entalpie 100 % krystalického PLA [29]:

$$\chi_c (\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0 \cdot W_m} \times 100 \quad (7)$$

kde  $\Delta H_f$  je entalpie tání a  $\Delta H_{cc}$  jsou hodnoty entalpií studené krystalizace (jak primární, tak sekundární). Hodnota entalpie tání 100% krystalického PLA je označena  $\Delta H_f^0$

( $\Delta H_f^0 = 93 \text{ J g}^{-1}$ ) byla převzata z literatury [30]. Hodnota  $W_m$  poté udává hmotnostní podíl PLA matrice v nanokompozitu.



Obr. 17: Mikrotom LEICA RM2255

Tab. 18: Naměřené teploty tání a krystalizace

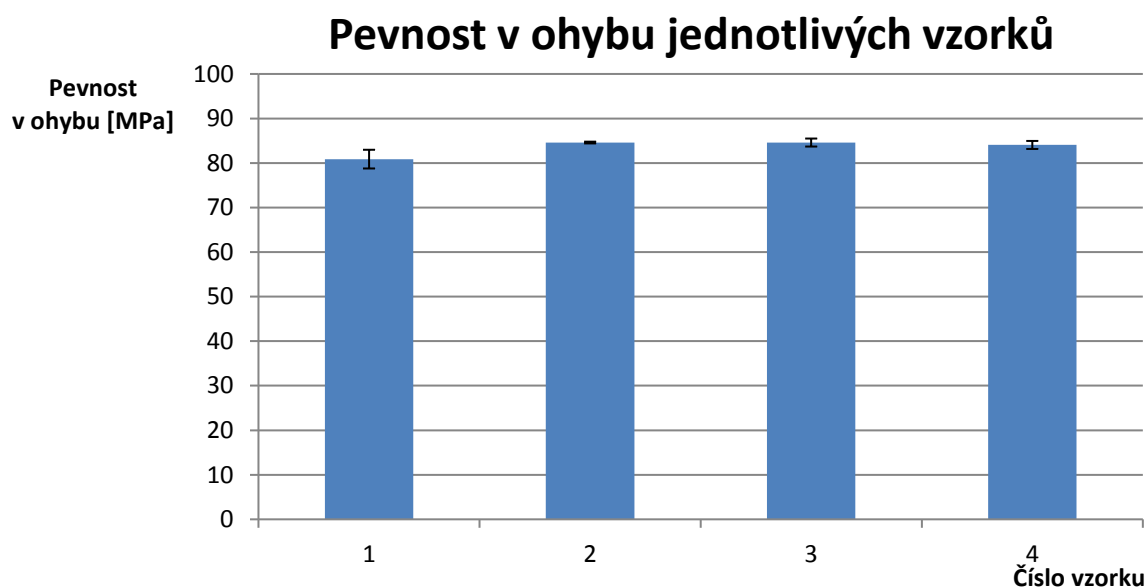
	$\Delta C_p$ [J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> ]	$T_f$ [°C]	$\Delta H_f$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{CC1}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_{CC2}$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\Delta H_c$ [J·g <sup>-1</sup> ]	$\chi_c$ (%)
PLA	0.49	170.1	37.9	31.8	0.9	0.3	5.6
PLA/1-L-CNC	0.47	170.6	38.9	29.0	2.1	0.8	8.5
PLA/2-L-CNC	0.45	169.8	41.0	28.7	3.0	1.6	10.3
PLA/3-L-CNC	0.43	169.8	39.7	26.9	3.1	1.9	10.7

## 4. Vyhodnocení výsledků a jejich diskuze

### 4.1 Vyhodnocení ohybových vlastností

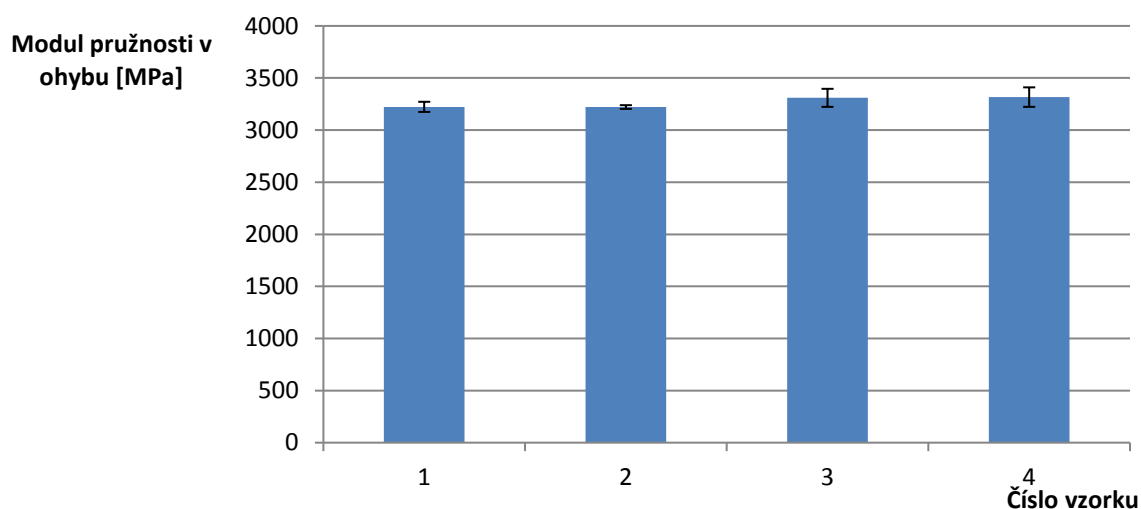
Při zkoušce ohybových vlastností, která byla provedena dle normy ISO 178 a jejíž výsledné průměrné hodnoty jsou uvedeny v tab. 9, 10 a grafické srovnání pevnosti v ohybu jednotlivých vzorků je zobrazeno na obr. 18, bylo zjištěno, že pevnost v ohybu se u vzorků s výztuží CNC-L zvýšila o ~4,5 %. U vzorku obsahujícího 1 hm.% CNC-L je toto zvýšení nejprokazatelnější díky nejvyšší naměřené hodnotě a nejmenší směrodatné odchylce ( $84,6 \pm 0,2$  MPa). Nejnižších hodnot bylo naměřeno pro vzorek čistého PLA ( $80,9 \pm 2,1$  MPa).

