



Diplomová práce

Abrazivní opotřebení PLA biokompozitů s odpadním přírodním plnivem

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Autor práce:

Bc. Roman Baše

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Liberec 2023



Zadání diplomové práce

Abrazivní opotřebení PLA biokompozitů s odpadním přírodním plnivem

Jméno a příjmení:

Bc. Roman Baše

Osobní číslo:

S21000254

Studijní program:

N0722A270001 Technologie plastů a kompozitů

Zadávající katedra:

Katedra strojírenské technologie

Akademický rok:

2022/2023

Zásady pro vypracování:

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

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

Seznam odborné literatury:

- [1] 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] SUCHÁNEK, Jan, KUKLÍK, Vladimír a Eva ZDRAVECKÁ. *Abrazivní opotřebení materiálů*. Praha: ČVUT v Praze, 2007, 162 s. ISBN 9788001036594.
- [5] JAGADISH a Sumit BHOWMIK. *Manufacturing and processing of natural filler based polymer composites*. Cham: Springer, 2021. ISBN 978-3-030-65361-3.
- [6] SYDOW, Zuzanna, Mateusz SYDOW, Łukasz WOJCIECHOWSKI a Krzysztof BIEŃCZAK. Tribological Performance of Composites Reinforced with the Agricultural, Industrial and Post-Consumer Wastes: A Review. *Materials*. Basel: MDPI, 2021, **14**(8), 1863. ISSN 1996-1944.
- [7] DI LORENZO, Maria Laura a René ANDROSCH, eds. *Synthesis, structure and properties of poly(lactic acid)*. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-64229-1.

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

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

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

L.S.

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

Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

Abrazivní opotřebení PLA biokompozitů s odpadním přírodním plnivem

Abrasive wear of PLA biocomposites with waste natural filler

Anotace

Diplomová práce se zabývá studiem abrazivního opotřebení PLLA biokompozitů s přírodními odpadními plnivými ve formě mletých rýžových slupek a mleté, resp. nemleté kávové sedliny. Abrazivní opotřebení je hodnoceno v závislosti na různém množství odpadního plniva v PLLA matrici před a po klimatickém stárnutí. K vytvoření opotřebení je použito zařízení Taber abraser a výsledky jsou hodnoceny metodou úbytku hmotnosti, objemu a profilometrickým měřením průměrné hloubky opotřebování. Výsledky jsou přepočteny na 1000 cyklů, což umožňuje porovnání výsledků s různým počtem cyklů u jiných prací.

Klíčová slova: abrazivní opotřebení, Taber abraser, PLA, biopolymer, biokompozit, odpadní přírodní plniva, kávová sedlina, rýžové slupky

Anotation

The thesis deals with the study of abrasive wear of PLLA biocomposites with natural waste fillers in the form of ground rice husk and ground or unground coffee grounds. The abrasive wear is evaluated as a function of different amounts of waste filler in the PLLA matrix before and after climatic aging. Taber abraser equipment is used to generate the wear and the results are evaluated by weight loss, volume loss and profilometry by measuring the average wear depth. The results are converted to 1000 cycles, which allows comparison of the results with different numbers of cycles for other works.

Keywords: abrasive wear, Taber abraser, PLA, biopolymer, biocomposite, waste natural fillers, coffee grounds, rice husk

Poděkování

Tímto bych rád vyjádřil poděkování vedoucímu mé diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D, za odborné vedení, pomoc a trpělivost, kterou mi věnoval během celé tvorby této práce. Dále bych rád vyjádřil hlubokou vděčnost své rodině za jejich neustálou podporu a lásku, jejichž trpělivost a pochopení mi umožnily věnovat se studiu a dokončit tuto důležitou etapu mého života. Nyní bych chtěl vyjádřit své díky přátelům za všechny společné studijní chvíle a vzájemnou podporu. Nakonec bych chtěl vyjádřit svou hlubokou vděčnost své přítelkyni, která mi byla oporou a zdrojem lásky během psaní této práce.

Roman Baše

Obsah

Seznam zkratk a použitých symbolů.....	8
1 Úvod.....	10
2 Teoretická část.....	11
2.1 Biopolymery	11
2.2 Budoucnost biopolymerů.....	12
2.3 Kyselina polymléčná	13
2.4 Biokompozity.....	15
2.5 Tribologické vlastnosti.....	18
2.5.1 Tření	18
2.5.2 Opotřebení.....	20
2.5.3 Metody hodnocení opotřebení.....	22
3 Experimentální část.....	26
3.1 Charakteristika matrice biokompozitních struktur	26
3.2 Charakteristika plniva biokompozitních struktur.....	27
3.3 Výroba zkušebních těles	30
3.3.1 Kompaundace.....	30
3.3.2 Vstřikování biokompozitních desek	32
3.4 Klimatické stárnutí kompozitních desek.....	34
3.5 Stanovení celkového stupně krystalinity kompozitních struktur diferenční snímací kalorimetrií.....	35
3.6 Abrazivní opotřebení kompozitních struktur.....	38
3.6.1 Hodnocení abraze metodou úbytku hmotnosti	39
3.6.2 Hodnocení abraze metodou úbytku objemu	41
3.6.3 Hodnocení abraze metodou měřením hloubky opotřebení	42
3.7 Morfologická analýza povrchu a lomových ploch.....	44
4 Vyhodnocení a diskuse výsledků	46
4.1 Vyhodnocení abrazivního opotřebení před klimatickým stárnutím	46
4.2 Vyhodnocování vzorků po klimatickém stárnutí.....	50
5 Závěr.....	56
Seznam literatury	57
Seznam příloh.....	66

Seznam zkratk a použitých symbolů

ATR		Metoda vícenásobného zeslabení
b	[mm]	Šířka opotřebované drážky
DSC		Diferenční snímací kalorimetrie
FTIR		Infračervená spektroskopie
h_{\max}	[μm]	Maximální hloubka opotřebování
IČ		Infračervené záření
i_h	[μm]	Taberův hloubkový index
i_m	[mg]	Taberův hmotnostní index opotřebování
i_v	[mm^3]	Taberův objemový index
KM		Káva mletá
KN		Káva nemletá
LAOW		Nízko-amplitudové oscilační opotřebování
m_1	[mg]	Hmotnost vzorku před opotřebováním
m_2	[mg]	Hmotnost vzorku po opotřebování
$m_{s,A}$	[g]	Zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu
$m_{s,IL}$	[g]	Zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině
n	[-]	Počet cyklů
PHBV		Polyhydroxybutyrát – valerát
RH		Rýžové slupky
ROP		Polymerace s otevřením kruhu laktidů
s		Směrodatná odchylka
SEM		Skenovací elektronová mikroskopie
w	[-]	Podíl plniva
X_c	[%]	Celkový stupeň krystalinity
Δh	[μm]	Hloubka drážky (průměrná)
ΔH_{cc}	[$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	Měrná entalpie sekundární (studené) krystalizace
ΔH_m	[$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	Měrná entalpie tání krystalitů
ΔH_{m100}	[$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	Entalpie tání 100 % krystalického polymeru
ΔH_{pc}	[$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]	Měrná entalpie sekundární krystalizace před roztavením
Δm	[mg]	Rozdíl hmotností před a po opotřebování
μ	[-]	Koeficient tření
ρ_{IL}	[$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Hustota imerzní kapaliny
ρ_s	[$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Hustota zkušební vzorku

ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
LA	Kyselina mléčná
PA	Polyamid
PBAT	Polybutylen-adipát-tereftalát
PBS	Polybutylensukcianát
PCL	Kaprolakton
PDLA	Kyselina poly-D-mléčná
PDLLA	Kyselina poly-DL-mléčná
PE	Polyetylen
PET	Polyethylentereftalát
PHA	Polyhydroxialkanoáty
PLLA	Kyselina poly-L-mléčná
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTT	Polytrimethylentereftalát
PVC	Polyvinilchlorid

1 Úvod

Nakládání s odpady je stále jednou z hlavních globálních výzev 21. století. Je potřeba hledat nová řešení pro opětovné použití různých odpadních materiálů. [1] Přírodní odpad, například z posklizňových komodit apod., je z velké části spalován nebo jinak likvidován, přičemž opětovné využití všech materiálů může snížit negativní dopad na životní prostředí. Mimo kompostování je zajímavou alternativou pro využití přírodního odpadu technologie kompaundace, při které jsou plniva přidávána do kompozitních systémů na bázi polymerů, resp. biopolymerů, což je způsob, který v současnosti patří mezi výzkumné trendy v této oblasti. [2] Většina vědeckých prací se zaměřuje na vývoj a výrobu přírodních kompozitů na bázi PLA, kde mohou přírodní plniva sloužit jako modifikátory se zpevňujícím nebo plastikačním účinkem. [3] Kromě toho může mít správně zvolený typ a množství přírodního odpadního plniva pozitivní účinek na tribologické vlastnosti a s tím přímo související procesy opotřebení vlivem tření.

Z těchto důvodů je tato práce zaměřená na studium a hodnocení vlivu abrazivního opotřebení biokompozitů na bázi kyseliny polymléčné (PLLA) s přírodním odpadním plnivem, ve formě mleté (KM) i nemleté (KN) kávové sedliny a mletých rýžových slupek (RH) o různé koncentraci v biopolymerní matrici. Tyto materiály byly zvoleny s ohledem na předchozí výzkumy realizované na katedře strojírenské technologie a zejména studii Kramsově [4], zabývající se abrazivním opotřebením kompozitních struktur metodou „pin on disk“. V rámci diplomové práce bude použita třecí metoda na zařízení Taber, která k opotřebení používá brusné kotouče. Získané výsledky tak vhodně doplní předchozí poznatky z výzkumu na Fakultě strojní Technické univerzity v Liberci. Pokud provozní podmínky laboratoří katedry strojírenské technologie umožní využít sluneční komoru, bude nad rámec diplomové práce hodnocen také vliv klimatického stárnutí na abrazivní odolnost biokompozitních struktur. V souladu se zadáním bude k interpretaci výsledků použita metoda hmotnostního úbytku materiálu a profilometrické měření drážky opotřebování. Vzhledem k různému obsahu plniva v PLLA bude pro hodnocení abrazivního opotřebení použita také metoda ztráty objemu, která vychází z hmotnostního úbytku materiálu, avšak zahrnuje vliv změny hustoty vlivem plniva. Výsledky budou interpretovány takovým způsobem, aby bylo možné v navazujících studiích porovnávat tyto výsledky s různým počtem cyklů.

2 Teoretická část

2.1 Biopolymery

Biopolymery nebo též bioplasty jsou různorodou skupinou materiálů s odlišnými vlastnostmi, jejichž vývoj je poháněn současnými požadavky náhrady materiálů na bázi fosilních paliv. Ve většině případů se bioplasty získávají z biomasy, která je převážně obnovitelná a lze ji klasifikovat do tří generací (viz obr. 2.1). Do první generace lze zařadit např. biomasu vyrobenou z kukuřice, cukrové třtiny, do druhé kategorie se řadí např. biomasa získávaná ze zemědělsko-průmyslového odpadu a do poslední generace lze zařadit biomasu získanou například z bakterií nebo mikrořas. Bioplasty získané z biomasy jsou materiály na biologickém základě (bio-based). Další kategorií jsou biologicky odbouratelné polymery, které mohou být vyrobeny jak z fosilních paliv, například polybutylen-adipát-tereftalát (PBAT) a polykaprolakton (PCL), tak i z biomasy, například kyselina polyléčná (PLA), polyhydroxialkanoáty (PHA). Rozdělení bioplastů je zobrazeno na obr. 2.2. V různých krocích zpracování biomasy je klíčovým bodem fermentace cukrů různého původu. Pokud dojde k rozložení bioplastů do 180 dní v kompostovacím prostředí je považován za kompostovatelný. [5, 6]



1. Generace

(potravinářská)

Rostlinné oleje: sojový, Palmový, slunečnicový, řepkový atd.

Škrob: kukuřičný, pšeničný, bramborový, tapiokový atd.

Glukóza: cukrová třtina, červená řepa atd.

2. Generace

(nepotravinářská)

Lignocelulózová biomasa: dřevo, vedlejší produkty nebo odpadní materiál ze zemědělství nebo dřevo (bagáza z cukrové třtiny, sláma atd.)

Nepotravinářské rostlinné oleje: ricinový bob a odpad z výroby jiných rostlinných olejů

3. Generace

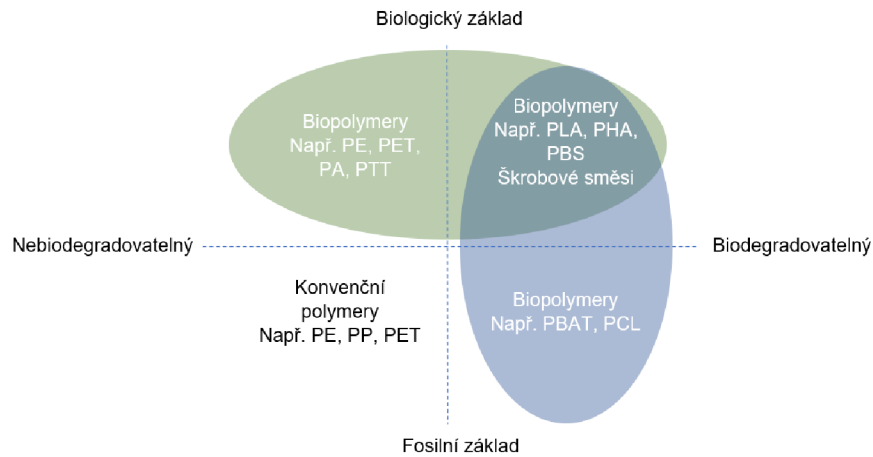
(nepotravinářská, zemědělství bez půdy)

Cukry nebo oleje produkované

mikroorganismy: mikrořasy, bakterie, houby, kvasinky, atd.

Komunální odpadní materiál: organický odpad, odpadní voda atd.

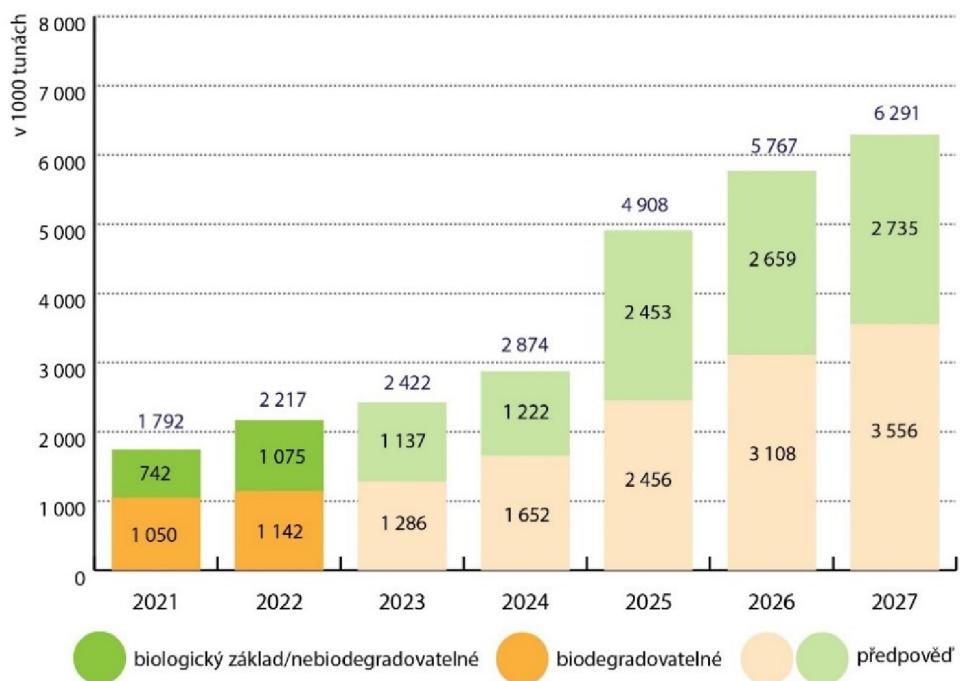
Obr. 2.1 Kategorie biomasy [2]



Obr. 2.2 Rozdělení biopolymerů [7]

2.2 Budoucnost biopolymerů

Bioplasty v současnosti představují méně než jedno procento z celkové produkce polymerů, která činí cca 390 milionů tun ročně. Po stagnaci v roce 2020, zejména z důvodu celosvětové epidemie Covid-19, se celková celosvětová produkce plastů od roku 2021 opět zvyšuje (meziroční nárůst 24 %). Tento vývoj je podporován rostoucí poptávkou. V případě bioplastů se podle nejnovějších údajů o trhu shromážděných společností European Bioplastic ve spolupráci s institucí nova mají jejich globální výrobní kapacity zvýšit z přibližně 2,22 milionů tun v roce 2022 na přibližně 6,3 milionů tun v roce 2027 (viz obr. 2.3). [8]



Obr. 2.3 Predikce celosvětové produkce biopolymerů [8]

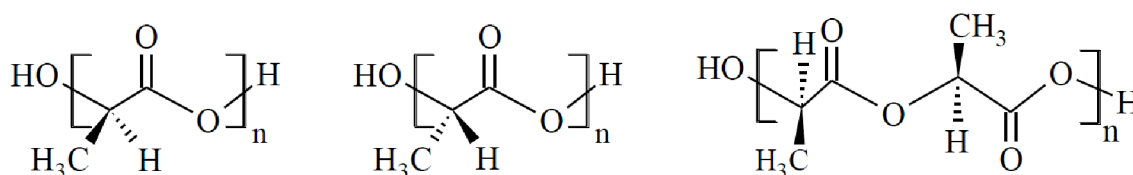
Další kapitola je věnována jednomu z nejvíce používaných a prozkoumaných biopolymerů, který je schopen nahradit konvenční polymery na bázi ropy díky své obnovitelnosti, recyklovatelnosti, biologické rozložitelnosti a kompostovatelnosti, kyselině polymléčné a její výrobě, z důvodu následného použití v experimentální části. [9]

2.3 Kyselina polymléčná

Kyselina polymléčná (PLA), je hydrofobní biologicky odbouratelný termoplastický polymer získaný z obnovitelných organických zdrojů, který má vlastnosti podobné polystyrenu (PS) nebo polyethyltereftalátu (PET), viz *tab.1.1*. Jedná se o křehký, při nízké krystalinitě transparentní, biopolymer, jehož transparentnost klesá se zvyšující se krystalinitou. [10, 11] Základní konstituční jednotkou PLA je kyselina mléčná (LA), což je ve vodě rozpustný monomer ($C_3H_6O_3$), který může být vyroben chemickou syntézou, nebo mikrobiální fermentací. Jedná se o nejjednodušší hydroxykyselinu s asymetrickým atomem uhlíku, která se nachází ve dvou opticky aktivních formách, kyselina L(+) a D(-) mléčná, které se od sebe liší svým účinkem na polarizované světlo. Izomer L otáčí rovinu polarizovaného světla ve směru hodinových ručiček a izomer D otáčí rovinu polarizovaného světla proti směru hodinových ručiček. Tyto dva izomery kyseliny mléčné mohou poskytnout až tři produkty, jimiž jsou kyselina poly-L-mléčná (PLLA), kyselina poly-D-mléčná (PDLA) nebo racemický polymer sestávající z náhodné sekvence enantiomerních jednotek kyselina poly-DL-mléčná (PDLLA), viz obr. 2.4. [12–15]

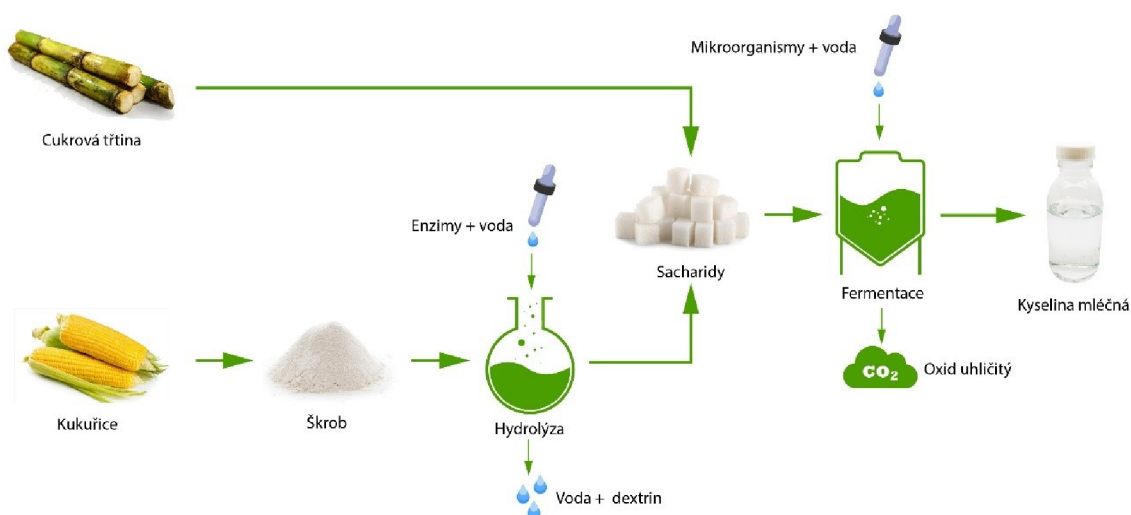
Tab. 2.1 Vlastnosti PLA, PS a PET [14]