Modul pružnosti čistého PLA ( $3223,1 \pm 48,7$  MPa) a PLA+1 %CNC-L ( $3221,3 \pm 17,9$  MPa) byl naměřen téměř stejný, ale se zvyšujícím se procentem CNC-L hodnoty modulu pružnosti v ohybu narostly o ~2,5 % na nejvyšší hodnotu ( $3316,7 \pm 93,6$  MPa) pro PLA+3 % CNC-L. Toto zvýšení není bohužel jistě prokazatelné, pokud je zohledněna směrodatná odchylka měření. Výsledky se přidáním CNC-L markantně nemění. Grafické srovnání modulu pružnosti v ohybu jednotlivých vzorků je na obr. 19.



**Obr. 18:** Grafické srovnání pevnosti v ohybu jednotlivých vzorků

## Modul pružnosti v ohybu jednotlivých vzorků

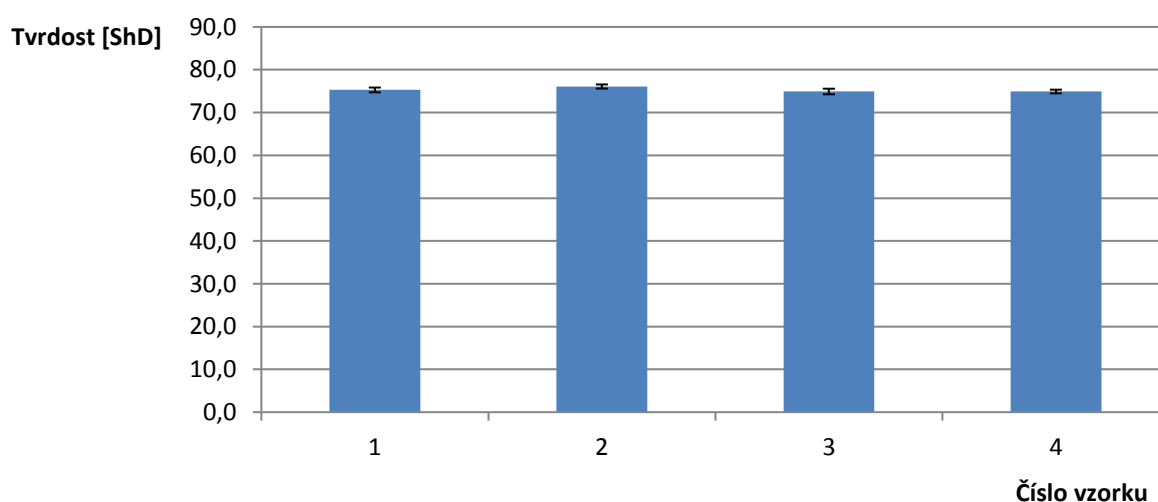


Obr. 19: Grafické srovnání modulu pružnosti v ohybu jednotlivých vzorků

## 4.2 Vyhodnocení tvrdosti Shore D

Hodnoty tvrdosti Shore typu D, které byly změřeny v souladu s normou ČSN ISO 868, jsou zaznamenány v tab. 11. Jednotlivé vzorky se od sebe neliší více než o 0,6 %. Je tedy zřejmé, že při zohlednění směrodatné odchylky hodnoty tvrdosti zůstávají stejné jako samotné PLA. Nejnížší hodnoty byly naměřeny u PLA+2 %CNC-L ( $74,9 \pm 0,7$ ) a PLA+3 % CNC-L ( $74,9 \pm 0,4$ ). Nejvyšší hodnota byla naměřena pro PLA+1 % CNC-L ( $76,1 \pm 0,5$ ) Grafické srovnání tvrdosti jednotlivých vzorků je zobrazeno na obr. 20.