Vlastnosti	PLA	PS	PET
Hustota [$kg \cdot m^{-3}$]	1,26	1,05	1,40
Pevnost v tahu [MPa]	59	45	57
Modul pružnosti [GPa]	3,8	3,2	2,8 – 4,1
Poměrné prodloužení při přetržení [%]	4 – 7	3	300
Vrubová houževnatost izod [$J \cdot m^{-1}$]	55	75	67



Obr. 2.4 Chemická struktura kyseliny polymléčné PLLA vlevo, PDLA uprostřed, PDLLA vpravo [16]

Téměř veškerá výroba kyseliny mléčné je založena na mikrobiální fermentaci. Tato produkce kyseliny je výhodnější, jelikož při ní lze vyrobit kyselinu mléčnou s optickou čistotou až 99 % a také z hlediska možnosti využití obnovitelných zdrojů biomasy, nízké výrobní teploty a spotřeby energie. Jako vstupní surovinu lze využít téměř jakýkoliv zdroj sacharidů, jako například kukuřičné zrno, cukrová řepa, cukrová třtina, brambory nebo maniok. Cukernaté jednotky (např. monosacharidy, disacharidy), jež jsou obsaženy ve vstupních surovinách jsou pomocí bakterií transformovány na mléčnou kyselinu. Složitější cukry, jako jsou celulóza a škrob, nejsou bakterie schopny snadno rozložit, proto se nejdříve enzymaticky štěpí na glukózu, ještě před samotným procesem fermentace (viz obr. 2.5). [17]



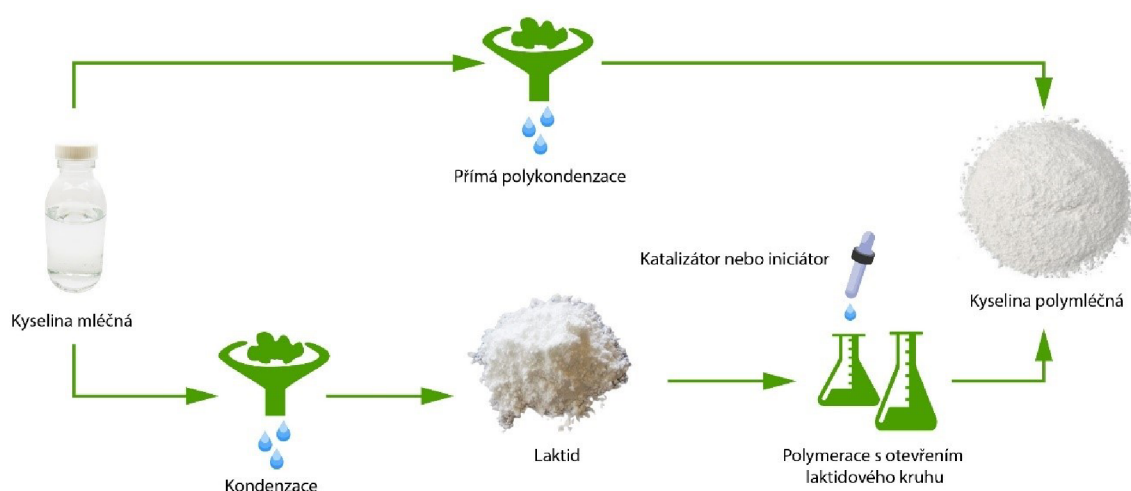
Obr. 2.5 Schéma výroby kyseliny mléčné

Výroba PLA je založena na dvou hlavních postupech. Prvním je přímá polykondenzace LA nebo jejího esteru, druhým je potom polymerace cyklického diesteru laktidu s otevřením kruhu (ROP z angl. Ring opening polymerization), viz obr. 2.6. Hlavním rozdílem těchto postupů je výsledná molární hmotnost kyseliny polymléčné, kdy při polykondenzačním postupu se získává molární hmotnost nižší než 10 000 g/mol, zatímco při ROP postupu lze získat kyselinu polymléčnou o molární hmotnosti nad 100 000 g/mol. To je způsobeno poměrně náročnými podmínkami u polykondenzační metody, jako jsou vysoké teploty (180 – 200 °C), vakuum (alespoň 5 mbar) nebo dlouhé reakční časy. [14, 17]

Při procesu **polykondenzace** dochází k intermolekulární reakci mezi karboxylovou a hydroxylovou skupinou LA a současně vzniká vedlejší produkt v podobě vody. Vzhledem k obtížnosti úplného odstranění vedlejších produktů z vysoce viskózní reakční

směsi má polymer nízkou molekulovou hmotnost a nízkou kvalitu. Z těchto důvodů je téměř veškerá produkce PLA založena na ROP. [17]

Polymerace s otevřením kruhu laktidu je proces propagace cyklických monomerů iniciovaný různými ionty. Tato syntéza lze rozdělit do dvou kroků, kdy nejprve dochází k tvorbě laktidu (s vysokou optickou čistotou) a následně k otevření kruhu laktidu za vzniku PLA. Tvorba laktidu spočívá v odstraňování vody, ve vakuu, kondenzací kyseliny mléčné, umístěné v reaktoru společně s katalyzátorem (oxid zinečnatý, titaničité sloučeniny). [18] Rychlým zvýšením teploty se destiluje žlutá kapalina, která se ochlazením přemění na jehličkovité krystaly. Několikanásobnou rekrystalizací jsou získány čisté bezbarvé krystaly laktidu. V druhé části procesu je prostřednictvím katalyzátoru (oxidy zinku a cínu, chloridy zinku a cínu nebo oktoát cínu) nebo iniciátoru otevřen laktidový kruh a dochází k polymerní reakci za vzniku kyseliny polymléčné (PLA). [19]



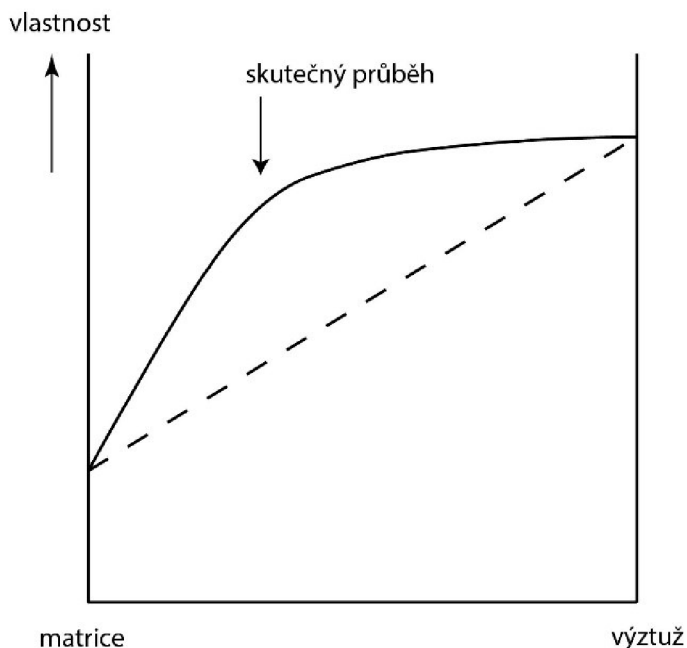
Obr. 2.6 způsoby výroby kyseliny polymléčné

2.4 Biokompozity

Kompozitní materiál lze charakterizovat jako makroskopickou kombinaci dvou nebo více odlišných materiálů, které mají rozlišitelný charakter na mezifázovém rozhraní a jehož vlastnosti lze optimalizovat přidáním dalších přísad, za účelem dosažení rovnováhy vlastností, které splňují požadavky dané aplikace. [20, 21] Pro kompozitní materiály je charakteristický synergický účinek, který lze popsat tak, že vlastnosti kompozitní struktury jsou lepší než poměrné sečtení vlastností jednotlivých složek (viz obr. 2.7). [22]

Obecně v kompozitních materiálech tvoří jeden materiál spojitou matici, zatímco druhý poskytuje výztuž. Klíčovou úlohou matrice je vázat výztuž dohromady a chránit ji tak před poškozením. Podle typu matrice lze kompozity rozdělit na kompozity s polymerní maticí,

kovovou maticí, a keramickou maticí. Využití kompozitů s polymerní maticí se v současné době stává široce rozšířeným. Bohužel tento vývoj je z velké části založen na fosilních uhlovodíkových materiálech, které v průběhu desetiletí způsobily obrovské problémy v oblasti životního prostředí. Z tohoto důvodu bylo provedeno mnoho výzkumů, jejichž cílem bylo nahradit uhlovodíkovou polymerní maticí sacharidy a vyrobit tak biokompozitní materiál. Klíčovým faktorem biologické rozložitelnosti je přítomnost kyslíku v chemické struktuře polymerní matrice. [20, 21]



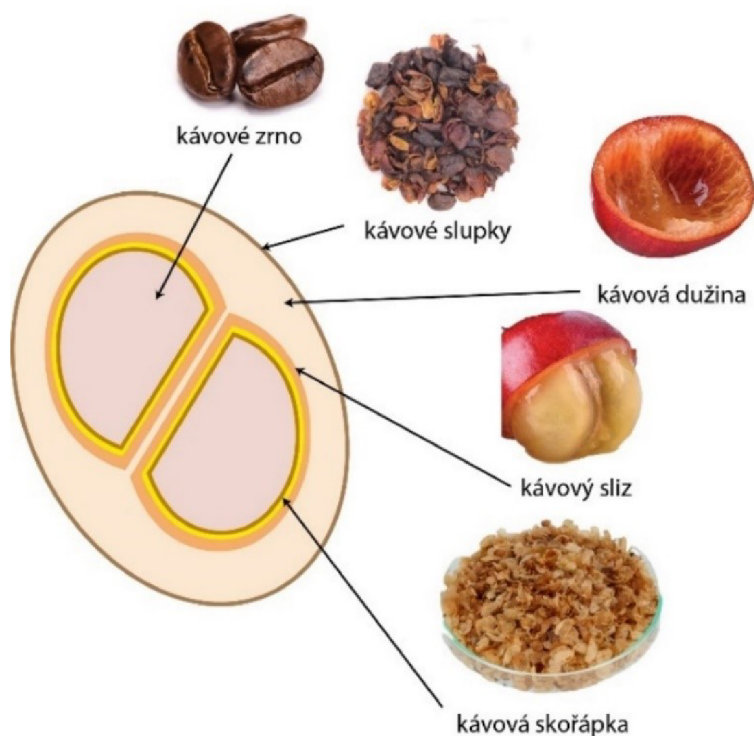
Obr. 2.7 synergický účinek kompozitů [23]

Biokompozity se obvykle vyrábějí kombinací matic a/nebo plniv z obnovitelných, udržitelných a biologicky odbouratelných zdrojů, které jsou málo rizikové z hlediska zdraví a životního prostředí. Měly by mít nízkou hustotu, nízké náklady, být neropného původu a netoxické a zároveň vykazovat dobré mechanické vlastnosti. Hlavní nevýhodou přírodních bioplňiv je jejich nízká odolnost proti vlhkosti související s hydrofilní povahou materiálu, což vede ke špatné kompatibilitě s hydrofobními maticemi s následkem špatné mezifázové adheze. Tento jev vede k nízkým mechanickým vlastnostem. Navíc jejich nízká degradační teplota ve srovnání s většinou termoplastů snižuje tepelnou stabilitu biokompozitů, což omezuje jejich možné aplikace. [24]

Následující odstavce se zabývají přírodními plnivými: kávovou sedlinou a rýžovými slupkami, které jsou použity jako částicová výztuž v experimentální části diplomové práce.

Kávový průmysl je jedním z největších potravinářských průmyslů na světě. Podle mezinárodní kávové organizace (International Coffee Organization) dosáhla celosvětová produkce kávy v roce 2020/2021 více než 10,5 milionů tun. Oproti předchozímu roku je to

téměř o 4 % více. Takto vysoká produkce vede k velkému množství odpadních produktů, které vznikají během procesu zpracování kávy, viz obr. 2.8. [25, 26]



Obr. 2.8 Schéma vnitřní struktury kávové třešně [26–30]

Zpracování kávy lze provádět dvěma způsoby, za sucha a za mokra. Při suché metodě jsou kávovníkové plody (třešně) sušeny na slunci nebo za použití mechanických sušičů. Výsledkem toho je, že se kávové zrno oddělí od kávové slupky. Takto získané zrno se často nazývá „cascara“, což je směs kávové dužiny, slizu, skořápky a zrna. Mokrá metoda je oproti suché výrazně složitější. Nejprve jsou plody namočené do vody, pokud jsou plody nedozrálé vyplavou na povrch a jsou následně odstraněny. Poté se pomocí mechanického stroje odstraní kávové slupky a pomocí procesu fermentace, během kterého jsou plody namočené ve vodě, je odstraněna dužina. Následně jsou plody usušeny a připraveny pro další zpracování. Po dokončení procesu za sucha i za mokra jsou zrna pražena, což vede k nafouknutí zrn a uvolnění kávové skořápky. Když jsou kávová zrna zpražená, jsou připravena pro rozemletí a přípravu kávy. Sloučeniny, které nejsou extrahovány horkou vodou, se nazývají kávová sedlina. [26, 31] V roce 2012 statistiky z Journal of agriculture and food chemistry ukázaly, že více než polovina použité kávové sedliny končí na skládkách. Navíc takto nevyužitá kávová sedlina produkuje značné množství metanu, který je pro atmosféru dvakrát škodlivější než oxid uhličitý. [32] Jan Novák ve své diplomové práci [33] aplikoval kávovou sedlinu do kyseliny polymléčné. U biokompozitu byl zjištěn pozitivní účinek kávové sedliny na tvorbu krystalické struktury.

Další použití kávové sedliny jako plnivo v kyselině polymléčné použil ve své diplomové práci Tomáš Anděl [34], který zjistil, že PLLA kompozit s částicemi kávové sedliny vstříkovaný do formy o teplotě 20 °C (na rozdíl od teploty 100 °C) nevykazoval vlivem částicového plniva nárůst modulu pružnosti v tahu ani v ohybu. Pozitivní účinek částicového plniva na zvýšení modulu pružnosti v tahu i ohybu pozoroval při zvýšení teploty formy (100 °C). Dále upozorňoval na skutečnost, že částicové plnivo působí v kompozitních strukturách jako koncentrátor napětí snižující mez pevnosti v tahu i ohybu.

Dalším plnivem použitým v experimentální části jsou **rýžové slupky**. Rýže je primárním zdrojem denního příjmu potravy a díky poptávce miliard lidí se stala druhým nejvýznamnějším odvětvím obilnin na světě. V roce 2019 bylo celosvětově vyprodukováno přibližně 756 milionů tun rýže, z toho 90 % celkové produkce pocházelo z Asie. V Malajsii je na rozsáhlé zemědělské půdě osázeno asi 700 000 hektarů rýže, což ročně přináší více než 800 000 tun odpadu z rýžových slupek (RH) a stonků. [35] Obecně platí, že rýžové slupky slouží na obranu semen nebo zrn. Skládají se z tuhých materiálů, jsou nerozpustné ve vodě a jsou abrazivní, s vysokým obsahem celulózo-křemičitých struktur. Vnější povrch slupek sestává z oxidu křemičitého pokrytého kutikulou (hydrofobní voskový povrch). Tej Singh a spol. [36] se zaměřoval na optimalizaci biokompozitů PLA s rýžovými slupkami. Výsledky ukazují, že se zvyšujícím se obsahem rýžových slupek klesá pevnost v tahu biokompozitních struktur. Tento pokles pevnosti připisuje nepravidelně tvarovaným částicím rýžových slupek, které působily jako místa koncentrace napětí. Dále bylo zjištěno, že opotřebením biokompozitů PLA s nízkým obsahem rýžových slupek (≤ 5 %) klesá. Při zvyšování obsahu rýžových slupek byla však pozorována vyšší míra abraze kompozitních struktur.

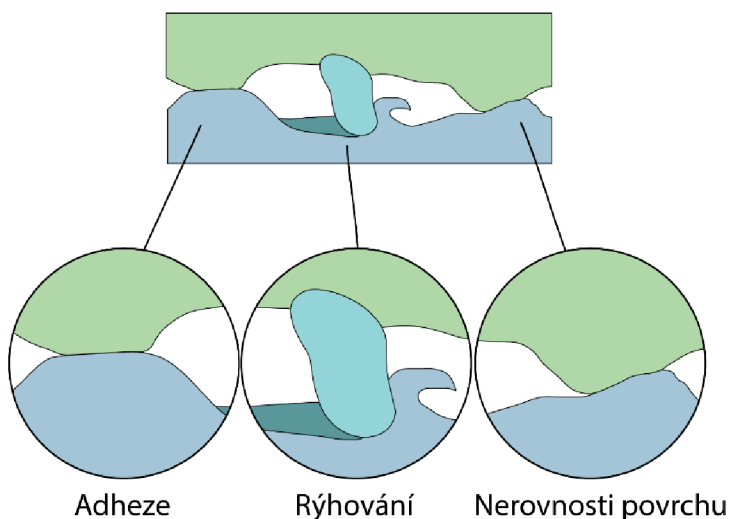
2.5 Tribologické vlastnosti

Tribologie je odvozena od řeckého slova tribos, což znamená tření nebo klouzání, je vědní obor, který se zabývá třením, opotřebením a mazáním vzájemně se ovlivňujících povrchů v relativním vztahu. [37] Obecně se uznává, že technické polymery lze s výhodou použít jako pohyblivý prvek stroje díky jejich příznivým tribologickým vlastnostem, odolnosti proti korozi a konstrukční flexibilitě. [38, 39]

2.5.1 Tření

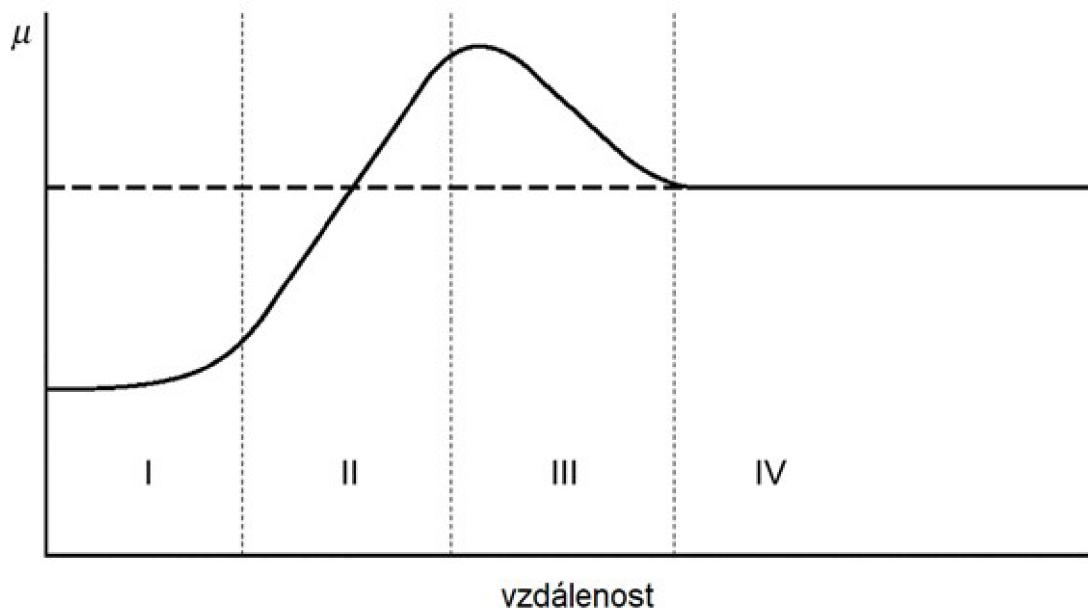
Jedním z nejdůležitějších aspektů tribologie, který je dodnes předmětem zkoumání, je způsob, jakým vzniká tření na atomové úrovni. Vznik tření mezi dvěma relativně se pohybujícími povrchy je klíčem k nalezení odpovědi na stále rostoucí problém obrovských finančních ztrát způsobených opotřebením a třením. Tření je mírou rozptýlené energie, která je způsobena chemickým a mechanickým poškozením. Tyto procesy poškození se

odehrávají ve struktuře materiálu a na rozhraní (adheze). Teorie tření jsou proto založeny na adhezi, ze které vyplývá, že koeficient tření (μ) je kombinací faktorů nerovnosti povrchu, rýhování částicemi (které jsou způsobeny opotřebením) a adheze mezi rovnými povrchy (viz obr. 2.9). Jednotlivé faktory jsou závislé na topografii styčných ploch, provozních podmínkách a typu materiálu. [40]



Obr. 2.9 Faktory ovlivňující tření [41]