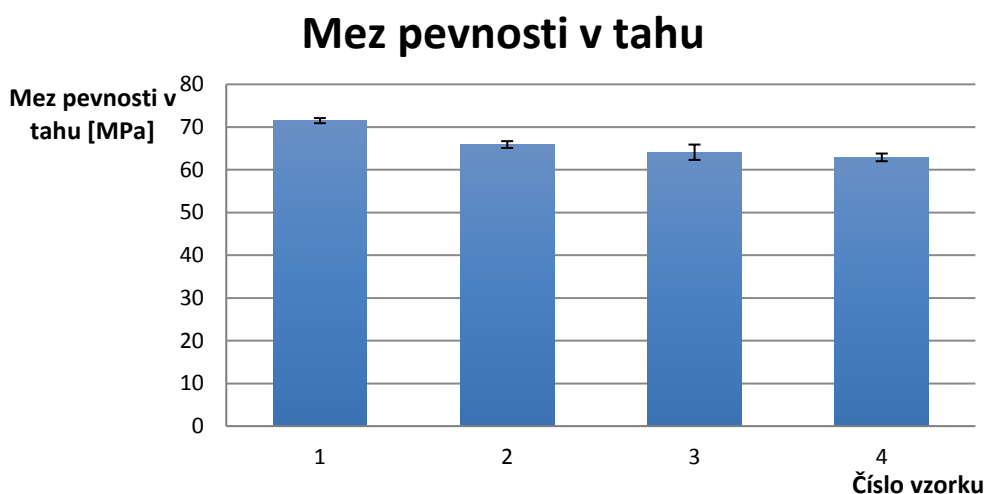
## Tvrdość jednotlivých vzorků



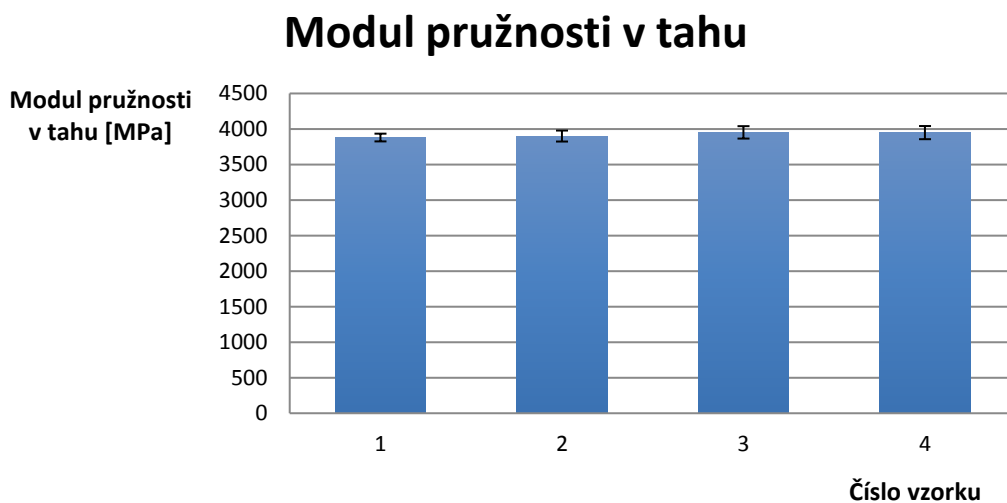
Obr. 20: Grafické srovnání tvrdosti jednotlivých vzorků

### 4.3 Vyhodnocení tahových vlastností

Tahové vlastnosti byly změřeny v souladu s mezinárodními standardy ČSN EN ISO 527-2. Výsledné hodnoty měření jsou zaznamenány v tab. 12, 13, 14 a 15. Pevnost v tahu je lineárně klesající s vyšším procentem CNC-L, což je patrné z obr. 21. Pokles činí ~12 %. Nejvyšší pevnost v tahu byla naměřena u čistého PLA ( $71,5 \pm 0,6$ ) MPa a nejnižší hodnota naměřena u PLA+3% CNC-L ( $62,9 \pm 0,9$ ) MPa. Modul pružnosti v tahu je lineárně rostoucí s přibývajícím procentem CNC-L o celkový nárůst 2,5 %, což je zřejmé z obr. 22. Nejnižší hodnota je pro čisté PLA ( $3880 \pm 54,4$ ) MPa a nejvyšší hodnota ( $3949,2 \pm 92,7$ ) MPa pro PLA + 3% CNC-L. Poměrné prodloužení při přetržení bylo přidavkem výztuže redukováno z hodnoty ( $4,9 \pm 0,5$ ) % pro čisté PLA na hodnotu ( $3,4 \pm 0,9$ ) % pro PLA+3% CNC-L. Je to patrné na obr. 23.