Na obr. 2.10 je znázorněna typická křivka mezi součinitelem tření a kluznou vzdáleností. Z obrázku je patrné, že křivka se skládá ze čtyř částí. Na začátku je třecí síla z velké části výsledkem nerovnosti povrchu. Vzhledem ke znečištění povrchu nehraje zpočátku adheze žádnou významnou roli. Podobně deformace nerovností nemá zkraje velký význam, protože nerovnosti, které jsou ve styku se začnou deformovat, jakmile začne klouzání. Jakmile dojde ke klouzání, povrch se vyleští (zbaví se nečistot), což má za následek pomalé zvýšení koeficientu tření v důsledku zvýšení adheze. V druhé části se koeficient tření zvyšuje v důsledku rychlého nárůstu otěrových částic zachycených mezi kluznými plochami v důsledku vyšší míry opotřebením. Dále se zvyšuje efekt adheze kvůli větším čistým plochám. Pokud jsou částice opotřebením zachyceny mezi materiály stejné tvrdosti, pak mohou být rýhovány oba povrchy. Ve třetí části se koeficient tření začne ustalovat, protože počet zachycených částic opouštějících povrch se vyrovná počtu částic, které opouští rozhraní. Poté se v některých případech, například když se velmi tvrdý materiál posune proti měkkému materiálu, nerovnosti tvrdého povrchu postupně odstraní a vytvoří se zrcadlově hladký povrch. Koeficient tření tedy v důsledku zmenšení nerovností deformace a rýhování klesá, jelikož se otěrové částice nemohou tak snadno ukotvit na leštěném povrchu. V poslední části se koeficient tření pomalu vyrovnává a dosahuje ustálených hodnot, když se tvrdý i měkký povrch maximálně vyhladí. [40]



Obr. 2.10 Křivka součinitele tření [40]

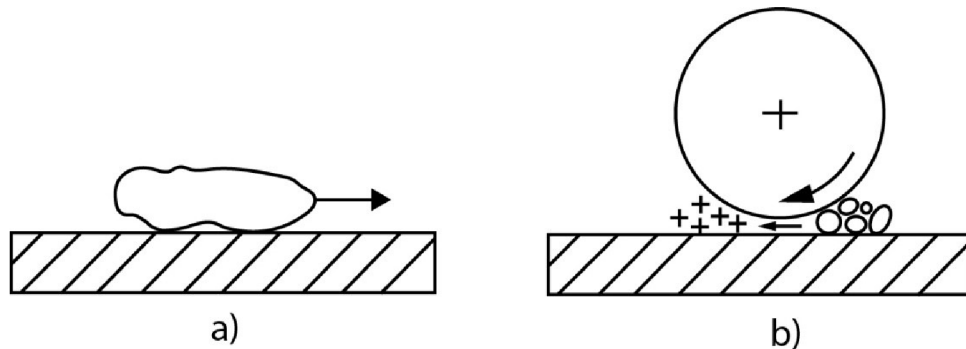
2.5.2 Opotřebení

Opotřebení je definováno jako postupný úbytek materiálu z pracovní plochy zařízení v důsledku relativního pohybu na povrchu. Je způsobeno rozpadem vzájemně se ovlivňujících součástí v souvislosti přetěžování materiálu v bezprostřední blízkosti povrchu. Ve většině případů snižuje provozní účinnost a má za následek rozměrové změny součástí nebo poškození povrchu. To způsobuje související problém vibrací a nesouosost. Šíření trhlin vzniklých na namáhaném povrchu nebo v jeho blízkosti může v extrémních případech vést k lomu součástí. Při procesu opotřebení je množství odstraněného materiálu poměrně malé, což znesnadňuje zjistit míru opotřebení běžnou kontrolou. Běžné formy opotřebení jsou definovány následovně a v mnoha případech se kombinují navzájem. [40]

Adhezní nebo kluzné opotřebení vzniká, když se po sobě kloužou dvě tělesa a z jednoho povrchu se odtrhávají úlomky které pak ulpívají na povrchu druhém. Tyto úlomky nebo volné částice opotřebení se dále odlepují od usazeného povrchu a přenášejí se zpět na původní povrch, což způsobuje opotřebení v následujících cyklech. Tato forma opotřebení se obecně označuje jako adhezní opotřebení. Vzniká v důsledku silných adhezních sil, které se vytváří kdykoli se atomy dostanou do těsného kontaktu. Během klouzání se malá plocha na jednom povrchu dostává do kontaktu s podobnou plochou na jiném povrchu. [40]

K **abrazivnímu opotřebení** dochází, když se drsný a tvrdý povrch nebo měkký povrch, obsahující tvrdé částice, klouže po měkčím povrchu a vyrývá v něm řadu drážek. Materiál z drážek je odstraňován ve formě volných částic opotřebení. Abrazivní opotřebení vzniká

tehdy, když se mezi kluzné plochy dostanou tvrdé abrazivní částice. Tyto dvě formy opotřebení, z nichž jedna zahrnuje tvrdý drsný povrch a druhá tvrdá abrazivní zrna, se obecně označují jako dvou tělesové a tři tělesové abrazivní opotřebení, jak je znázorněno na obr. 2.11. Dvou tělesové abrazivní opotřebení se nevyskytuje, když je tvrdý kluzný povrch hladký. Podobně k tři tělesovému abrazivnímu opotřebení nedochází, pokud jsou částice v systému malé nebo pokud jsou měkčí než kluzné materiály. [40, 42]



Obr. 2.11 schéma (A) dvou tělesového a (B) tří tělesového abrazivního opotřebení [40]

Ke **korozivnímu opotřebení** materiálu dochází tehdy, když dochází ke klouzání v korozivním prostředí. V případě, že by nedocházelo ke klouzání, produkty koroze by tvořily na povrchu film, který by měl tendenci korozi zpomalit nebo dokonce zastavit. Klouzání tento film opotřebovává, aby korozní napadení mohlo pokračovat. [40]

Erozivní opotřebení je definováno jako poškození způsobené nárazem ostrých částic na těleso. Tato forma opotřebení se podobá abrazi v tom smyslu, že oba typy jsou způsobeny tvrdými částicemi. U eroze je vzniklá drsnost povrchu relativně větší, protože dopadající částice snadno odstraňuje materiál z nízkého místa na povrchu. [40]

K **únavovému opotřebení** dochází v důsledku opakovaného klouzání nebo valení po dráze. Opakované cykly zatěžování a odlehčování vystavených materiálů vyvolávají vznik uvolněných úlomků povrchového materiálu nebo povrchových trhlin. To má za následek rozpad povrchu s tvorbou volných úlomků, které zanechávají v povrchu velké díry. [40]

Fretingové opotřebení neb nízko-amplitudové oscilační opotřebení (LAOW) vzniká, když kontaktní plochy podléhají oscilačnímu tangenciálnímu posunu s malou amplitudou. Pohyb na jeden cyklus je tak malý, že je obtížné předvídat celkový objem úlomků, které při opotřebení vznikají. Pokud je amplituda velká, jedná se o tzv. vratné opotřebení. [40, 42]

Opotřebení pomocí kavitace nastane, když je část kapaliny vystavena tahovému napětí, dojde k varu a bublinky se náhle zhroutnou a vznikne mechanický ráz. Pevný povrch v okolí

je tímto rázem poškozen, což vede k odstranění částic. Tento proces se nazývá kavitace, který je obdobný k únavovému opotřebení povrchu. Materiály, které jsou odolné vůči povrchovému únavovému opotřebení, tedy tvrdé, ale ne úplně křehké látky, jsou vůči kavitaci odolné. [40]

Opotřebení a třecí vlastnosti polymerů a polymerních kompozitů jsou ovlivněny především třemi skupinami faktorů. Do první skupiny patří mechanické a geometrické podmínky kluzného kontaktu (drsnost povrchů a kinetika kontaktu). Druhou skupinou jsou mechanické vlastnosti polymerů a jejich změna při zvyšující se teplotě a vlhkosti prostředí. Třetí skupina zahrnuje vlastnosti a úlohu „třetího tělesa“. V případě polymerních kompozitů je opotřebení a tření dáno také kvalitou mezifázové adheze mezi matricí a plnivem. [42]

2.5.3 Metody hodnocení opotřebení

K provádění tribologických testů se používají tribometry sloužící pro měření součinitele tření a opotřebení materiálu. Jedná se o metody s vázaným abrazivem (třecí metody), které se skládají především ze dvou pevných vzorků, které jsou ve vzájemném kontaktu a také v kontaktu s okolím nebo mazivem. Provozní veličiny působí společně nebo jednotlivě na tělesa ve styku, maziva, atd. Obvykle se používají zkušební vzorky s jednoduchou geometrií a přesně definovanými zkušebními podmínkami. Jeden z pohyblivých vzorků má tvar válce nebo disku, který rotuje proti pevnému vzorku, což vede k bodovému, přímkovému nebo plošnému kontaktu. Jelikož existuje mnoho typů opotřebení, je velmi důležitý výběr správného tribometru. [40, 43] Pro výběr vhodného testu opotřebení je třeba vzít v úvahu tyto body:

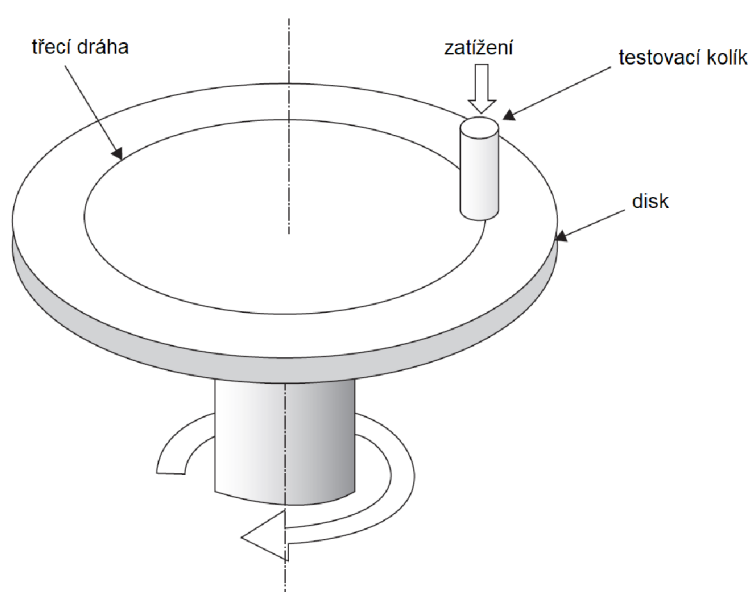
- vybraný test by měl měřit požadované vlastnosti,
- zda je kontakt mezi součástmi valivý, kluzný, erozivní, nebo jejich kombinace, přičemž je potřeba mít na paměti, že drsnost povrchu třecích ploch by měla být podobná drsnosti skutečných aplikací,
- zatížení a namáhání při zkoušce by měly být ve stejném rozsahu,
- podmínky prostředí (teplota, vlhkost, kluzná média) by měly simulovat skutečné pracovní prostředí. [40, 43]

Další možnou skupinou metod pro hodnocení opotřebení jsou metody s vázaným abrazivem, kdy jsou abrazivní částice umístěny v nádobě, ve které se pohybují vzorky připevněné v nádobě, ve které se pohybují vzorky například ke kotouči s rotující hřídelí nebo se pohybuje nádoba s upevněnými vzorky.

V následujících odstavcích jsou popsány běžně používané zkoušky opotřebení a otěru plastových materiálů. Z nichž metoda Taber Abraser je využita v experimentální části.

Pin on disk

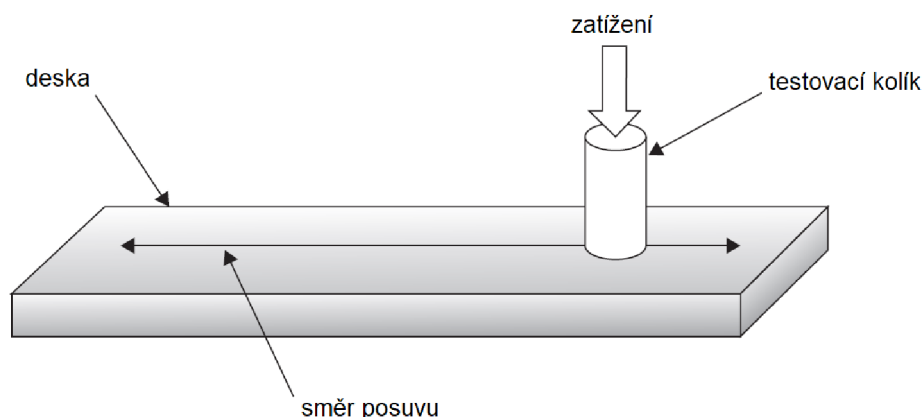
Tribometr, jenž je znázorněný na obr. 2.12 se skládá z kolíku nebo koule, která je připevněna k tuhému pružnému rameni, které je zatíženo přesně definovaným závažím na zkušební vzorku. Vzorek se otáčí zvolenou rychlostí. Pružné rameno zajišťuje téměř pevný konstantní bod a stabilní polohu v třecí dráze vytvořené kolíkem na vzorku. Koeficient kinematické tření se během zkoušky určuje měřením průhybu pružného ramene nebo přímým měřením točivého momentu snímače umístěným v otočném bodě ramene. Míra opotřebení kolíku a kotouče se vypočítá z objemu nebo hmotnosti materiálu odebraného během zkoušky. [44] Tuto metodu ve své diplomové práci použila Alžběta Kramsová [4], která zkoumala abrazivní opotřebení bioplastů s odpadním přírodním plnivem a došla ke zjištění, že přírodní plniva v podobě kávové sedliny a rýžových slupek pozitivně ovlivňují míru abrazivního opotřebení. Nejlepších výsledků mechanismem rýhování dle Kramsové dosahovala PLLA s 20 hm% kávové sedliny a do 10 hm% rýžových slupek. Metodu pin on flat ve své bakalářské práci využívá i Jakub Bittner, jehož práce podporuje minimalizaci úbytku opotřebení vlivem přidání odpadního plniva do polymerní matrice. Bittner [45] popisuje jak došlo ke zlepšení abrazivní odolnosti proti opotřebení u materiálu PLLA plněného rýžovými slupkami, kdy nejlepšího výsledku dosáhl při 10 hm. % plniva. Dále byla do PLLA matrice přidána kávová sedlina, u níž bylo nejlepší odolnosti dosaženo při 15 hm. % hmotnosti. Dalším výzkumem využívající tuto metodu je studie autorů Rout a Satapathy [46], kteří vyrobili epoxidový kompozit plněný rýžovými slupkami za účelem analýzy kluzného chování kompozitu za sucha. Bylo zjištěno, že vliv rýžových slupek na minimalizaci úbytku opotřebení z kluzné plochy kompozitu byl značný při obsahu plniva 20 hm. %.



Obr. 2.12 Schéma tribometru Pin on disk [43]

Pin on flat

Tribometr pin on disk lze upravit nahrazením rotujícího kotoučového motoru jednosměrným vratným stolem, jak je znázorněno na obr. 2.13, nebo pevným stolem a pohyblivým kolíkem nebo koulí. Toto uspořádání reprodukuje vratný pohyb typický pro mnoho reálných mechanismů. Konfigurace styčné plochy se zkušební destičkou může být bodová, přímková nebo povrchová. Vzorek se pohybuje řízenou rychlostí. Pružné rameno zajišťuje téměř pevný kontaktní bod a stabilní polohu v třecí dráze vytvořené na vzorku. Součinitel statického tření se stanoví během zkoušky měřením výchylky pružného ramene při každé změně směru. Míra opotřebení se vypočítá z objemu nebo hmotnosti materiálu odebraného během zkoušky. [44] Tuto metodu ve své bakalářské práci používal Jan Doležal [47], který vytvořil kompozitní systémy na bázi ABS s cukrovarskými řízků. Doležal došel k závěru, že množství cukrovarských řízků v ABS matrici snižuje odolnost kompozitu proti opotřebení.

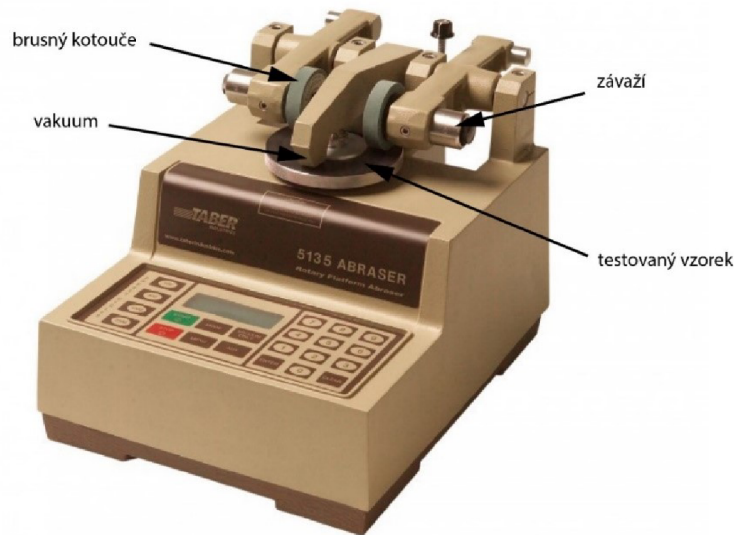


Obr. 2.13 Schéma tribometru Pin on flat [43]

Taber Abraser

Taber Abraser se již dlouhou dobu používá k charakterizaci opotřebení. Jedná se o standardní zkoušku *ASTM D1044-08*. Tato zkouška je v průmyslu historicky oblíbená, protože je levná a snadno proveditelná, avšak z časového hlediska velice náročná (dle počtu cyklů). Zkušební deska nebo panel má uprostřed otvor a je upevněna v Taberově brusce, která je znázorněna na obr. 2.14. Následně se zvolí typy brusných kotoučů a velikost jejich zatížení. Sestava kotouče a závaží se spustí na zkušební desky, které se pak otáčejí a umožňují obroušování desky kotouči. Vakuum odstraní obroušené zbytky. Desky se otáčejí o daný počet cyklů, obvykle 1000 cyklů. Měřením hloubky opotřebované plochy (metoda měření hloubky opotřebení) nebo vážením před a po zkoušce a znalostí počtu cyklů lze vypočítat míru opotřebení v podobě úbytku tloušťky nebo úbytku hmotnosti na 1000 cyklů (metoda úbytku váhy). Toto měření lze také převést na úbytek objemu na 1000 cyklů geometrickým výpočtem s použitím naměřené hustoty zkušebního materiálu

(metoda ztráty objemu). S touto zkouškou je spojeno několik problémů. Za prvé, při obrušování má plast tendenci vyplňovat pórovitost obrušovacích kotoučů. Tím se snižuje jejich účinnost při obrušování a proto jsou během zkoušky očišťovány. Za druhé, zkouška má špatnou reprodukovatelnost. Srovnávání materiálů by se mělo omezit na testování pouze v jedné laboratoři. [44]



Obr. 2.14 Taber Abraser

3 Experimentální část

Experimentální část diplomové práce se zabývá analýzou abrazivního opotřebení biokompozitních struktur na bázi kyseliny polymléčné s různým množstvím, typem a velikostí přírodního odpadního plniva.

3.1 Charakteristika matrice biokompozitních struktur

Pro výrobu biokompozitních struktur byla v návaznosti na výzkumy prováděné na katedře strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci použita jako matrice kyselina poly-L-mléčná (PLLA) s obchodním označením Luminy L130 (TotalEnergies Corbion, Nizozemsko) o molární hmotnosti 170 000 g/mol, viz příloha P1. Materiálové vlastnosti polymerní matrice jsou uvedeny v tab. 3.1. Jedná se o opticky aktivní homopolymer s vyšší mírou krystalizace (za podmínek pomalého chlazení, respektive vyšší teploty formy), která je zapříčiněná stereochemickou čistotou izomerů L (minimálně 99 %). PLLA Luminy L130 je termoplastický biopolymer s teplotou tání ~ 175 °C, který je vhodný pro technologii vstřikování a zvlákňování. U technologie vstřikování je nadmolekulární struktura ovlivněna teplotou formy. V případě vstřikování PLLA Luminy L130 do formy o teplotě (20 až 30) °C převládá amorfnní nadmolekulární struktura, v případě teploty formy (90 až 100) °C vykazuje polymer výrazně vyšší krystalickou strukturu. [48] Při výrobě zkušebních vzorků byla tavenina vstřikována záměrně do formy temperované na teplotu 20 °C, tak aby byl získán výstřik s převládající amorfnní strukturou (v návaznosti na další probíhající studie popisující například vliv plniva na morfologii a stárnutí polymeru). Celkový stupeň krystalinity PLLA výstřiků dosahoval 8 % (zjištěno metodou DSC dle ISO 11357, viz příloha P2. Paralelně s touto diplomovou prací probíhá studie Smrčka, která analyzuje míru opotřebení na vysoce krystalických biokompozitech s PHBV matricí a umožní porovnávat vliv nadmolekulární struktury polymeru na míru opotřebení.

Tab. 3.1 Vlastnosti PLLA Luminy L130 [48]

Vlastnosti	Metoda	Typická hodnota
Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	ISO 1183–1	1,24
Teplota tání [°C]	ISO 11357, (10 °C/min)	175
Teplota skelného přechodu [°C]	ISO 11357, (10 °C/min)	60
Modul pružnosti [MPa]	ISO 527–2/1A/1	3500
Poměrné prodloužení při přetržení [%]	ISO 527–2/1A/5	≤ 5
Vrubová houževnatost Charpy [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$]	ISO 179–1eA	≤ 5

3.2 Charakteristika plniva biokompozitních struktur

K výrobě biokompozitů byla použita přírodní odpadní plniva na bázi kávové sedliny a rýžových slupek. Pro experimentální účely byla použita kávová sedlina, která byla získána na katedře strojírenské technologie z přípravy kávy De'Longhi Kimbo 100% Arabica a rýžové slupky, které byly získány od firmy Svoboda-Fraňková s.r.o.

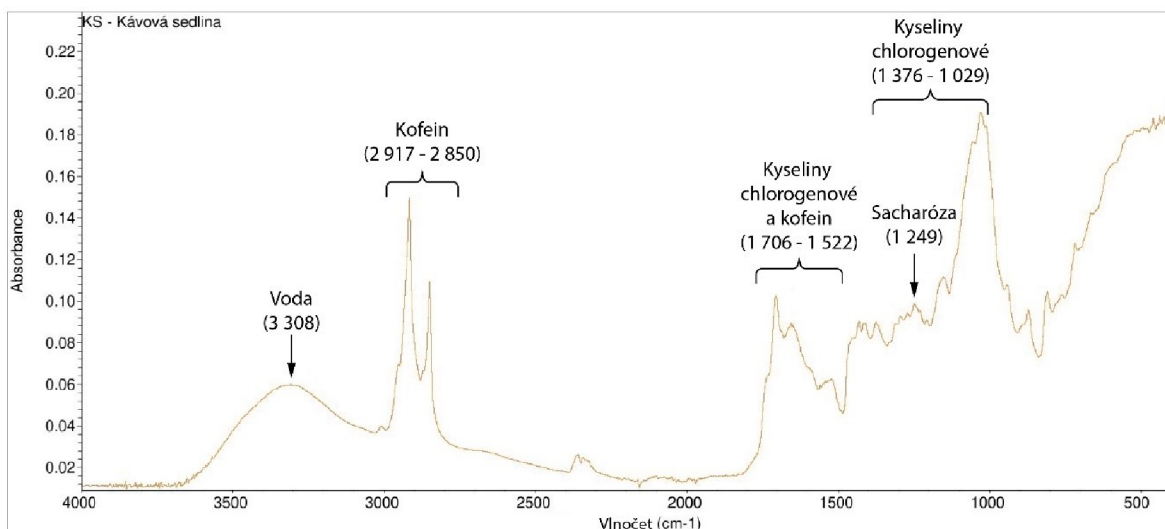
Pro zjištění chemického složení **kávové sedliny** bylo plnivo podrobeno infračervené spektroskopii s fourierovou transformací. Infračervená spektroskopie je rychlá a široce používaná analytická metoda určená především pro identifikaci a strukturální charakterizaci materiálů. [49] Při infračervené spektroskopii je vzorek ozařován infračerveným zářením (IČ) a je měřena změna absorpce tohoto záření. Vzorek absorbuje záření pouze tehdy, když dojde k rezonanci frekvencí IČ s molekulovou vibrací. Výstupem měření je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie. [50]

Vlastní měření probíhalo na zařízení Nicolet iS10 (Thermoscientific, USA) metodou vícenásobného zeslabení vnitřního odrazu (ATR), viz obr. 3.1, což je metoda pro měření vzorků, které silně absorbují infračervené záření, a výsledné spektrum bylo složeno z 64 skenů při spektrálním rozsahu vlnočtů (4 000 až 400) cm^{-1} . [51]



Obr. 3.1 Spektrometr Nicolet iS10

V záznamu FTIR (viz obr. 3.2) jsou píky spojeny s různými chemickými sloučeninami přítomnými v kávové sedlině, jako je kofein, voda, sacharidy atd. Spektrální oblast s píkem při vlnočtu $3\,308\text{ cm}^{-1}$ je připisována vodě. Absorpce související primárně s přítomností kofeinu v produktu jsou patrné ze spektrální oblasti ($2\,917$ až $2\,850\text{ cm}^{-1}$) [52], následující píky v rozmezí ($1\,706$ až $1\,522\text{ cm}^{-1}$) jsou připisovány kyselině chlorogenové a kofeinu, což je v souladu se závěry studie *Ribeiro a kol.* [53], která uvádí že rozsah ($1\,700$ až $1\,600\text{ cm}^{-1}$) úzce souvisí s koncentrací chlorogenových kyselin a kofeinu. [54] Rozmezí ($1\,376$ až $1\,029\text{ cm}^{-1}$) je spojeno s kyselinami chlorogenovými. Pík při vlnočtu $1\,249\text{ cm}^{-1}$ je přisuzován sacharóze. [55]



Obr. 3.2 FTIR spektrum kávové sedliny

Kávová sedlina pro přípravu biokompozitních struktur byla záměrně použita ve dvou variantách, jako nemletá kávová sedlina (KN) a mletá kávová sedlina (KM) z důvodu ověření vlivu velikosti částic na abrazivní odolnost kompozitních struktur. Mletá kávová sedlina byla mleta na ultraodstředivém rotačním mlýnu ZM 200 Retsch (Retsch, USA) s pevným kruhovým sítím o jemnosti 0,2 mm při rychlosti 18 000 ot·min⁻¹, viz obr. 3.3. Kávová sedlina byla dávkována do rotoru mlýnu, kde byla podrobena dvoustupňovému procesu mletí (drcení a jemné mletí). Tento typ mletí umožňuje velmi rychlé zpracování materiálu, díky čemuž rychle opustí mlecí komoru a je proto eliminováno jeho teplotní namáhání, které by mohlo způsobit degradaci materiálu (ověřeno metodou TGA dle ISO 11358, viz příloha P3). [56]



Obr. 3.3 Rotační mlýn ZM 200 Retsch [57]

Pro zjištění velikosti částic kávové sedliny v mleté a nemleté podobě byl použit laserový difrakční analyzátor Horiba LA-920 (Horiba, Japonsko), který využívá unikátní optický systém obsahující helium-neonový laser pro velké částice a wolframovou lampou pro jemné částice, viz obr. 3.4. Jejich kombinací lze měřit velikosti částic v širokém dynamickém rozsahu (0,02 až 200) μm . [58] Samotný analyzátor ve skutečnosti neměří velikost částic, ale vychází ze skutečnosti, že částice rozptylují světlo určitou intenzitou a pod určitým úhlem (od velkých částic se světlo rozptyluje intenzivněji a pod menšími úhly než u malých částic). Tyto informace jsou předány do algoritmu, který data o rozptýleném světle transformuje na informace o velikosti částic. [59, 60]



Obr. 3.4 Difrakční analyzátor Horiba LA-920 [61]

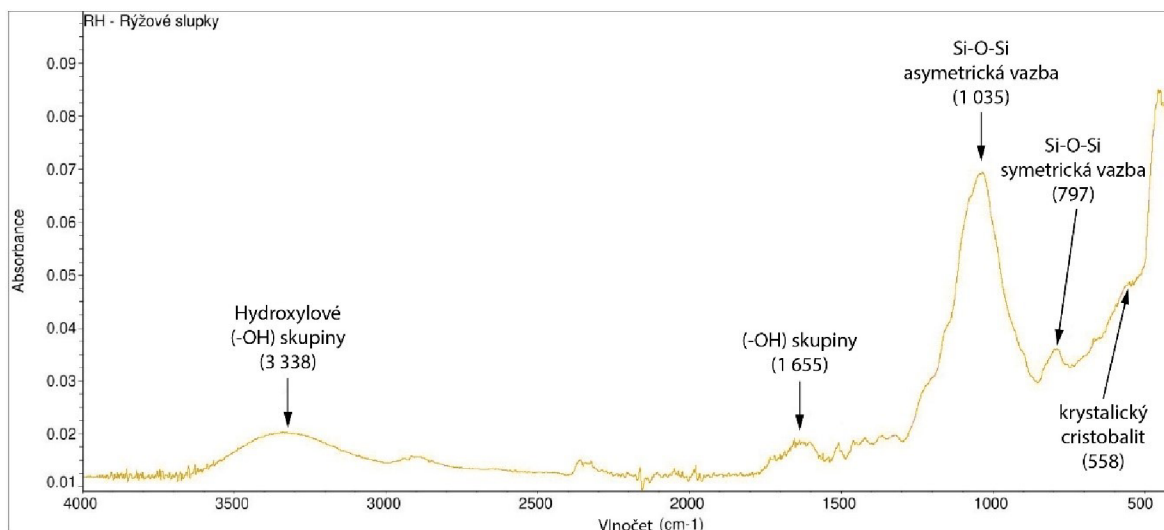
Pro správnost měření byly laser a čočky zkalibrovány a před samotným měřením byla cirkulační komora analyzátoru několikrát propláchnuta destilovanou vodou. Měřením byl zjištěn medián, průměrná velikost částic a jejich četnost. Měření proběhlo u každé varianty dvakrát a výsledky z měření jsou uvedeny v tab. 3.2.

Tab. 3.2 Velikost částic kávové sedliny

Měření	Kávová sedlina nemletá		Typická hodnota	
	Medián [μm]	Průměrná velikost [μm]	Medián [μm]	Průměrná velikost [μm]
1.	131	191	510	501
2.	143	201	583	559
Průměrná hodnota	137	196	547	530

Pro popis funkčních skupin rýžových slupek (RH) byla použita rovněž infračervená spektroskopie, stejnou metodou a za shodných podmínek jako v případě kávové sedliny. Ze záznamu FTIR (viz obr. 3.5) lze pozorovat středně intenzivní široký absorpční pás při vlnočtu $3\,338\text{ cm}^{-1}$, který ukazuje na vibrace hydroxylových (-OH) skupin v celulóзовých

vláknech, což odpovídá skupinám silanoidů (Si-OH) a siloxanů (Si-O-Si-OH). To je potvrzeno intenzivní absorpcí v pásmu $1\ 035\ \text{cm}^{-1}$, která je přisuzována vibracím asymetrické vazby (Si-O-Si). Další pik vibrací (-OH) skupin se vyskytuje při vlnočtu $1\ 655\ \text{cm}^{-1}$. [62] Pás při $797\ \text{cm}^{-1}$ je způsoben vibracemi symetrické Si-O-Si vazby a pik při $558\ \text{cm}^{-1}$ je charakteristický pro krystalický cristobalit, což je forma vysokoteplotního oxidu křemičitého (SiO₂). [63]



Obr. 3.5 FTIR spektrum rýžové slupky

Rýžové slupky byly před samotnou výrobou kompozitní struktury namlety talířovým mlýnem zkonstruovaným na Technické univerzitě v Liberci, který je využíván převážně pro mletí přírodních materiálů. Rýžové slupky byly vloženy do násypky a pomocí šneku přepraveny na mlecí talíř, kde byly vystaveny mlecímu procesu vlivem druhého přítlačného rotujícího talíře, jehož rychlost byla nastavena na $60\ \text{ot}\cdot\text{min}^{-1}$. Jelikož se jednalo o nepravidelné tvary, byla pro určení velikosti částic použita mikroskopie. Velikost mletých rýžových slupek nepřesahuje 2 mm.

3.3 Výroba zkušebních těles

Před výrobou zkušebních těles bylo provedeno kompaundování materiálových složek s následnou granulací kompozitu. Granulát byl dále použit pro vstřikování zkušebních desek, u kterých se hodnotila míra abrazivního opotřebení.

3.3.1 Kompaundace

Kompaundace probíhala za předem definovaných podmínek (viz tab. 3.3) na kompaundační lince (viz obr. 3.6), která se skládá z extrudéru Collin ZK 25E (Collin, Německo) a granulární jednotky ECON EWA 10 (Econ, Rakousko) využívající kombinované chlazení voda/vzduch. Při kompaundaci bylo k PLLA Luminy L130 přidáno částicové plnivo (KN, KM a RH) v koncentraci 20 hm. %.



Obr. 3.6 Kompaundační linka

PLLA byla sušena pomocí vakuové sušičky (A.M. s.r.o., ČR) při teplotě 80 °C po dobu 3 hodin a kávová sedlina byla sušena ve vakuové sušárně Binder VD53 (Binder, Německo) při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin. Polymer s plnivem byly přiváděny do násypky a tavicí komory. V tavicí komoře, která obsahuje dva segmentové šneky o průměru $D = 25$ mm a délce $36D$ byl materiál roztaven, homogenizován a poté vytlačován přes vytlačovací, respektive granulovací hlavu do prostoru, kde docházelo k jeho odřezávání. Materiál (granulát) byl dále unášen proudem vody do cyklónu granulační jednotky a vlivem odstředivé síly byl oddělen od vody a sypán do připravené nádoby. Výsledkem tohoto procesu jsou PLLA granuláty obsahující 20 hm. % nemleté kávové sedliny, 20 hm. % mleté kávové sedliny a 20 hm. % rýžových slupek.

Tab. 3.3 Procesní parametry kompaundace

Parametr		Hodnota						
Rychlost dávkování [$\text{kg} \cdot \text{hod}^{-1}$]		4						
Otáčky šneků [$\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$]		150						
Otáčky nožové hlavy [$\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$]		2500						
Teplota vody granulátoru [$^{\circ}\text{C}$]		20						
Teplotní profil extrudéru [$^{\circ}\text{C}$]								
Násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Ventil	Tryska
55	150	155	160	165	165	160	170	170

3.3.2 Vstřikování biokompozitních desek

Proces vstřikování byl prováděn na hydraulickém vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290 (viz obr. 3.7) dle technologických parametrů uvedených v tab. 3.4. Do násypky bylo dávkováno čisté PLLA a granulát vytvořený kompaundací v takovém poměru, aby výsledné biokompozitní desky obsahovaly (10, 15, 20) hm. % kávové sedliny mleté/nemleté a (10, 15, 20) hm. % rýžových slupek. Z důvodu dostatečného množství kávové sedliny byly připraveny také vzorky s 5 hm. % mleté i nemleté kávové sedliny. Před vstřikováním byly vzorky sušeny ve vakuu při teplotě 80 °C po dobu 3 hodin. Poté byl materiál rotačním pohybem šneku odebírán z násypky a dávkován do tavicí komory, kde probíhala jeho plastikace a homogenizace a odkud byl vstřikován do tvarové dutiny formy. Forma obsahovala dvě tvarové dutiny s rozdílnými tloušťkami („family“ forma), avšak pro samotnou výrobu desek byla využita pouze dutina s rozměry (300×300×2) mm.



Obr. 3.7 Vstřikovací stroj Arburg Allrounder 520 S 1600-290

Tab. 3.4 Technologické parametry vstřikování

Parametr	Hodnota
Objem taveniny [cm ³]	140
Uzavírací síla formy [kN]	1600
Obvodová rychlost šneku [m·min ⁻¹]	15
Rychlost vstřikování [cm ³ ·s ⁻¹]	25
Bod přepnutí na dotlak [cm ³]	22
Velikost dotlaku [MPa]	85
Doba dotlaku [s]	15
Doba cyklu [s]	45
Teplota formy [°C]	20

Tab. 3.4 (pokračování) Technologické parametry vstřikování

Teplotní profil na topných zónách [°C]				
Zóna 5	Zóna 4	Zóna 3	Zóna 2	Zóna 1
180	185	190	195	205

Po vstřikování (před vlastním hodnocením abrazivního opotřebení) byly vzorky kondicionovány v klimatické komoře (Teseco, ČR) při teplotě $(30 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ a relativní vlhkosti vzduchu $(65 \pm 5) \%$. Kondicionování umožnilo testování vzorků v navlhším stavu. Pro účely hodnocení abrazivního opotřebení bylo provedeno měření hustoty vzorků, které probíhalo imerzní metodou dle ČSN EN ISO 1183-1. Zkušební vzorek zavěšený na drátku, ve tvaru destičky, který měl hmotnost alespoň 1 g, byl zvážen na vzduchu a následně byl ponořen a zvážen v imerzní kapalině. Jako imerzní kapalina byl použit metylalkohol p.a. o hustotě $0,791 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (stanoveno pyknometricky). Měření probíhalo na hustotních vahách AND GF – 300 (A&N, USA), viz obr. 3.8., kde byla každá šarže změřená čtyřikrát. Hustota zkušební vzorku (ρ_s), byla stanovena ze vztahu (3.1) a průměrné hodnoty byly zaznamenány v tab. 3.5 (dílič výsledky viz příloha P4).

$$\rho_s = \frac{m_{S,A} \cdot \rho_{iL}}{m_{S,A} - m_{S,iL}} \quad (3.1)$$

Kde je:

- $m_{S,A}$ zdánlivá hmotnost zkušební vzorku na vzduchu [g],
- $m_{S,iL}$ zdánlivá hmotnost zkušební vzorku v imerzní kapalině [g],
- ρ_{iL} hustota imerzní kapaliny o teplotě $23 \text{ }^\circ\text{C}$ [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$].



Obr. 3.8 Hustotní váhy

Tab. 3.5 Hustota vzorků PLLA a kompozitních struktur

Šarže	Hustota zkušební vzorku [g·cm ⁻³]	
	Øρ _s	s
PLLA	1,250	0,001
PLLA KN 5	1,254	0,001
PLLA KN 10	1,258	0,002
PLLA KN 15	1,258	0,002
PLLA KN 20	1,261	0,001
PLLA KM 5	1,254	0,001
PLLA KM 10	1,259	0,001
PLLA KM 15	1,261	0,001
PLLA KM 20	1,264	0,001
PLLA RH 10	1,266	0,001
PLLA RH 15	1,274	0,001
PLLA RH 20	1,284	0,001

3.4 Klimatické stárnutí kompozitních desek

Nad rámec této diplomové práce byly kompozitní desky podrobeny také klimatickému stárnutí, které bylo umožněno vzhledem k nevyčerpané kapacitě v klimatické skříni, kde probíhal paralelní výzkum pracovníků katedry strojírenské technologie. Stárnutí bylo realizováno v solární klimatické skříni SUN 3600 (Vötsch; Německo), která využívá matalhalogenidové zářiče s intenzitou záření 400 až 1150 W·m⁻². Zařízení je vybaveno filtračním systémem Indoor (simulující vnitřní podmínky za okenním sklem) a outdoor (simulující vnější podmínky). [64] Klimatické stárnutí bylo provedeno v souladu s normou DIN 75220 jako dlouhodobá zkouška, která probíhala za konstantních ozařovacích podmínek denního vnějšího klimatu ve vlhkém prostředí (tab. 3.6) po dobu 240 hodin. Teplota zkušební skříně byla přizpůsobena použité polymerní matici s hledem na oblast skelného přechodu.

Tab. 3.6 Podmínky klimatického stárnutí vnější - den

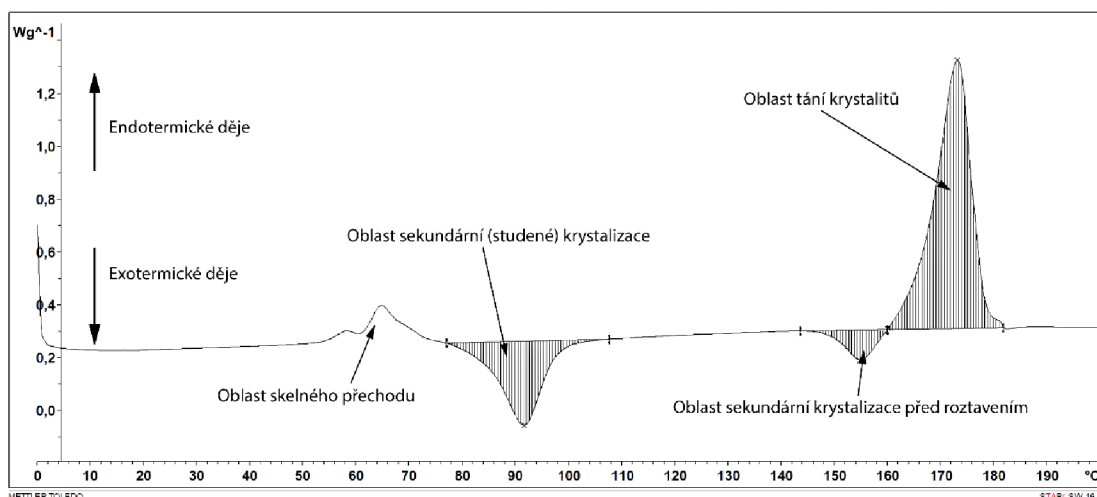
Měřená teplota černého standardu	Teplota zkušební skříně	Relativní vlhkost	Intenzita záření
70 °C	(28 ± 3) °C	(65 ± 5) %	(1000 ± 100) W·m ⁻²

Následující kapitola se zabývá měřením celkového stupně krystalinity v oblasti povrchu vzorku při zvyšování koncentrace plniva před a po klimatickém stárnutí pomocí diferenční

snímací kalorimetrie (DSC). Oblast povrchu vzorku je zvolena s ohledem na dosahovanou hloubku drážky opotřebení (Δh) kompozitů (viz kapitola 3.6.3).