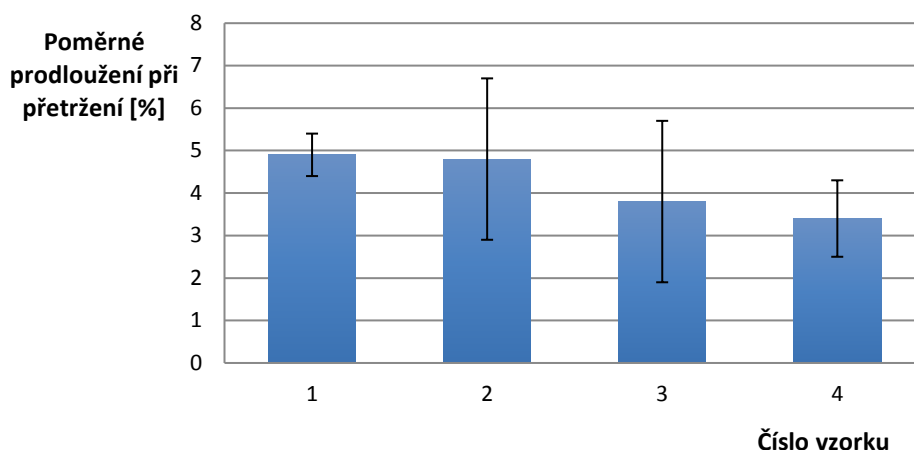
Obr. 21: Porovnání meze pevnosti v tahu



Obr. 22: Grafické srovnání modulu pružnosti v tahu jednotlivých vzorků



## Poměrné prodloužení při přetržení



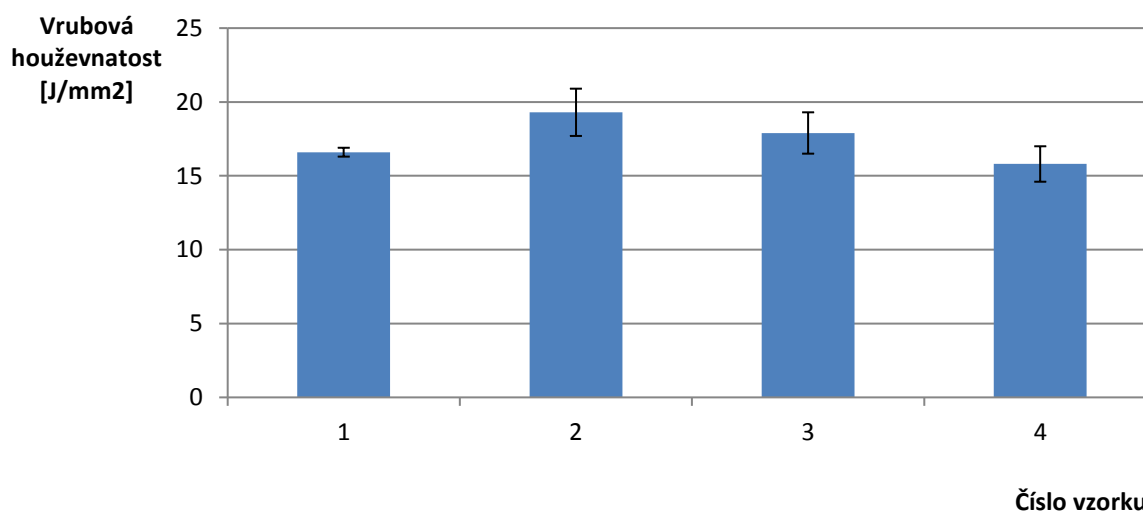
Obr. 23: Porovnání poměrných prodloužení při přetržení vzorků

V případě poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti), dochází k postupnému snižování tažnosti až o 26 %.

### 4.4 Vyhodnocení rázové houževnatosti vzorků

Výsledky zkoušky vrubové houževnatosti, která byla provedena v souladu s normou ISO 179-1, se zlepšily pro vzorky 2 a 3. Grafické srovnání výsledku rázové zkoušky Charpy jednotlivých vzorků je zobrazeno na obr. 24.

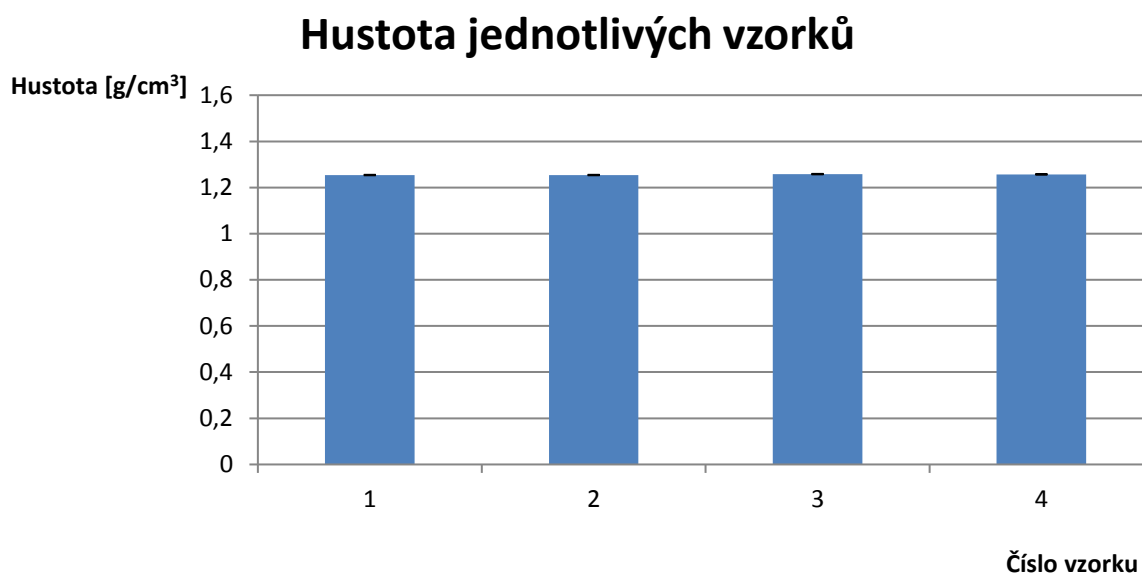
## Rázová houževnatost



Obr. 24: Grafické srovnání rázové houževnatosti jednotlivých vzorků

## 4.5 Vyhodnocení hustoty vzorků

Výsledky měření hustoty, které bylo provedeno v souladu s normou ISO 1183-1, vykazují nárůst hustoty a hmotnosti potenciálního výrobku o 0,3 %. Tento nárůst je velmi malý a v technické praxi při navrhování výrobku naprosto nepodstatný, viz. obr. 25.