3.5 Stanovení celkového stupně krystalinity kompozitních struktur diferenční snímací kalorimetrií

Podstatou měření diferenční snímací kalorimetrií (DSC) je plynulé ohřívání a ochlazování vlastního a referenčního vzorku, jímž je prázdná hliníková „pánvička“. Měření je rozdíl elektrického příkonu, který je potřebný k zachování nulového rozdílu teplot mezi vzorky. Při měření jsou sledovány změny fyzikálních, v některých případech i chemických, vlastností zkoumaného vzorku. Tyto změny se projevují uvolňováním nebo spotřebováním tepelné energie (exotermické, endotermické děje). Rozdíl příkonu je graficky zaznamenáván jako změna tepelného toku na čase nebo teplotě, viz obr. 3.9. [65]



Obr. 3.9 Příklad záznamu DSC křivky pro biokompozit PLLA KM5 ($10^{\circ}C \cdot min^{-1}$)

Pro stanovení celkového stupně krystalinity byla ze zkušebních vzorků pomocí rotačního mikrotomu Leica RM 2255 (Leica, Německo) odebrána povrchová vrstva o tloušťce 20 μm , která je nejvíce ovlivněná klimatickým stárnutím. Materiál byl analyzován diferenční snímací kalorimetrií (DSC) dle mezinárodní normy ISO 11357. Měření probíhalo na zařízení Mettler Toledo DSC1/700 (Mettler Toledo, Švýcarsko), vybavené vzorkovacím robotem s 34 pozicemi pro automatizované zakládání vzorků, viz obr. 3.10. Kalorimetr má široký teplotní rozsah od $(-80$ do $700)^{\circ}C$ v jednom měření. Připravené vzorky byly zváženy na vahách Mettler Toledo XSE 105 Dual Range (Mettler Toledo, Švýcarsko) a upraveny na rozměry, tak aby bylo dosaženo hmotnosti vzorků $(2,4 \pm 0,5)$ mg. Po zvážení byly vloženy do hliníkových „pánviček“ s víčkem, ve kterých byly následně pomocí ručního lisu zalisovány a vloženy do zásobníku kalorimetru. Měření probíhalo v atmosféře dusíku (pro zamezení předčasné degradace materiálu), s rychlostí

cirkulace 50 ml·min⁻¹ dle teplotního profilu uvedeného v tab. 3.7., tj. z fáze prvního ohřevu, který odráží podmínky zpracování a vliv klimatického stárnutí na celkový stupeň krystalinity vzorku. Pro zjištění stupně krystalinity (X_c) byly sledovány hodnoty měrné entalpie tání krystalitů (ΔH_m), měrné entalpie sekundární (studené) krystalizace (ΔH_{cc}) a měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením (ΔH_{pc}). Dle vztahu (3.2) byl následně stanoven celkový stupeň krystalinity (X_c). Naměřené a vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tab. 3.8 a v tab. 3.9. DSC křivky jsou uvedeny v příloha P2.

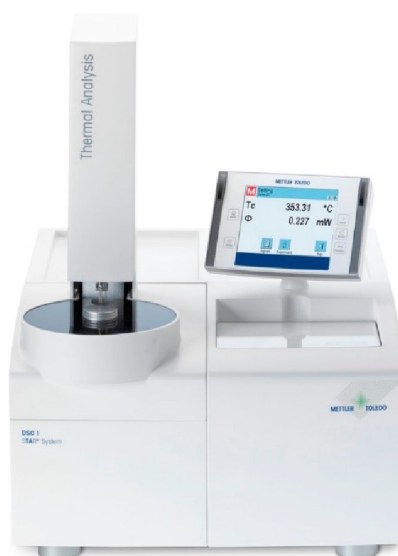
Tab. 3.7 DSC program

DSC program - ohřev	
Parametr	Hodnota
Počáteční teplota [°C]	0
Konečná teplota [°C]	200
Rychlost ohřevu [°C·min ⁻¹]	10

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{pc} - \Delta H_{cc}}{\Delta H_{m100} \cdot (1 - w)} \cdot 100 [\%] \quad (3.2)$$

Kde je:

- ΔH_m změna měrná entalpie tání krystalitů [J·g⁻¹],
- ΔH_{pc} změna měrné entalpie sekundární krystalizace před roztavením [J·g⁻¹],
- ΔH_{cc} změna měrné entalpie sekundární (studené) krystalizace [J·g⁻¹],
- ΔH_{m100} změna entalpie tání 100 % krystalického polymeru (pro PLLA = 106 [J·g⁻¹]) [66]
- w podíl plniva



Obr. 3.10 Mettler Toledo DSC1/700 [67]

Tab. 3.8 Sledované hodnoty z DSC křivek u vzorků před klimatickým stárnutím

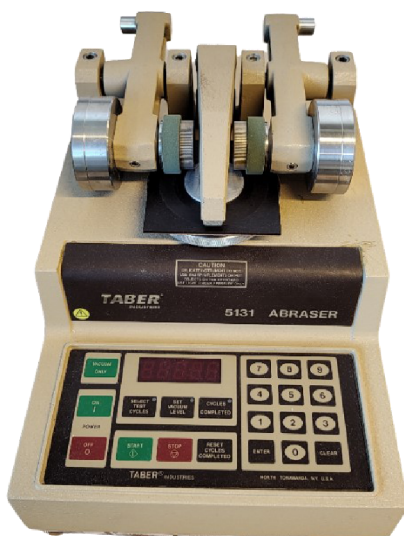
Šarže	Před klimatickým stárnutím			
	ΔH_m [J·g ⁻¹]	ΔH_{pc} [J·g ⁻¹]	ΔH_{cc} [J·g ⁻¹]	X _c [%]
PLLA	42,63	2,51	31,64	8
PLLA KN 5	48,04	5,85	23,51	19
PLLA KN 10	46,41	6,80	23,52	17
PLLA KN 15	44,45	5,44	20,37	21
PLLA KN 20	44,56	4,38	20,03	24
PLLA KM 5	46,00	6,23	22,87	17
PLLA KM 10	47,55	5,64	22,53	20
PLLA KM 15	47,70	4,02	20,77	25
PLLA KM 20	45,32	3,05	15,84	31
PLLA RH 10	46,61	4,89	21,62	21
PLLA RH 15	45,70	4,93	19,26	24
PLLA RH 20	46,00	4,51	18,27	27

Tab. 3.9 Sledované hodnoty z DSC křivek u vzorků po klimatickém stárnutí

Šarže	Po klimatickém stárnutí			
	ΔH_m [J·g ⁻¹]	ΔH_{pc} [J·g ⁻¹]	ΔH_{cc} [J·g ⁻¹]	X _c [%]
PLLA	47,83	5,63	27,54	14
PLLA KN 5	48,93	-	8,31	40
PLLA KN 10	48,44	-	7,46	43
PLLA KN 15	49,35	-	10,11	44
PLLA KN 20	44,46	0,45	1,92	50
PLLA KM 5	50,34	-	13,26	37
PLLA KM 10	47,60	-	8,95	41
PLLA KM 15	46,85	-	6,82	44
PLLA KM 20	46,07	-	7,36	46
PLLA RH 10	49,36	-	7,77	44
PLLA RH 15	43,85	-	7,50	40
PLLA RH 20	43,84	-	6,39	44

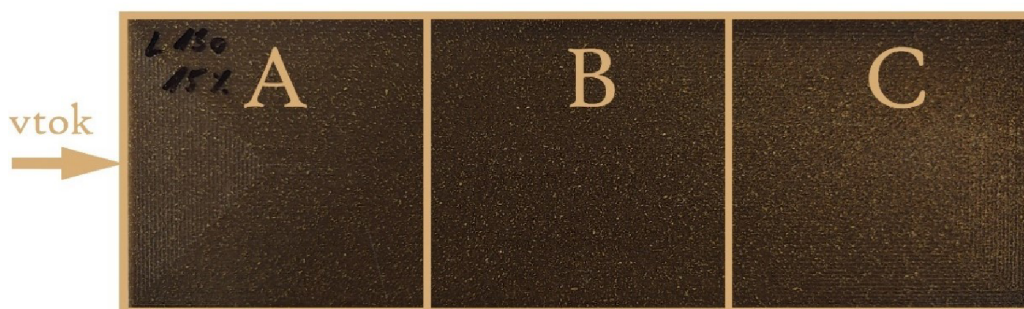
3.6 Abrazivní opotřebení kompozitních struktur

Abrazivní opotřebení kompozitních struktur bylo realizováno na zařízení Taber Abraser 5131 (viz obr. 3.11) osazeným dvojicí pružných brusných kotoučů CS-17 Calibrase skládající se z pryže a částic oxidu hlinitého s přidavným zatížením 1000 g na každém rameni. Testované vzorky byly vystaveny abrazivnímu opotřebení po dobu 1000 cyklů, přičemž každých 500 cyklů probíhalo čištění kotoučů (z důvodů uvedených v kapitole 2.5.3). Měření probíhalo v suchém prostředí za standardní teploty (23 ± 2) °C a relativní vlhkosti vzduchu (50 ± 10) %.



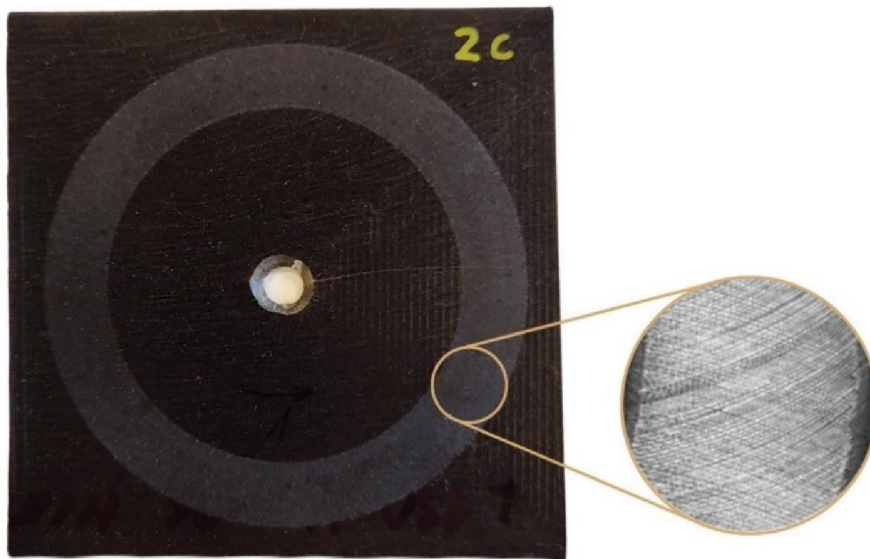
Obr. 3.11 Taber Abraser 5131

Ze vstříkované kompozitní desky byly pro každý materiálový systém připraveny tři zkušební vzorky ve tvaru destičky o rozměrech (100×100×2) mm, které reprezentují oblasti s různou vzdáleností od vtoku (A, B, C), viz obr. 3.12. Vzhledem k průběhu tlaku v dutině vstříkovací formy lze očekávat nehomogenitu vlastností výstřiků a tím i odolnosti vůči otěru způsobenou zejména nerovnoměrným rozložením plniva v matrici. Následně byl uprostřed každé destičky vyvrtán otvor o průměru přibližně 6,4 mm, který sloužil k upnutí vzorku do tribometru.



Obr. 3.12 Zkušební vzorky odebrané ze vstříkované desky v různé vzdálenosti od vtoku

Otěr byl vytvářen kontaktem testovaného vzorku otáčejícího se kolem svislé osy rychlostí 60 ot·min⁻¹ proti rotaci dvou brusných kotoučů. Kotouče byly poháněny vzorkem v opačných směrech kolem vodorovné osy posunutě tangenciálně od osy vzorku. Jeden brusný kotouč třel vzorek směrem ven k obvodu a druhý směrem dovnitř ke středu. Výsledné otěry tvoří vzor zkřížených oblouků na ploše přibližně 30 cm². [68] Důležitou vlastností zkoušky je, že se kotouče pohybují po povrchu vzorku po celém kruhu, čímž hodnotí odolnost proti otěru ve všech úhlech, viz obr. 3.13.



Obr. 3.13 Příklad opotřebení biokompozitů u PLLA KM5 po 1000 cyklech

Pro hodnocení abrazivního opotřebení byly využity tři různé metody:

- Metoda úbytku hmotnosti
- Metoda úbytku objemu
- Metoda měření hloubky opotřebení

3.6.1 Hodnocení abraze metodou úbytku hmotnosti

Metoda úbytku hmotnosti vychází z rozdílu hmotnosti vzorků před a po opotřebení (viz příloha P5), přičemž z důvodu případného porovnávání s jinými vzorky vystaveným jinému počtu cyklů byl na jeho základě stanoven tzv. taberův hmotnostní index opotřebení (i_m) dle rovnice (2.2). Hodnoty hmotnostního indexu opotřebení pro jednotlivé materiálové systémy jsou uvedeny v tab. 3.10 a tab. 3.11.

$$i_m = \frac{(m_1 - m_2) \cdot 1000}{n} \quad (2.2)$$

Kde je:

- m_1 hmotnost před opotřebením [mg];
 m_2 hmotnost po opotřebením [mg];
 n počet cyklů [-].

Tab. 3.10 Metoda úbytku hmotnosti PLLA a kompozitních struktur před stárnutím

Šarže	Taberův index opotřebení i_m [mg] – před stárnutím			
	A	B	C	$\bar{\sigma} \pm s$
PLLA	34	32	29	32 ± 2
PLLA KN 5	36	33	47	39 ± 6
PLLA KN 10	38	40	37	38 ± 1
PLLA KN 15	42	39	44	42 ± 2
PLLA KN 20	43	44	42	43 ± 1
PLLA KM 5	43	37	38	39 ± 3
PLLA KM 10	45	45	52	47 ± 3
PLLA KM 15	54	47	46	49 ± 3
PLLA KM 20	60	53	42	52 ± 8
PLLA RH 10	22	36	37	31 ± 7
PLLA RH 15	35	34	37	35 ± 2
PLLA RH 20	38	35	39	37 ± 2

Tab. 3.11 Metoda úbytku hmotnosti PLLA a kompozitních struktur po stárnutí

Šarže	Taberův index opotřebení i_m [mg] – po stárnutí			
	A	B	C	$\bar{\sigma} \pm s$
PLLA	28	27	19	25 ± 4
PLLA KN 5	37	38	40	38 ± 1
PLLA KN 10	47	44	41	44 ± 3
PLLA KN 15	64	51	46	53 ± 8
PLLA KN 20	54	54	47	51 ± 3
PLLA KM 5	40	46	41	42 ± 3
PLLA KM 10	47	38	41	42 ± 3
PLLA KM 15	42	45	47	45 ± 2
PLLA KM 20	55	50	50	52 ± 2
PLLA RH 10	42	34	34	37 ± 4
PLLA RH 15	50	38	31	40 ± 8
PLLA RH 20	57	38	47	47 ± 8

3.6.2 Hodnocení abraze metodou úbytku objemu

Metoda hodnocení úbytku objemu využívá hodnoty z měření hustoty a hmotnosti (viz kapitola 3.3.2 a 3.6.1). Z těchto hodnot je dle rovnice (3.3) vypočítán taberův objemový index opotřebení (i_v) zahrnující vliv rozdílné hustoty materiálu vlivem různého typu a množství plniv v matrici. Výsledné hodnoty jsou zaznamenány v tab. 3.12 a tab. 3.13.

$$i_v = \frac{\Delta m \cdot 1000}{\rho_s \cdot n} \cdot 1000 \quad (3.3)$$

Kde je:

Δm rozdíl hmotností před a po opotřebením [mg];

n počet cyklů [-];

ρ_s hustota vzorků [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$].

Tab. 3.12 Metoda úbytku objemu PLLA a kompozitních struktur před stárnutím

Šarže	Taberův index opotřebení i_v [mm^3] – před stárnutím			
	A	B	C	$\bar{\sigma} \pm s$
PLLA	27,6	25,6	22,8	25,3 ± 2,0
PLLA KN 5	28,8	26,1	37,6	30,8 ± 4,9
PLLA KN 10	30,3	31,6	29,5	30,5 ± 0,9
PLLA KN 15	33,5	31,3	34,8	33,2 ± 1,4
PLLA KN 20	33,8	34,6	33,5	34,0 ± 0,5
PLLA KM 5	34,2	29,4	30,5	31,4 ± 2,0
PLLA KM 10	36,0	35,7	41,3	37,7 ± 2,6
PLLA KM 15	42,6	37,3	36,5	38,8 ± 2,7
PLLA KM 20	47,5	41,9	32,9	40,8 ± 6,0
PLLA RH 10	17,1	28,2	28,9	24,8 ± 5,4
PLLA RH 15	27,1	26,4	29,4	27,6 ± 1,3
PLLA RH 20	29,3	27,0	30,4	28,9 ± 1,4

Tab. 3.13 Metoda úbytku objemu PLLA a kompozitních struktur po stárnutí

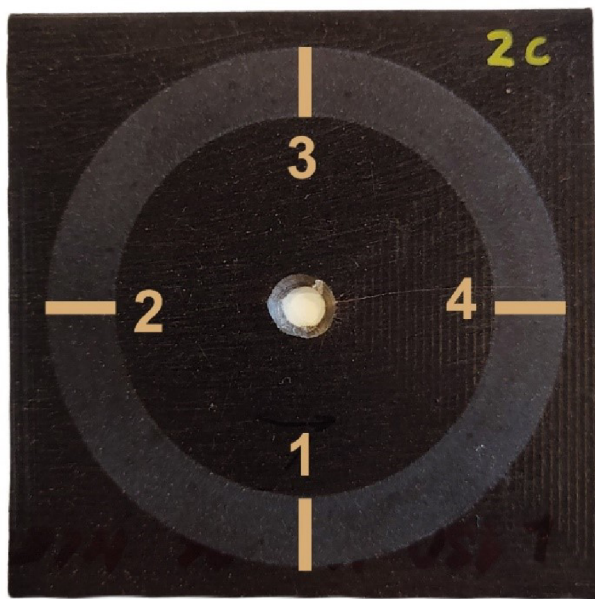
Šarže	Taberův index opotřebení i_v [mm ³] – po stárnutí			
	A	B	C	$\bar{\varnothing} \pm s$
PLLA	22,4	21,6	15,2	19,7 ± 3,2
PLLA KN 5	29,5	30,3	31,9	30,6 ± 1,0
PLLA KN 10	37,7	34,8	32,7	35,1 ± 2,0
PLLA KN 15	50,8	40,2	36,3	42,4 ± 6,1
PLLA KN 20	42,8	42,5	37,1	40,8 ± 2,6
PLLA KM 5	31,9	36,7	32,7	33,8 ± 2,1
PLLA KM 10	37,0	30,3	32,9	33,4 ± 2,7
PLLA KM 15	33,4	35,3	37,4	35,4 ± 1,7
PLLA KM 20	43,2	39,7	40,0	40,9 ± 1,6
PLLA RH 10	33,2	26,9	26,9	29,0 ± 3,0
PLLA RH 15	39,3	29,8	24,3	31,1 ± 6,2
PLLA RH 20	44,4	29,6	36,6	36,9 ± 6,0

3.6.3 Hodnocení abraze metodou měřením hloubky opotřebení

V souladu se zadáním diplomové práce byla místa opotřebení hodnocena profilometrickým měřením geometrie (profilu) drážky opotřebení. Měření probíhalo pouze u nestárnutých vzorků z důvodu jejich deformace po stárnutí, která znemožnila kvalitativní hodnocení touto metodou. Hodnotícím kritériem byla průměrná hloubka opotřebení stanovená v definovaných místech drážky, které byly pro každý hodnocený vzorek identické. Měření probíhalo u každého vzorku čtyřikrát (vzorek otáčen o 90°), viz obr. 3.14. K tomu byl použit mechanický profilometr Bruker Dektak XT s diamantovým hrotem, jehož průměr činil 2 μm . Při měření se pohyboval stolek se vzorkem, který byl v kontaktu s hrotem pohybujícím se vertikálně, čímž bylo možné měřit vertikální odchylky až do 1 mm. Měření probíhalo dle nastavených parametrů, viz tab. 3.14.

Tab. 3.14 Nastavené parametry profilometru

Skenovací dráha	Přítlak	Doba skenu	Rozlišení
15 000 μm	10 mg	60 s	524 μm /krok



Obr. 3.14 Místa opotřebování

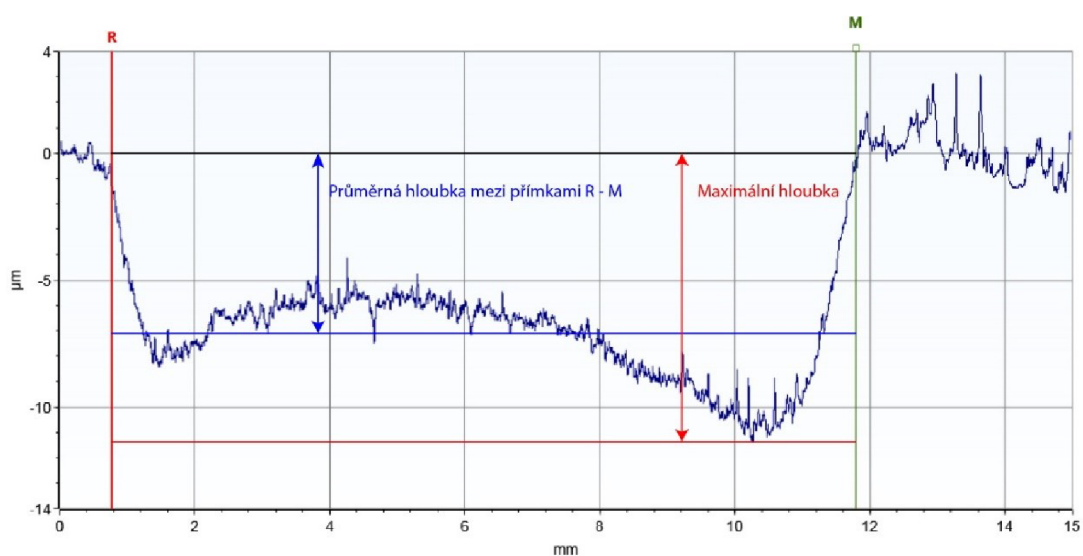
Výsledkem měření je profil drážky (viz obr. 3.15), u kterého se stanovila průměrná hloubka drážky, ze které se poté dle vztahu (2.3) vypočítal Taberův hloubkový index opotřebenění (i_h), jehož hodnoty jsou zaznamenány v tab. 3.15. Dílčí výsledky ze záznamu profilometrie viz příloha P6.

$$i_h = \frac{\Delta h \cdot 1000}{n} \quad (2.3)$$

Kde je:

Δh hloubka drážky [μm];

n počet cyklů [-].



Obr. 3.15 Profil drážky opotřebenění

Tab. 3.15 Metoda hloubky opotřebení

Šarže	Taberův index opotřebení i_h [μm]– před stárnutím			
	A	B	C	$\bar{x} \pm s$
PLLA	7,5 ± 0,4	8,2 ± 0,8	8,5 ± 0,9	8,1 ± 0,8
PLLA KN 5	9,1 ± 0,6	8,6 ± 1,0	9,8 ± 1,0	9,2 ± 1,0
PLLA KN 10	12,9 ± 3,0	10,8 ± 0,5	13,2 ± 1,9	12,3 ± 2,4
PLLA KN 15	14,4 ± 2,1	12,5 ± 1,3	11,8 ± 1,9	12,9 ± 2,1
PLLA KN 20	12,5 ± 1,4	12,5 ± 2,6	11,9 ± 1,7	12,3 ± 2,0
PLLA KM 5	7,8 ± 0,9	10,3 ± 2,1	11,6 ± 1,4	9,9 ± 2,2
PLLA KM 10	13,3 ± 5,0	9,8 ± 2,0	12,7 ± 1,8	11,9 ± 3,6
PLLA KM 15	13,6 ± 2,4	13,9 ± 2,3	14,4 ± 0,9	13,9 ± 2,0
PLLA KM 20	11,2 ± 1,8	12,9 ± 1,8	12,9 ± 0,8	12,3 ± 1,8
PLLA RH 10	6,8 ± 1,3	11,2 ± 3,2	7,9 ± 1,8	8,6 ± 2,9
PLLA RH 15	11,2 ± 5,3	8,8 ± 1,4	9,6 ± 1,1	9,9 ± 3,4
PLLA RH 20	10,3 ± 1,3	9,3 ± 1,4	7,4 ± 3,3	9,0 ± 2,5

3.7 Morfologická analýza povrchu a lomových ploch

Z důvodu zhodnocení adheze plniva k biopolymerní matici a hodnocení morfologie povrchu a dílů před a po klimatickém stárnutí, které je použito v diskuzi diplomové práce, byla použita skenovací elektronová mikroskopie (SEM) umožňující zobrazení povrchu vzorku ve vysokém rozlišení. [69] Metoda využívá interakci elektronového svazku se vzorkem, který následně produkuje různé signály, obsahující informace o topografii povrchu a složení vzorku. Pro jejich získání musí být mikroskop opatřen příslušnými detektory, sbírající tyto data. Pro toto měření byl využíván detektor sekundárních elektronů, který je standardní součástí všech skenovacích elektronových mikroskopů. Sekundární elektrony jsou generovány přímo z místa dopadu primárního svazku a poskytují převážně topografickou informaci s rozlišovací schopností 5 – 15 nm. [70–72]

Před samotnou analýzou byly vzorky připevněny na terčíky a následně se pro zlepšení elektrické vodivosti nechaly pokovit vrstvou platina/paladium o tloušťce 6 nm v zařízení Leica EM ACE600 (Leica, Německo), viz obr. 3.16. Měření probíhalo na zařízení TESCAN MIRA3 (TESCAN, Česká republika), viz obr. 3.17, který je vybavený Schottkyho emitorem s vysokým jasnem umožňující generování obrázků s vysokým rozlišením (až 1 nm) a nízkým šumem. [73] Měření probíhalo ve vakuu, kde za působení svazku elektronů na povrch vzorků vznikaly SEM snímky.



Obr. 3.16 Leica EM ACE600



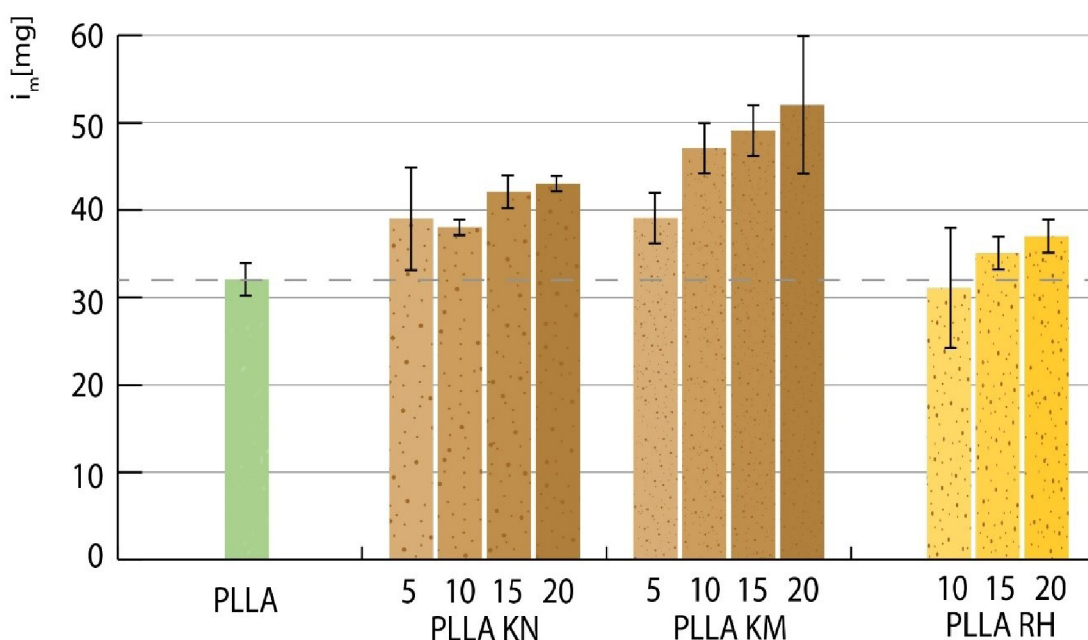
Obr. 3.17 TESCAN MIRA3

4 Vyhodnocení a diskuse výsledků

V rámci diplomové práce je hodnocen vliv přírodního plniva na abrazivní opotřebení PLLA kompozitů před a po klimatickém stárnutí. Míra opotřebení je hodnocena na základě měřeného úbytku hmotnosti, spočítaného úbytku objemu a profilometrickým měřením hloubky opotřebení.

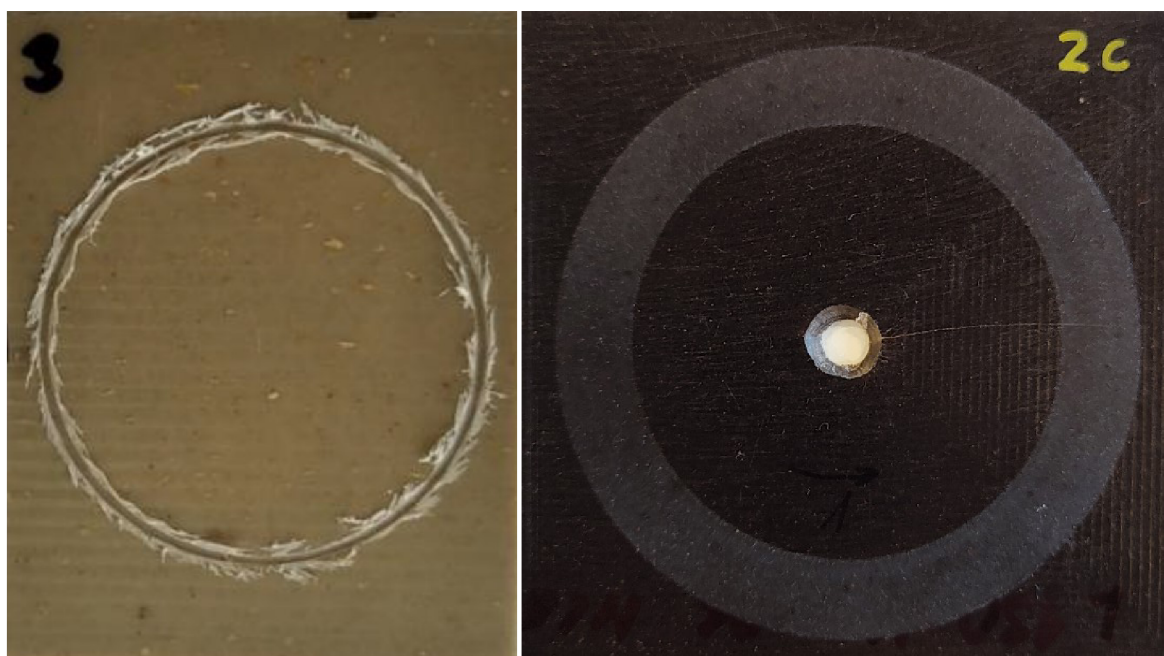
4.1 Vyhodnocení abrazivního opotřebení před klimatickým stárnutím

Výsledky měření úbytku hmotnosti přepočítané dle vztahu (2.2) na taberův hmotnostní index (i_m) pro vzájemné porovnání typů a množství výztuže (viz kapitola 3.6.1) jsou znázorněny na obr. 4.1. Z experimentálního měření vyplývá, že abrazivní opotřebení vytvořené brusnými kotouči roste se zvyšujícím se obsahem plniva. Největší abrazivní opotřebení lze pozorovat po přidání mleté kávové sedliny v množství 20 hm. %, kdy se taberův hmotnostní index zvýšil až o 63 % (vzhledem k rozptylu měřených hodnot jsou rozdíly v opotřebení při obsahu odpadního plniva ≥ 10 hm. % statisticky diskutabilní). Tento trend lze také pozorovat v bakalářské práci Doležala [47], který rovněž pozoroval rostoucí abrazivní opotřebení vytvořené metodou pin on flat u kompozitu na bázi ABS s cukrovarskými řízků. Boufi a spol. [74] porovnávali úbytek hmotnosti při otěru metodou taber abraser polyvinylchloridu (PVC) a PVC plněného až 50 hm. % mletými olivovými peckami a zjistili, že úbytek hmotnosti a tím tedy i abrazivní opotřebení se s přidávkou plniva zvětšuje stejně jako v této práci. Sníženou odolnost proti abrazi přisuzují zvýšené tuhosti po přidání plniva do PVC nebo zvýšené drsnosti povrchu v důsledku vyčnávání částic.



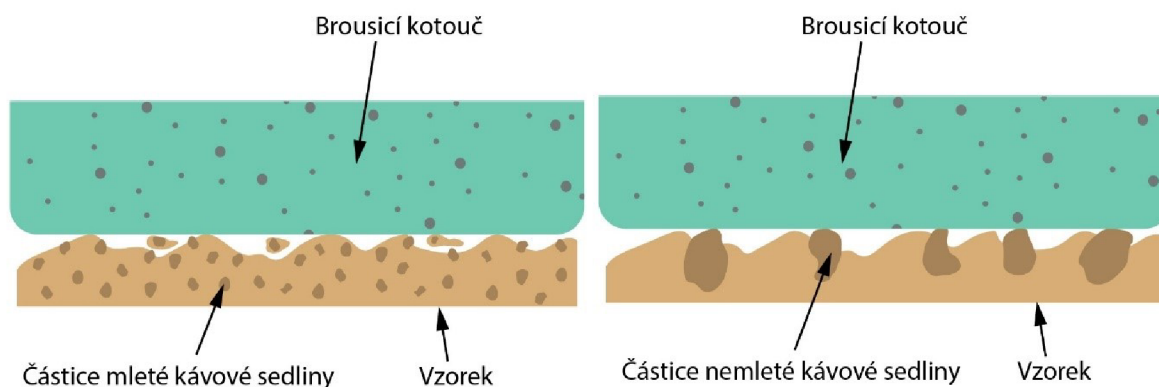
Obr. 4.1 Porovnání průměrného taberova hmotnostního indexu čisté PLLA a biokompozitních struktur

Tyto výsledky nekorrespondují se závěry Kramsové [4], jejíž výsledky ukazují naopak na zlepšení abrazivní odolnosti PLLA Luminy L130 při přidání kávové sedliny. Tato změna však může být důsledkem použití jiné metody pro vytvoření abrazivního opotřebení, kdy Kramsová použila metodu pin on disk. Rupert ve své studii [75] porovnával abrazivní opotřebení vzniklé metodou taber abraser a pin on disk. Rupert uvádí, že na rozdíl od kotoučů taber, kde dochází k odlamování starých částic a následnému obnažení nových, vznikají na povrchu pinu nerovnosti v důsledku plastické deformace, kdy dochází k jeho otupení (není další přísun nových abrazivních částic) a z tohoto důvodu je ztráta materiálu během abrazivního opotřebování metodou pin on disk způsobena především rýhováním, které vede k velké plastické deformaci ale malému úběru materiálu. Porovnání opotřebovaných ploch u obou těchto metod lze pozorovat na obr. 4.2.



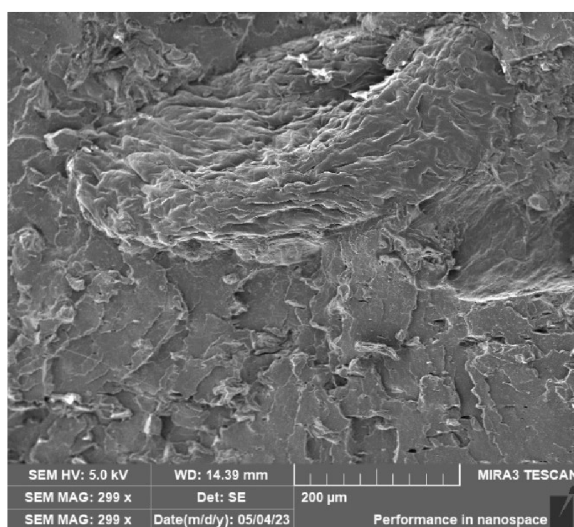
*Obr. 4.2 Abrazivní opotřebení vzniklé různými metodami:
pin on disk [4] vlevo, taber abraser vpravo*

Při použití mleté kávové sedliny se projevila efekt velikosti částic v podobě snížení odolnosti proti opotřebení. To je pravděpodobně způsobeno úběrem malých částic plniva spolu s polymerními úlomky při opotřebování, zatímco větší částice byly opotřebovány postupným úběrem (nebyly vytrhávány z matrice). Pro toto tvrzení musí kompozit vykazovat dobrou adhezi na mezifázovém rozhraní. Tento mechanismus opotřebení, který ve své studii uvádí i Durnand [76], zabývající se opotřebením u epoxidových kompozitů plněných keramickými částicemi, je pro mletou a nemletou kávovou sedlinu znázorněn na obr. 4.3.

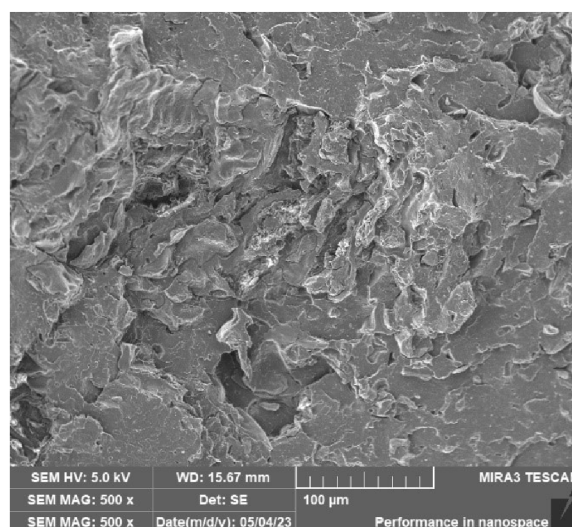


Obr. 4.3 Mechanismus opotřebení pro mletou a nemletou kávovou sedlinu

Pro ověření zda částice vykazovaly dobrou adhezi na mezifázovém rozhraní byla provedena SEM analýza (viz kapitola 3.7). Na obr. 4.4 a obr. 4.5 lze pozorovat lomové plochy kompozitu PLLA KN20 a PLLA KM20, které byly vytvořeny rázem na vzorcích ochlazených v kapalném dusíku. Na lomových plochách lze pozorovat částice kávové sedliny, které jsou dobře obalené matricí a vykazují velmi dobrou adhezi na mezifázovém rozhraní.



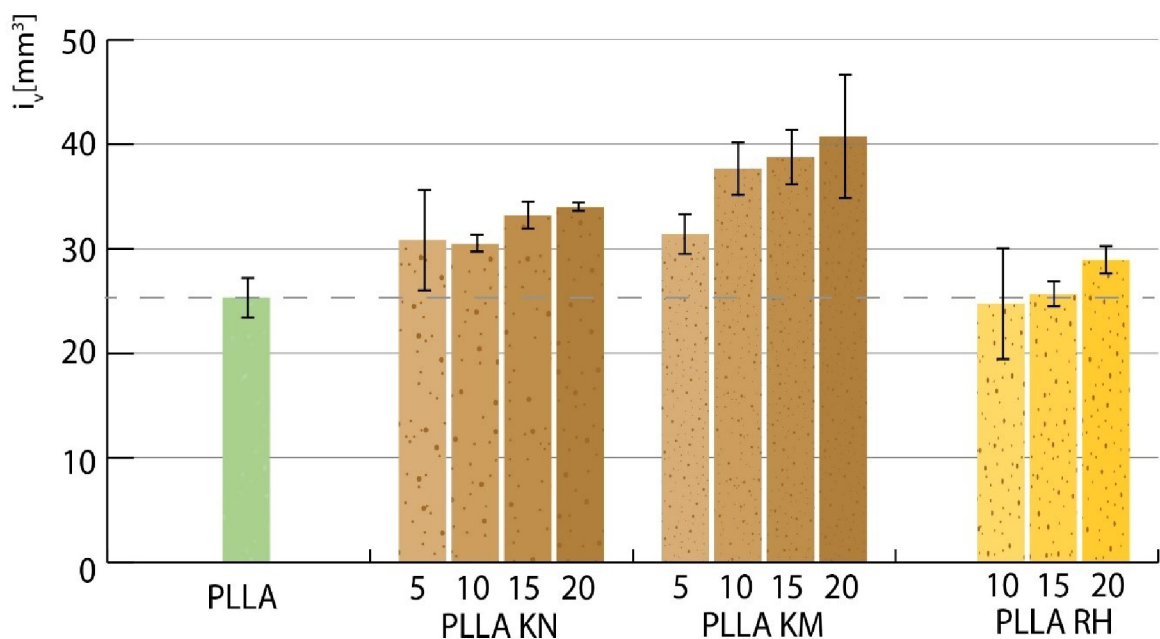
Obr. 4.4 Lomová plocha kompozitu PLLA KN20



Obr. 4.5 Lomová plocha kompozitu PLLA KM20

Výsledné hodnoty úbytku objemu přepočítané na taberův objemový index (i_v), které lze pozorovat na obr. 4.6 odrážejí stejné poznatky jako v případě hmotnostního úbytku. K největšímu abrazivnímu opotřebení došlo také u PLLA KM20, kde bylo zaznamenáno navýšení abrazivního opotřebení o 61 % (namísto 63 % při hmotnostní metodě). Tyto hodnoty lze však považovat za přesnější, z důvodu zahrnutí změny hustoty vzorku při zvyšování obsahu plniv v matrici. Největšího rozdílu abrazivního opotřebení mezi mletou a nemletou kávovou sedlinou, dosahuje kompozitní systém o koncentraci 10 hm. % plniva.