**Obr. 25:** Grafické srovnání modulu pružnosti v tahu jednotlivých vzorků s chybovými úsečkami

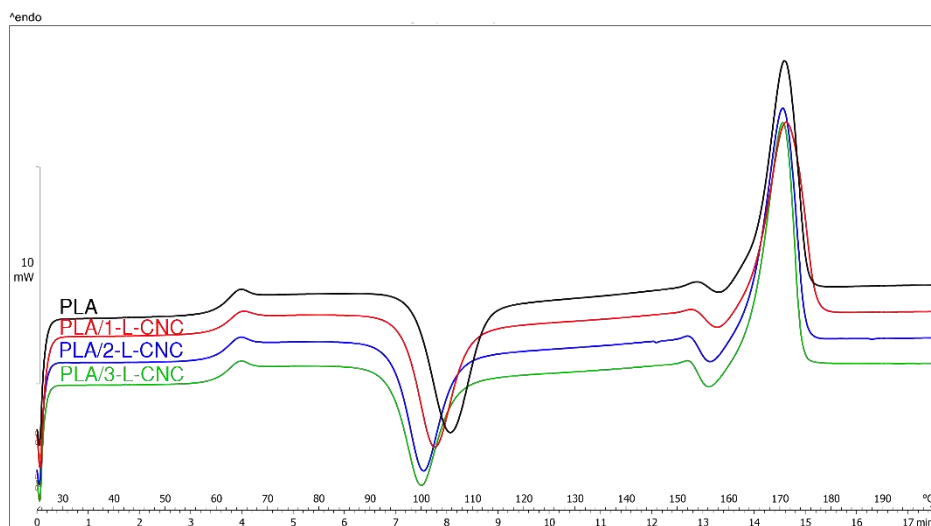
## 4.6 Vyhodnocení DSC analýzy

Hodnocení krystalizace PLA kompozitních výstřiků odráží podmínky vstřikovacího procesu a vychází z hodnot v tab. 3.3. Průběh DSC křivek je graficky zobrazen na obr. 26 (sekundárního ohřevu) a obr. 27 (chlazení). Teplota skelného přechodu je odrazem amorfní části struktury polymeru a její střední hodnota, se v daných nanokompozitech pohybovala mezi teplotami (62 ÷ 64) °C. Důležitá je však hodnota změny měrné tepelné kapacity ( $\Delta c_p$ ), u které dle předpokladu hodnota klesala s rostoucím stupněm krystalinity materiálu.

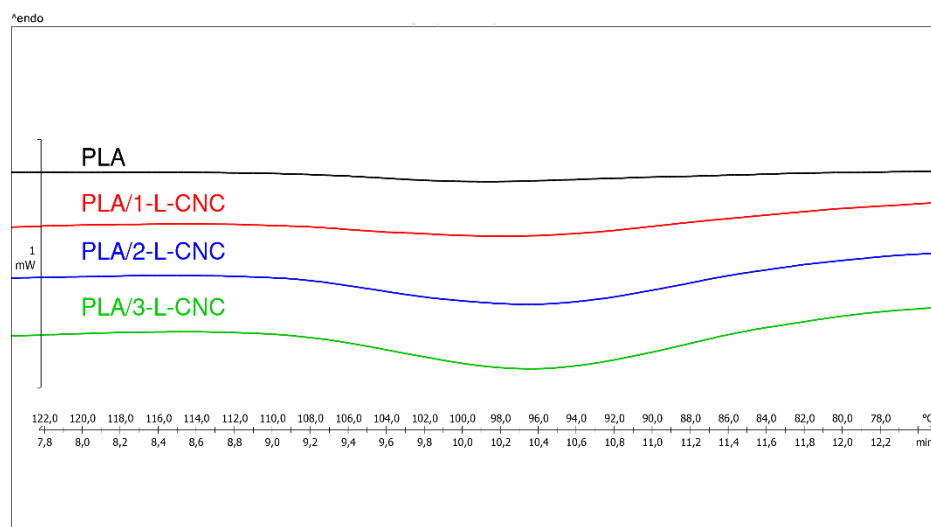
Ve všech případech se vyskytla sekundární krystalizace, z čehož lze předpokládat, že primární krystalizace se při zpracovatelských podmínkách nemohla dostatečně rozvinout a následkem toho došlo ke vzniku sekundárních krystalizací. Oblast s výskytem prvních sekundárních krystalizací se nachází v úseku mezi teplotami (90 ÷ 120) °C a oblast výskytu druhých sekundárních krystalizací se nachází mezi teplotami (150 ÷ 160) °C, což je pod dolní hranicí tání nanokompozitů.

Z průběhů křivek a výpočtu stupně krystalinity lze usuzovat, že přídavek CNC-L měl vliv na nukleační hustotu a vyšší rychlost krystalizace PLA. CNC-L tak působí jako

heterogenní nukleační aditiva. S přidavkem CNC-L v PLA matrici došlo ke zvýšení entalpie krystalizace z taveniny a snížení entalpií studené krystalizace. Stupeň krystalinity ( $\chi_c$ ) vzrostl z 5,6% (čistě PLA) na 8,5% (PLA / 1-L-CNC), 10,3% (PLA / 2-L-CNC) a 10,7 % (PLA/3-L-CNC).



**Obr. 26:** Průběh naměřených DSC křivek při sekundárním ohřevu (teplota zeselnění, primární a sekundární studená krystalizace, teplota tání)



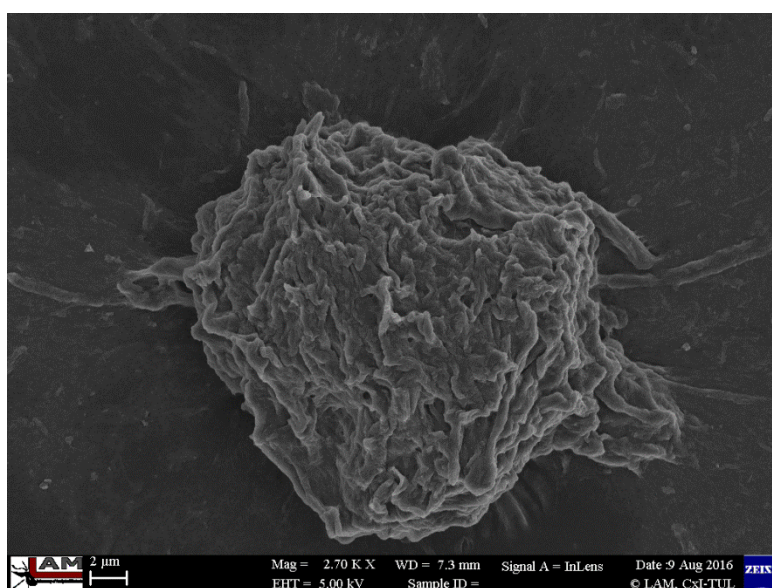
**Obr. 27:** Průběh naměřených DSC křivek při ochlazování (primární krystalizace z taveniny)