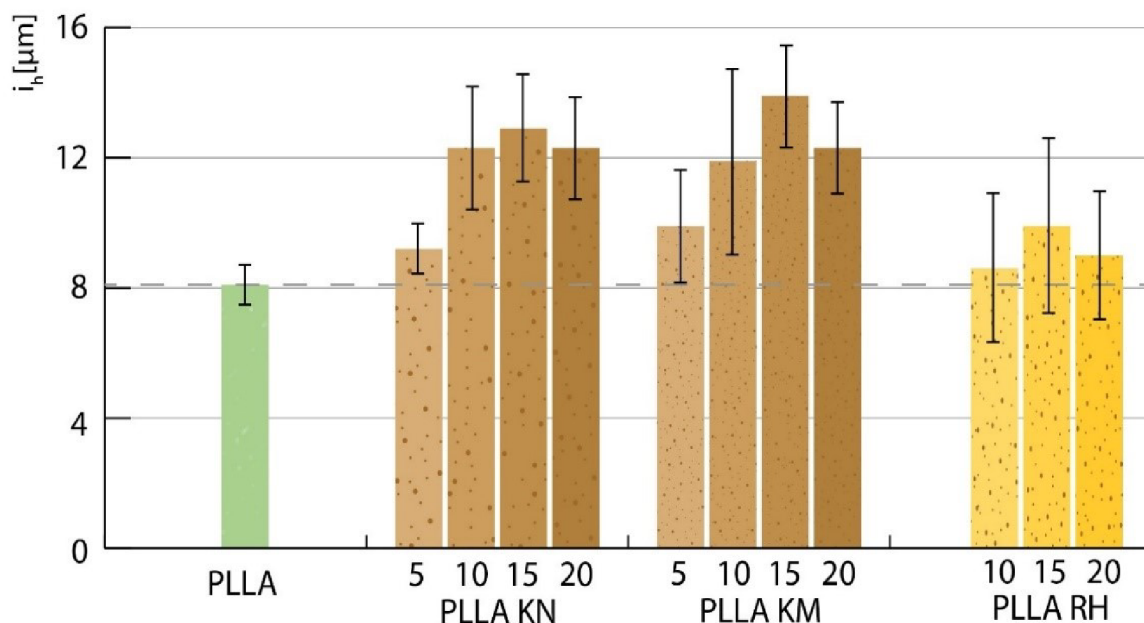
Kompozitní systémy s částicemi rýžových slupek v PLLA matrici vykazují vyšší odolnost opotřebení než kompozity na bázi kávové sedliny, což jak ukazují některé studie je dáno přítomností SiO₂ v rýžových slupkách. Např Wang pozoroval ve své práci, že přidáním nanočástic SiO₂ do PEEK se zlepšuje abrazivní odolnost a nejlepších výsledků dosáhl při jejich obsahu 7,5 hm. %. Při koncentraci 20 hm. % lze pozorovat 14% zvýšení taberova objemového indexu oproti čisté matrici. Při snižování obsahu tohoto plniva vykazují kompozitní systémy s 10 hm. % respektive 15 hm. % rýžových slupek přibližně stejné opotřebení jako u PLLA. Z grafické závislosti lze tedy předpokládat, že biokompozity PLLA s rýžovými slupkami by oproti čisté matrici mohly vykazovat lepší odolnost proti abrazi při obsahu plniva <10 hm. %.



Obr. 4.6 Porovnání průměrného taberova objemového indexu čisté PLLA a biokompozitních struktur

Hodnocením průměrné hloubky opotřebování, která je převedena na taberův hloubkový index (i_h), byly zjištěny rozdílné výsledky oproti předchozím metodám, týkající se především koncentrací s 20 hm. % plniv, viz obr. 4.7. Nejmenší abrazivní odolnosti vykazuje kompozit obsahující 15 hm. % mleté kávové sedliny, kde vzrostl index opotřebení o 71 % oproti čisté PLLA matrici. Hodnoty získané z profilometrického měření však vykazují vysoké směrodatné odchylky, které je třeba v interpretaci výsledků zohlednit a ze statistického hlediska jsou tyto změny neprůkazné. Značné rozptyly hodnot hloubky drážky opotřebení jsou způsobeny v samotném způsobu měření geometrie profilu drážky pomocí profilometrie diamantovým stylusem o průměru 2 μ m, která byla měřena ve čtyřech místech opotřebované plochy, nikoliv po celé její dráze, což tato metoda neumožňuje. Z tohoto důvodu se nejedná o vhodnou metodu hodnocení geometrie profilu

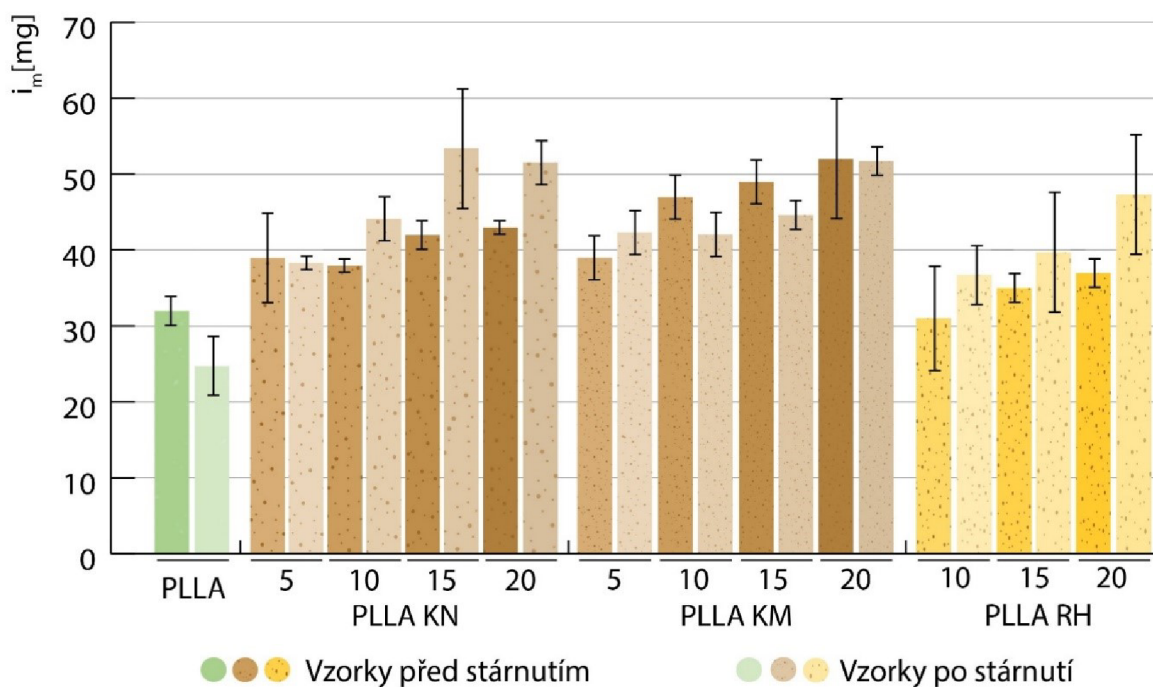
opotřebení kompozitních struktur. Nicméně výsledky této metody opět poukazují, že vyšší odolnosti vůči abrazi se vyznačují kompozity s mletými rýžovými slupkami.



Obr. 4.7 Porovnání průměrného taberova indexu z profilometrického měření čisté PLLA a biokompozitních struktur

4.2 Vyhodnocování vzorků po klimatickém stárnutí

Průměrné hodnoty taberova hmotnostního indexu před a po klimatickém stárnutí jsou graficky znázorněny na obr. 4.8. Na základě výsledných hodnot taberova hmotnostního indexu lze poukázat na negativní účinek klimatického stárnutí na kompozitní systémy, které obsahují nemletou kávovou sedlinu a rýžové slupky, tedy kompozity obsahující větší částice plniva. U kompozitního systému obsahujícího 20 hm. % rýžových slupek lze pozorovat zvýšení opotřebení vlivem klimatického stárnutí až o 34 % oproti nestárnuté šarži. V případě 20 hm. % nemleté kávové sedliny je tento nárůst opotřebení o 20 %. U kompozitů s mletou kávovou sedlinou jsou změny vzhledem k rozptylu měřených hodnot neprůkazné. Nevyššího abrazivního opotřebení dosahuje kompozitní systém obsahující kávovou sedlinu v koncentraci >15 hm. %, která je ve srovnání s nestárnutou čistou maticí až o 68 % vyšší. Zajímavých výsledků dosáhla čistá matrice, u které byla pozorována nižší hodnota taberova hmotnostního indexu po klimatickém stárnutí (o 22 %). Tento efekt je pravděpodobně způsoben v důsledku chemických a fyzikálních pochodů při klimatickém stárnutí, které souvisí se změnou molekulové a nadmolekulární struktury. Měřením objemového indexu toku taveniny (MVR) po roztavení výstřiků dle ČSN EN ISO 1133, viz tab. 4.1, byla prokázána vyšší tekutost u materiálu vystaveného klimatickému stárnutí, což poukazuje na krácení (štěpení) řetězců makromolekul.



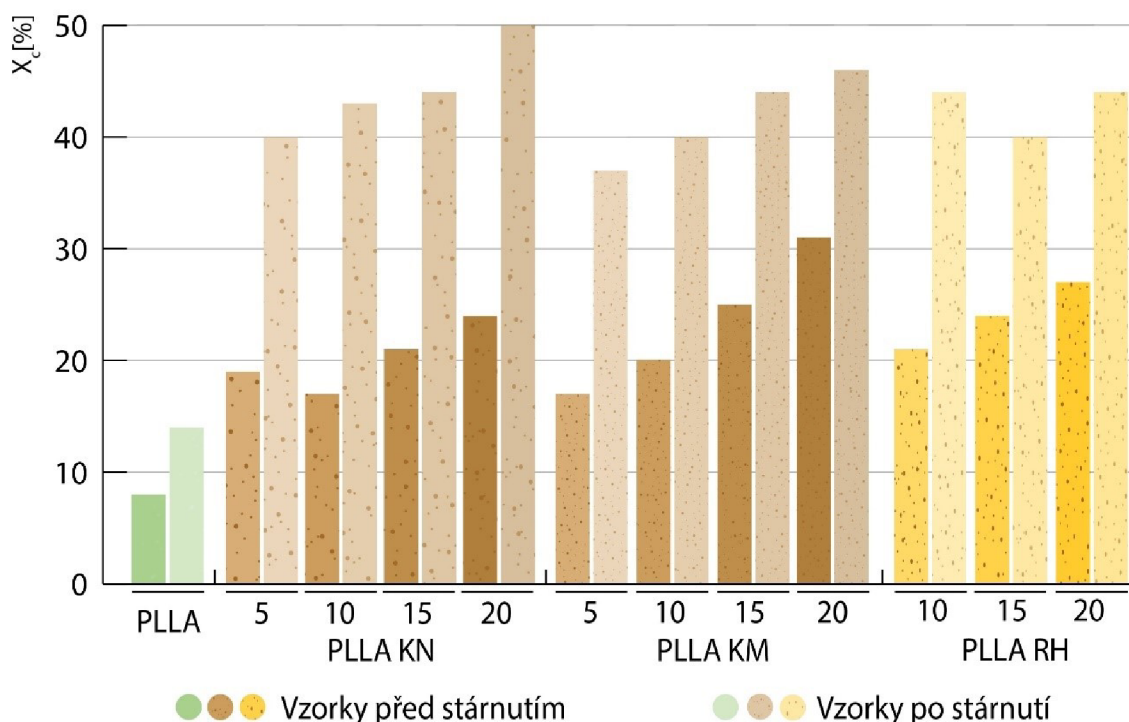
Obr. 4.8 Průměrné hodnoty taberova hmotnostního indexu u vzorků před a po klimatickém stárnutí

Tab. 4.1 Objemový index toku taveniny

Materiál	MVR [cm ³ ·10 min ⁻¹]	
	Před stárnutím	Po stárnutí
PLLA Luminy L130	9	10
PLLA KN20	39	71
PLLA KM20	58	76
PLLA RH20	5	9

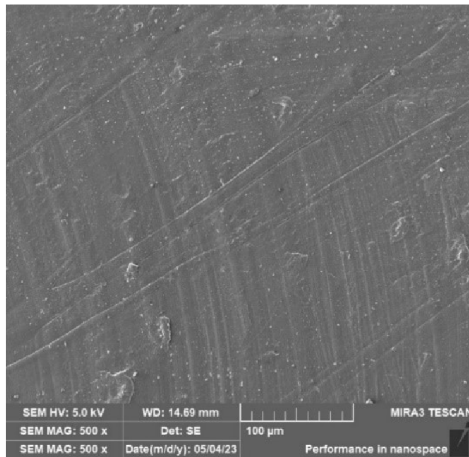
Pomocí DSC analýzy byl u stárnutých výstřiků zaznamenán nárůst stupně krystalinity, v případě PLLA o 75 %. Změna morfologie materiálových struktur může být způsobena jednak zvýšením teploty ozařovaného povrchu vzorku a s ním souvisejících konformačních změn makromolekul, ale také v důsledku zkracování řetězců makromolekul, které mohou následně vykazovat vyšší pohyblivost potřebnou pro tvorbu krystalické struktury materiálu. Z grafické závislosti na obr. 4.9 lze pozorovat, že se zvyšujícím se obsahem plniva roste i celkový stupeň krystalinity. Lze tedy konstatovat, že přírodní odpadní plniva ve formě kávové sedliny nebo rýžových slupek fungují v matici jako nukleační činidla, stejně jako ve studii Kramsové [4], která došla ke stejným poznatkům. Tuto skutečnost podporuje i studie Nováka [33], který také prokázal pozitivní účinek kávové sedliny na zvyšující se stupeň krystalinity. Z obr. 4.9 lze pozorovat zvýšení

celkového stupně krystalinity vlivem klimatického stárnutí u PLLA Luminy L130 o 75 %. V případě kompozitního systému s obsahem 20 hm. % nemleté kávové sedliny byl tento nárůst celkového stupně krystalinity vlivem klimatického stárnutí o více než dvojnásobek. Studie Seldéna [77] se zabývala vlivem stárnutí kompozitních struktur s polypropylenovou maticí a dřevními vlákny. Ve studii uvádí, že stárnutí způsobuje dodatečnou krystalizaci, což vede ke zhutnění povrchových vrstev a k následnému povrchovému popraskání materiálu. Dále došel ke zjištění, že neplněné vzorky nevykazovaly žádné trhliny ani povrchové poškození.

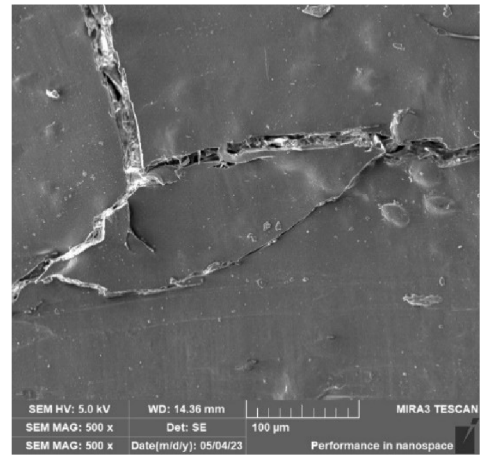


Obr. 4.9 Celkový stupeň krystalinity

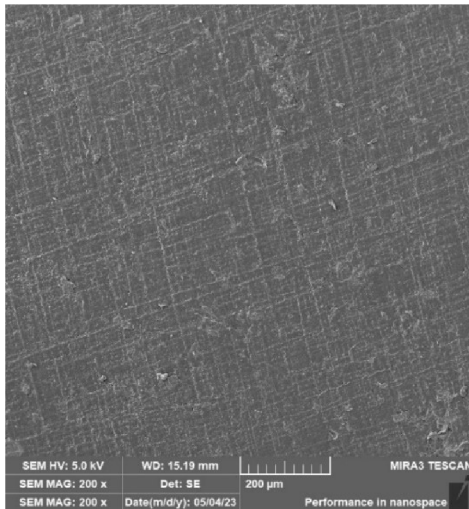
Pro zjištění, zda došlo nebo nedošlo k povrchovému poškození vzorků byla provedena SEM analýza jejich povrchů vzorků (viz kapitola 3.7) před a po klimatickém stárnutí. Z výsledků, které lze pozorovat na obr. 4.10 až obr. 4.13, je patrné že u stárnutých kompozitů s kávovou sedlinou nebo rýžovými slupkami docházelo k trhlinám na povrchu matrice, což způsobilo zhoršenou abrazivní odolnost těchto kompozitů. Při analýze povrchu opotřebované plochy (obr. 4.12) lze pozorovat, že při opotřebování došlo k úběru materiálu do takové hloubky, že byly trhliny odstraněny. U čisté PLLA matrice po klimatickém stárnutí (viz obr. 4.14) lze pozorovat hladký povrch bez porušení, což je v souladu s výše uvedenou studií Seldéna [77] a tedy nevzniká negativní účinek klimatického stárnutí na abrazivní odolnost tohoto materiálu (viz obr. 4.8).



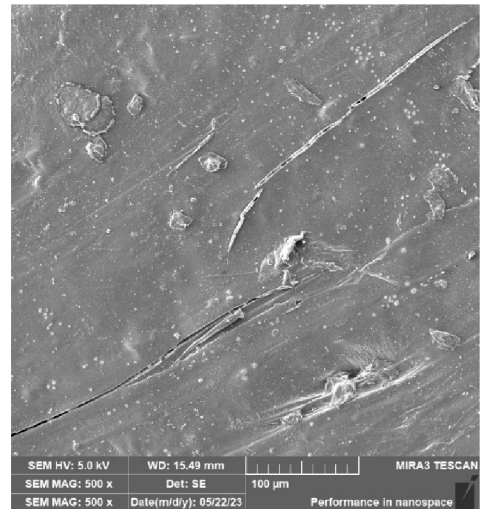
Obr. 4.10 Povrch kompozitu PLLA KN20 před stárnutím



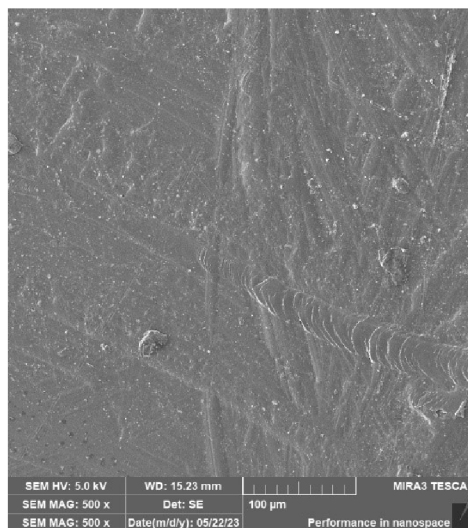
Obr. 4.11 Povrch kompozitu PLLA KN20 po stárnutí



Obr. 4.12 Povrch kompozitu PLLA KN20 po stárnutí a abrazivním opotřebení

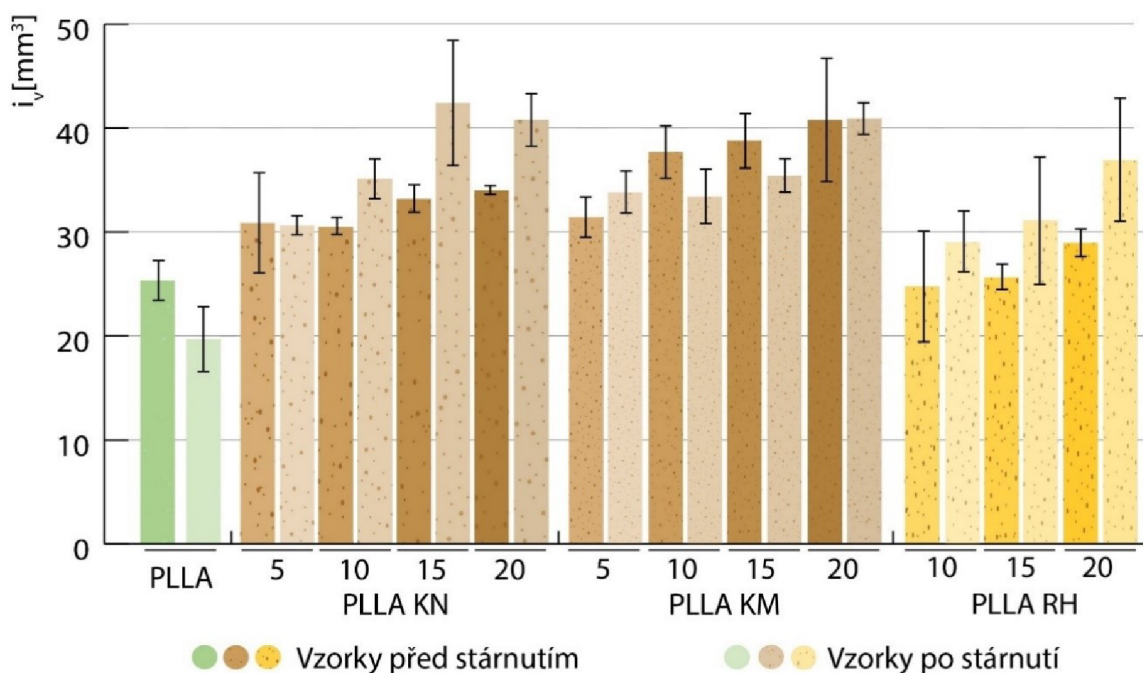


Obr. 4.13 Povrch kompozitu PLLA RH20 po stárnutí



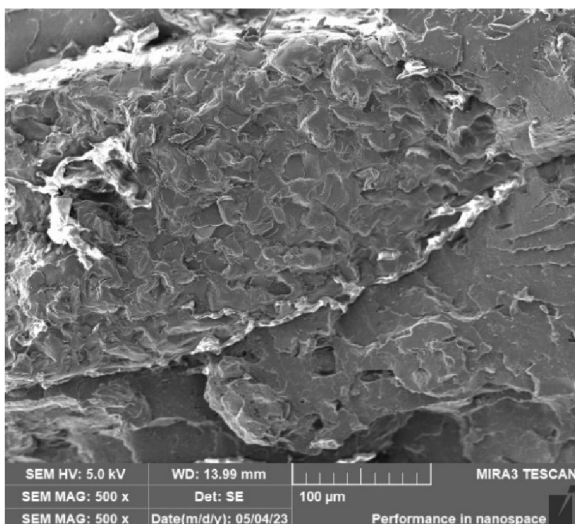
Obr. 4.14 Povrch čisté matrice PLLA

Určením objemového taberova indexu byly výsledky opět upřesněny. Z grafické závislosti (obr. 4.15) lze pozorovat stejný trend abrazivního opotřebení jako v případě vyhodnocování hmotnostní metodou, kdy největších hodnot abrazivního opotřebení dosahují kompozitní systémy s nejvyšším podílem plniva, u kterých proběhlo klimatické stárnutí. Například při použití nemleté kávové sedliny v koncentraci 15 hm. % lze pozorovat zvýšená hodnota taberova objemového indexu u stárnutého vzorku o 9 % oproti stejné šarži, u které stárnutí neproběhlo.