## 5. Morfologie

Navzdory unikátním mechanickým vlastnostem CNC i jejich hydrofobní úpravě nedošlo k nárůstu mechanických vlastností výsledných nanokompozitů. Z tohoto důvodu byly výsledné PLA/CNC-L nanokompozity i čisté PLA podrobeny morfologické analýze na rastrovacím elektronovém mikroskopu Carl Zeiss ULTRA Plus. Nejdříve byly zkoumány samotné CNC-L, které byly dodány v práškové formě (obr. 28). CNC-L prášek je získáván sprejovým vysoušením z roztoku, při kterém dochází k aglomeraci individuálních CNC-L do shluků (obr. 29).

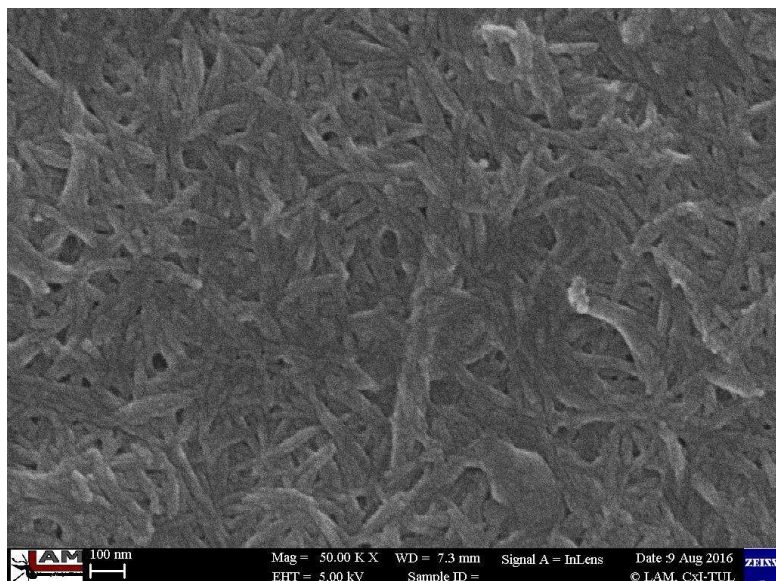


**Obr. 28:** Sprejově vysušené L-CNC



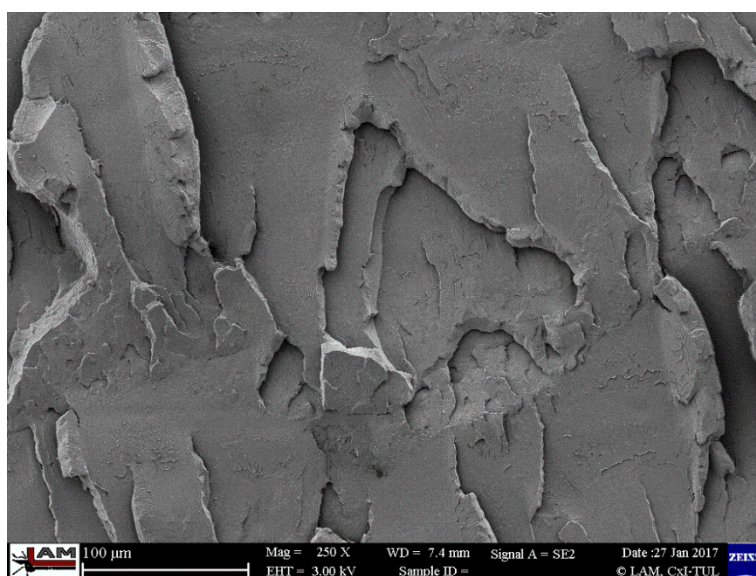
**Obr. 29:** SEM snímek sprejově vysušených shluků individuálních L-CNC

Detailní snímek povrchu shluku s individuálními CNC-L je zobrazen na obr. 30.



**Obr. 30:** SEM snímek individuálních L-CNC na povrchu shluku

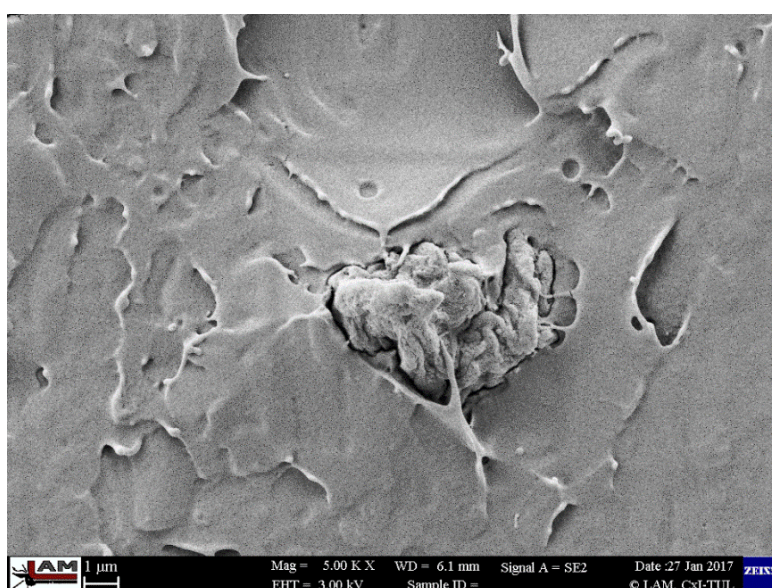
Dále byly zkoumány lomové plochy nanokompozitů i čistého PLA. Vzorky jednotlivých materiálů byly na 10 min. vloženy do nádoby s tekutým dusíkem a následně byly přeráženy na zkušební zařízení Resil 5.5 metodou Charpy. Lomová plocha čistého PLA je zobrazena na obr. 31. Z obrázku je zřejmé, že čisté PLA vykazuje typický lomový povrch amorfního polymeru.



**Obr. 3128:** Snímek lomové plochy PLA



Z obr. 32 pak je patrná lomová plocha nanokompozitu PLA/2-L-CNC, kde lze jasně identifikovat shluk CNC-L. Desítky shluků sprejově vysušených a neindividualizovaných CNC-L byly identifikovány na každé lomové ploše jednotlivého nanokompozitu. Důvodem nedostatečné disperze a distribuce CNC-L je pravděpodobně způsobena nedostatečným smykovým namáháním, který by individualizovalo jednotlivé CNC-L ve viskózním tavenině polymeru při přípravě kompaundů na dvoušnekovém extrudéru. Neindividualizované CNC-L shluky v PLA matrici vedly ke koncentraci napětí, které mělo za následek vznik trhliny a došlo tak předčasnému porušení materiálu. Neuplatnila se tak tuhost a aspektivní poměr jednotlivých CNC-L.



**Obr. 32:** SEM snímek lomu PLA/2-L-CNC nanokompozitu

## 6. Závěr

Přírodní materiály, které byly skrz evoluční vývoj a přirozený výběr utvářeny v průběhu milionů let k dokonalosti a požadované funkčnosti, jsou pro člověka nevyčerpatelným zdrojem inspirací. Člověk teprve nedávno přišel na to co příroda zjistila už před miliony let, pokud necháme narůst vláknité materiály pod určitý kritický rozměr, vznikají materiály s unikátními charakteristikami a mechanickými vlastnostmi. Jedním z těchto materiálů jsou nanokrystaly celulózy, který příroda syntetizuje a využívá pro zesílení všech podpůrných struktur stromů, rostlin a řas. Potenciál tohoto materiálu je obrovský a otevírá pomyslné dveře nové generaci "zelených" nanokompozitů.

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit využitelnost celulóзовých nanokrystalů s hydrofobní ligninovou povrchovou úpravou jako potencionální „zelené“ výztuže při zpracování nano-bio-kompozitu na bázi PLA matrice. Bio-nano-kompozity s nanokrystaly celulózy povrchově modifikovaných ligninem (CNC-L) byly plněny v rozmezí 1 až 3 hm. % z předem připraveného masterbatche. Kompaundy byly připraveny pomocí dvoušnekového extrudéru a multifunkční zkušební tělesa výsledných nanokompozitů byla připravena vstřikováním. Měřeny byly fyzikální, mechanické a termické vlastnosti. Morfologie a disperze CNC-L v matrici byla zkoumána pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (SEM).

Ohybové vlastnosti PLA, pevnost v ohybu a modul pružnosti v ohybu, se se zvyšujícím procentem CNC-L mírně zlepšovaly. Pevnost v ohybu narostla o 4,4 % a modul pružnosti v ohybu byl zvýšen o 2,8 %. Je-li uvážena směrodatná odchylka výsledků, tak je nárůst hodnot ohybových vlastností téměř zanedbatelný. Naměřena tvrdost vzorků se lišila dle předpokladů zanedbatelně. Z měření tahových vlastností vzorků je patrný pokles pevnosti v tahu o 12 % při zvyšování hm. % CNC-L ve vzorcích. Modul pružnosti vzrostl o 2 %. Celková tažnost vzorků s rostoucím hm. % CNC-L klesla až o 30 %. Rázová houževnatost se oproti čistému PLA nepatrně zvýšila u vzorků s 1 a 2 hm. % CNC-L. Nejvyšší nárůst rázové houževnatosti (14 %) byl naměřen pro PLA/1-L-CNC nanokompozity. Se zvyšujícím se přidavkem CNC-L však rázová houževnatost klesala.

Z DSC analýzy vyplývá, že i přes nedostatečnou disperzi a distribuci CNC-L shluky působí jako heterogenní nukleační aditiva a zvyšují rychlost krystalizace PLA matrice. Ze snímků lomových ploch pak vyplývá, že příprava nanokompozitů extruzí byla nedostatečná a nedošlo k požadované disperzi a distribuci CNC-L v matrici. Díky tomu se nedokázaly uplatnit unikátní vlastnosti CNC-L v PLA matrici.

K dosažení lepších mechanických vlastností je potřeba využít jiné technologie, nebo jiných parametrů postupu výroby tohoto materiálu. Navzdory tomu, že nedošlo k výraznému zlepšení vlastností výsledných nanokompozitů lze předpokládat, že tato práce bude sloužit jako potencionální odrazový můstek pro další výzkum těchto progresivních "zelených" materiálů. Cesta k udržitelnému rozvoji lidské společnosti je dlouhá a teprve čas ukáže, zda si nanokrystaly celulózy díky svému přírodnímu původu, obnovitelnosti, netoxičtější, biodegradovatelnosti, bioresorbovatelnosti a unikátním mechanickým vlastnostem zaslouží své místo.



## Použitá literatura

- [1] STEIDL, J.: Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství. MM průmyslové spektrum, č. 1,2,2005, ISSN 1212-2572
- [2] JANOVEC, J., CEJP, J., STEIDL, J.: Perspektivní materiály. 3. vyd. Praha: ČVUT, 2008
- [3] Duté skleněné mikrokuličky v plastech [online]. 2006, 2006 [cit. 2016-07-06]. Dostupné z: <http://www.technickytydenik.cz>
- [4] KOŘÍNEK, Zdeněk. "Vlákna." KOŘÍNEK, Zdeněk. Vlákna [online] (2010). Dostupné z: <http://mujweb.cz/zkorinek/vlakna.pdf>
- [5] EHRENSTEIN, Gottfried W.: Polymerní kompozitní materiály. V ČR 1. vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [6] Kořínek, Z.: Učební materiály [www.volny.cz/zkorinek/], Praha, ČVUT FS.
- [7] Ptáček, L.: Nauka o materiálu II., Brno, Akademické nakladatelství CERM, 1999.
- [8] Natural fibers, biopolymers, and biocomposites [online]. Editor Amar K Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T Drzal. Boca Raton: Taylor, 2005, 875 s. [cit. 2012-05-21]. ISBN 978-0849317415.
- [9] JANČÁŘ, J.: Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů. 1. vyd. Brno: VUT,2003,194s.ISBN80214-2443-5.
- [10] BĚHÁLEK, Luboš. Polymery: Podpora přírodovědného a technického vzdělávání v Pardubickém kraji. 2015. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Impresum.html>
- [11] AVEROUS, L. Biodegradable polymers (Biopolymers) [online]. 2007 [cit. 2012-12-03]. Dostupné z: <http://www.biodeg.net/biopolymer.html>
- [12] Murray, R., K.; Granner, D., K.; Mayes, P., A.; Rodwell, V., W.: Harperova biochemie. Nakladatelství a vydavatelství H & H, Jinočany, 1998. ISBN 80-85787-38-5
- [13] KEJZLAR, Pavel; Biodegradovatelné polymery [online prezentace]. [cit. 2015-05-01] [www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt.../Biodegradovatelné%20polymery%202015-5.ppt](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt.../Biodegradovateln%C3%A9%20polymery%202015-5.ppt)
- [14] KROISOVÁ, D.: Biodegradovatelné polymery-úvod do problematiky. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [15] Petruš, J. "Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer." ChemPoint: Vědci pro průmysl a praxi [online] (2011). Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlecna-nejen-jako-biodegradabilni-polymer>

- [16] SVOBODA, Jiří, et al. Organická chemie I. 1. vyd. Praha: VSCHT Praha, 2005. Dostupný z [www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-561-7/pages-img/065.html>](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-561-7/pages-img/065.html). ISBN 80-7080-561-7. s. 65-66.
- [17] Vida, Mikuláš. Studium využití esterů kyseliny mléčné pro přípravu laktidu a PLA. 2014 Dostupné z : [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=82923](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=82923)
- [18] Ahmed, Jasim, and Sunil K. Varshney. "Polylactides—chemistry, properties and green packaging technology: a review." International journal of food properties 14.1 (2011): 37-58.
- [19] Nampoothiri, K. Madhavan, Nimisha Rajendran Nair, and Rojan Pappy John. "An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research." Bioresource technology 101.22 (2010): 8493-8501.
- [20] Šmotek, Jiří. "Biodegradovatelné nanokompozitní materiály." (2013).
- [21] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, Y. Liu, G. C. Yang, and H. M. Zeng, The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites, Compos. Sci. Technol., vol. 61, no. 10, (2001), 1437–1447.
- [22] S. Kalia, B. Kaith, and I. Kaur, Cellulose fibers: bio-and nano-polymer composites: green chemistry and technology. Springer,(2011).
- [23] Rong, Min Zhi, et al. "The effect of fiber treatment on the mechanical properties of unidirectional sisal-reinforced epoxy composites." Composites Science and technology 61.10 (2001): 1437-1447."
- [24] Madsen, Lynnette D., and Erik B. Svedberg, eds. Materials Research for Manufacturing: An Industrial Perspective of Turning Materials Into New Products. Vol. 224. Springer, 2016.
- [25] Materiálové listy. Dostupné z <http://www.americanprocess.com>
- [26] ČSN EN ISO 178 (640607). Plasty - Stanovení ohybových vlastností. Praha: CNI Praha, 2011
- [27] ČSN EN ISO 868 (640624). Plasty a ebonit - Stanovení tvrdosti vtlačováním hrotu tvrdoměru (tvrdost Shore). Praha: CNI Praha, 2003.
- [28] ČSN EN ISO 527-1,2 (640604). Plasty - Stanovení tahových vlastností. Praha: CNI Praha, 2012
- [29] A. K. Mohanty, M. Misra, and L. T. Drzal, Natural fibers, biopolymers, and biocomposites. CRC Press, 2005.

[30] E. Lizundia, J. L. Vilas, and L. M. León, Crystallization, structural relaxation and thermal degradation in Poly(1-lactide)/cellulose nanocrystal renewable nanocomposites, *Carbohydr. Polym.*, vol. 123, (2015), 256–265.

[31] ČSN EN ISO 179-1 (640612). Plasty - Stanovení rázové houževnatosti metodou Charpy - Část 1: Neinstrumentovaná rázová zkouška. Praha: CNI Praha, 2010

[32] ČSN EN ISO 1183 - 1 (640111) Plasty - *Metody stanovení hustoty nelehčených plastů - Část 1: Imerzní metoda, metoda s kapalinovým pyknometrem a titrační metoda.* Praha: CNI Praha, 2008