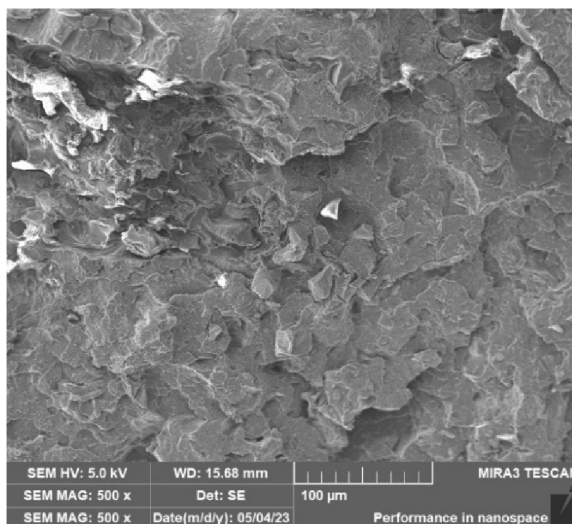


Obr. 4.15 Průměrné hodnoty taberova objemového indexu u vzorků před a po klimatickém stárnutí

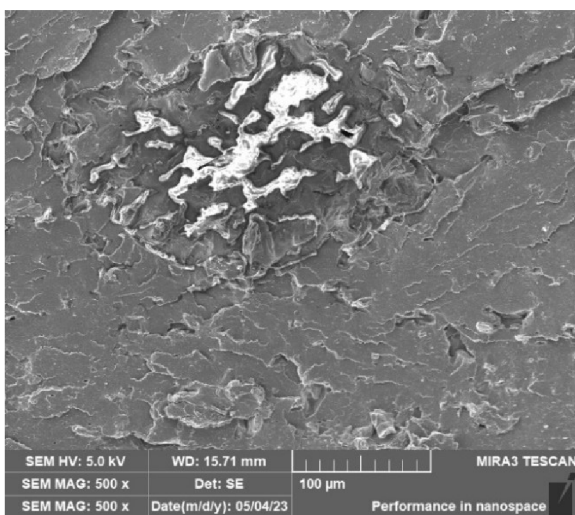
Pro zjištění, jak se změnila adheze mezi plnivem a matricí vlivem klimatického stárnutí, byly znovu pořízeny snímky lomových ploch skenovací elektronovou mikroskopií, viz obr. 4.16 až obr. 4.21. Z výsledků lze usuzovat, že vlivem stárnutí nedocházelo ke snížení adheze mezi matricí a plnivem, které by způsobovalo snížení abrazivní odolnosti kompozitu.



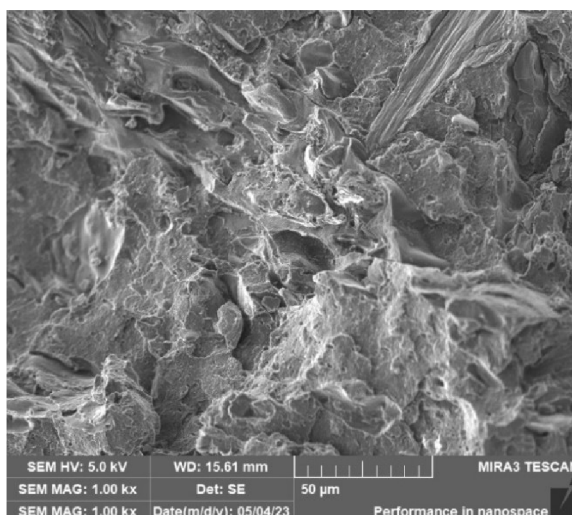
Obr. 4.16 Lomová plocha kompozitu PLLA KN20 před stárnutím



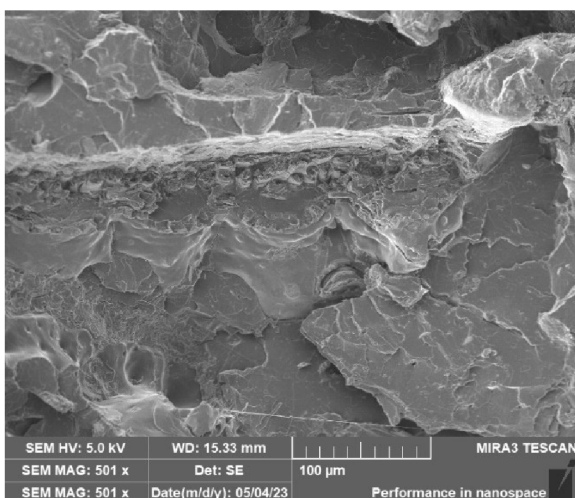
Obr. 4.17 Lomová plocha kompozitu PLLA KN20 po stárnutí



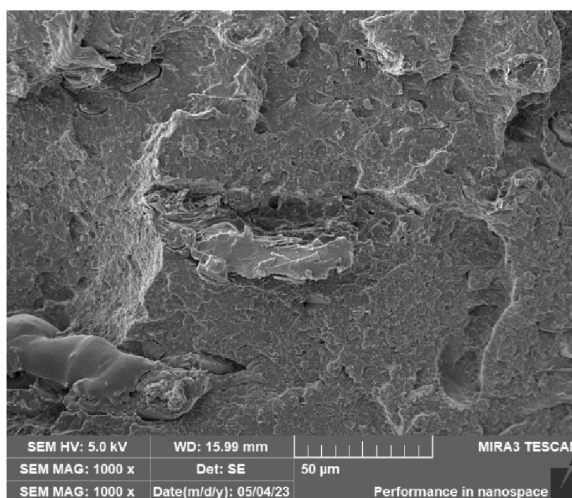
Obr. 4.18 Lomová plocha kompozitu PLLA KM20 před stárnutím



Obr. 4.19 Lomová plocha kompozitu PLLA KM20 po stárnutí



Obr. 4.20 Lomová plocha kompozitu PLLA RH20 před stárnutím



Obr. 4.21 Lomová plocha kompozitu PLLA RH20 po stárnutí

5 Závěr

Cílem diplomové práce bylo zhodnocení vlivu typu a množství přírodního odpadního plniva ve formě mletých rýžových slupek, mleté a nemleté kávové sedliny na abrazivní opotřebení biokompozitních struktur na bázi PLLA. Nad rámec této diplomové práce byl hodnocen vliv klimatického stárnutí na abrazivního opotřebení biokompozitních systémů. Pro detailnější popis výsledků byly zkoumány morfologické změny ve struktuře pomocí elektronové mikroskopie, diferenční snímací kalorimetrie a objemového indexu toku taveniny. Použitá polymerní matrice PLLA Luminy L130, resp. kompozitní struktury byly zpracovány vstřikováním za podmínek (teploty formy 20 °C) potlačující krystalizaci materiálu, tak aby studie umožnila zhodnocení abrazivní odolnosti u materiálu s převládající amorfni strukturou a vliv druhu plniva, jeho velikosti a podmínek stárnutí na abrazivní odolnost výstřiků v důsledku morfologických změn ve struktuře biokompozitů.

Ze získaných poznatků vyhodnocením metodou úbytku hmotnosti a objemu je zřejmé, že se zvyšujícím se množstvím plniva v PLLA matrici dochází k vyššímu opotřebení, kde byl navíc prokázán vliv velikosti částic na abrazivní opotřebení. Biokompozity s mletou kávovou sedlinou vykazovaly vyšší míru abrazivního opotřebení než v případě nemleté kávové sedliny. Mletá kávová sedlina pravděpodobně odcházela společně s polymerní matricí, zatímco nemletá kávová sedlina byla opotřebovávána postupným úběrem materiálu. Toto tvrzení je podpořeno dobrou adhezí mezi matricí a plnivem, která byla ověřena skenovací elektronovou mikroskopií. Nejlepších výsledků abrazivní odolnosti dosahovaly PLLA kompozitní systémy s mletými rýžovými slupkami v koncentraci 10, resp. 15 hm. %, které dosahovaly z hlediska směrodatných odchylek shodných výsledků s čistou matricí PLLA. V navazující studii by bylo vhodné zaměřit se na abrazivní opotřebení PLLA kompozitu s nižším obsahem mletých rýžových slupek <10 hm. %, což by mohlo vést ke snížení abrazivního opotřebení v porovnání s čistou matricí.

Klimatickým stárnutím kompozitních struktur bylo dosaženo zhoršení abrazivní odolnosti v důsledku trhlin v matrici, které byly způsobeny napěťovými stavy v důsledku dodatečné krystalizace materiálu a s největší pravděpodobností také v důsledku hydrofilní povahy plniva. Čistá PLLA matrice tyto trhliny nevykazovala, čímž byla v důsledku fyzikálních a chemických pochodů, které souvisí s molekulárními a nadmolekulárními změnami uvnitř materiálu dosažena vyšší abrazivní odolnost PLLA při jejím klimatickém stárnutí.

Seznam literatury

- [1] SYDOW, Zuzanna, Mateusz SYDOW, Łukasz WOJCIECHOWSKI a Krzysztof BIENIĄCZAK. 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
- [2] HRABĚ, Petr, Viktor KOLÁŘ, Miroslav MÜLLER a Monika HROMASOVÁ. Service Life of Adhesive Bonds under Cyclic Loading with a Filler Based on Natural Waste from Coconut Oil Production. *Polymers* [online]. 2022, **14**(5), 1033. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14051033
- [3] BARCZEWSKI, Mateusz, Olga MYSIUKIEWICZ, Joanna SZULC a Arkadiusz KLOZIŃSKI. Poly(lactic acid) green composites filled with linseed cake as an agricultural waste filler. Influence of oil content within the filler on the rheological behavior. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2019, **136**(24), 47651. ISSN 0021-8995, 1097-4628. Dostupné z: doi:10.1002/app.47651
- [4] ALŽBĚTA KRAMSOVÁ. *Abrazivníopotřebeníbioplastů s odpadnípřírodnímplnivem*. Liberec, 2021. Technická univerzita v Liberci.
- [5] *Biobased, biodegradable and compostable plastics* [online]. [vid. 2023-01-24]. Dostupné z: https://environment.ec.europa.eu/topics/plastics/biobased-biodegradable-and-compostable-plastics_en
- [6] Advantages of bioplastics. *NATUREPLAST* [online]. [vid. 2023-01-31]. Dostupné z: <https://natureplast.eu/en/the-bioplastics-market/advantages-of-bioplastics/>
- [7] ROMAN BAŠE. *Optimalizace struktury směsí biodegradovatelných polymerů*. Liberec, 2021. Technická univerzita v Liberci.
- [8] EUBIO_ADMIN. Market. *European Bioplastics e.V.* [online]. [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [9] ILYAS, R.A., S.M. SAPUAN, M.M. HARUSSANI, M.Y.A.Y. HAKIMI, M.Z.M. HAZIQ, M.S.N. ATIKAH, M.R.M. ASYRAF, M.R. ISHAK, M.R. RAZMAN, N.M. NURAZZI, M.N.F. NORRAHIM, Hairul ABRAL a Mochamad ASROFI. Poly(lactic acid) (PLA) Biocomposite: Processing, Additive Manufacturing and Advanced Applications. *Polymers* [online]. 2021, **13**(8), 1326. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13081326

- [10] ROGERS, Tony. *Everything You Need To Know About Polylactic Acid (PLA)* [online]. [vid. 2023-02-01]. Dostupné z: <https://www.creativemechanisms.com/blog/learn-about-poly-lactic-acid-pla-prototypes>
- [11] *What is PLA? (Everything You Need To Know)* [online]. [vid. 2023-02-01]. Dostupné z: <https://www.twi-global.com/technical-knowledge/faqs/what-is-pla.aspx>
- [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] AURAS, Rafael, Bruce HARTE a Susan SELKE. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromolecular Bioscience* [online]. 2004, **4**(9), 835–864. ISSN 1616-5187, 1616-5195. Dostupné z: doi:10.1002/mabi.200400043
- [14] FREELAND, Brian, Eanna MCCARTHY, Rengesh BALAKRISHNAN, Samantha FAHY, Adam BOLAND, Keith D. ROCHFORD, Michal DABROS, Roger MARTI, Susan M. KELLEHER a Jennifer GAUGHRAN. A Review of Polylactic Acid as a Replacement Material for Single-Use Laboratory Components. *Materials* [online]. 2022, **15**(9), 2989. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma15092989
- [15] HELENA HUDEČKOVÁ. *VYUŽITÍ ODPADŮ Z POTRAVINÁŘSKÝCH VÝROB NA BIOPRODUKCI KYSELINY MLÉČNÉ A ETHANOLU*. Brno, 2018. Disertační práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [16] IVANA STEHNOVÁ. *VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY ZMĚKČOVADLA NA VLASTNOSTI BIOPLASTU NA BÁZI POLYHYDROXYBUTYRÁTU*. Brno, 2018. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ.
- [17] VÁCLAV KUBÍČEK. *Charakterizace vyfukovaných fólií z měkčeného poly-laktidu*. Brno, 2020. Diplomová práce. b.n.
- [18] RIAZ, Sundus, Nosheen FATIMA, Ahmed RASHEED, Mehvish RIAZ, Faiza ANWAR a Yamna KHATOON. Metabolic Engineered Biocatalyst: A Solution for PLA Based Problems. *International Journal of Biomaterials* [online]. 2018, **2018**, 1963024. ISSN 1687-8787. Dostupné z: doi:10.1155/2018/1963024
- [19] DE FRANÇA, Juliene Oliveira Campos, Deborah DA SILVA VALADARES, Mateus Freitas PAIVA, Sílvia Cláudia Loureiro DIAS a José Alves DIAS. Polymers Based on

- PLA from Synthesis Using D,L-Lactic Acid (or Racemic Lactide) and Some Biomedical Applications: A Short Review. *Polymers* [online]. 2022, **14**(12), 2317. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14122317
- [20] ABDULKHANI, Ali, Zahra ECHRESH a Maryam ALLAHDADI. Effect of nanofibers on the structure and properties of biocomposites. In: *Fiber-Reinforced Nanocomposites: Fundamentals and Applications* [online]. B.m.: Elsevier, 2020 [vid. 2023-01-23], s. 321–357. ISBN 978-0-12-819904-6. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-819904-6.00015-3
- [21] DEFONSEKA, Chris. *Introduction to polymeric composites with rice hulls*. Shawbury: Smithers Rapra, 2014. ISBN 978-1-909030-79-4.
- [22] Kratochvíl B., Švorčík V., Vojtěch D.: *Úvod do studia materiálů. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2005. Str. 171. ISBN 80-7080-568-4. nedatováno.*
- [23] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.*
- [24] LAAZIZ, Sana Ait, Marya RAJI, Elmokhtar HILALI, Hamid ESSABIR, Denis RODRIGUE, Rachid BOUHFIID a Abou el kacem QAISS. Bio-composites based on polylactic acid and argan nut shell: Production and properties. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2017, **104**, 30–42. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2017.05.184
- [25] Producenti kávy. *Lázeňská káva* [online]. [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.lazenskakava.cz/kde-se-pestuje-kava/>
- [26] 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
- [27] GOTTSTEIN, Vera, Mara BERNHARDT, Elena DILGER, Judith KELLER, Carmen M. BREITLING-UTZMANN, Steffen SCHWARZ, Thomas KUBALLA, Dirk W. LACHENMEIER a Mirko BUNZEL. Coffee Silver Skin: Chemical Characterization with Special Consideration of Dietary Fiber and Heat-Induced Contaminants. *Foods*

- [online]. 2021, 10(8), 1705. ISSN 2304-8158. Dostupné z: doi:10.3390/foods10081705
- [28] *Cascara - Třešňovo - kávový čaj vynikající lahodné chuti* [online]. [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://darka-shop.cz/cascara-tresnovo-kavovy-caj-c994>
- [29] Čerstvě pražená brazilská zrnková káva 1 kg. *Svět cukrářů* [online]. [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.svecukraru.cz/kava/cerstve-prazena-brazilska-zrnkova-kava-1-kg>
- [30] MILLER, Ethan. The cherry on top: Continuous Coffee Cherry processing. *Global Coffee Report* [online]. 11. duben 2021 [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://www.gcrmag.com/the-cherry-on-top-continuous-coffee-cherry-processing/>
- [31] MR.COFFEE. Mokrý zpracování kávy | Pražíma kávy. *MR. COFFEE* [online]. 26. únor 2023 [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://mrcoffee.cz/svet-kavy/mokre-zpracovani-kavy>
- [32] *5 ECO-FRIENDLY BIOPLASTIC MADE FROM COFFEE GROUNDS* [online]. 5. leden 2023 [vid. 2023-02-27]. Dostupné z: <https://biopolymer.vn/en/biodegradable-plastics-market/bioplastic-made-from-coffee-grounds/>
- [33] JAN NOVÁK. *Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny*. Liberec, 2020. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [34] TOMÁŠ ANDĚL. *Modifikace vlastností biokompozitu kyseliny poly(L-mléčné) s kávovou sedlinou nukleárním aditivem*. Liberec, 2022. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [35] SUHOT, Mohamed Azlan, Mohamad Zaki HASSAN, Sa'ardin Abdul AZIZ a Mohd Yusof MD DAUD. Recent Progress of Rice Husk Reinforced Polymer Composites: A Review. *Polymers* [online]. 2021, 13(15), 2391. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13152391
- [36] SINGH, Tej, Punyasloka PATTHAIK, Amit AHERWAR, Lalit RANAKOTI, Gábor DOGOSSY a László LENDVAI. Optimal Design of Wood/Rice Husk-Waste-Filled PLA Biocomposites Using Integrated CRITIC–MABAC-Based Decision-Making Algorithm. *Polymers* [online]. 2022, 14(13), 2603. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym14132603

- [37] STACHOWIAK, G. W. a A. W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. Fourth edition. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 978-0-12-397047-3.
- [38] MUHANDES, Hasan, Ádám KALÁCSKA, László SZÉKELY, Róbert KERESZTES a Gábor KALÁCSKA. Abrasive Sensitivity of Engineering Polymers and a Bio-Composite under Different Abrasive Conditions. *Materials* [online]. 2020, **13**(22), 5239. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13225239
- [39] CHAN, Jia Xin, Joon Fatt WONG, Michal PETRŮ, Azman HASSAN, Umar NIRMAL, Norhayani OTHMAN a Rusdan Ahmad ILYAS. Effect of Nanofillers on Tribological Properties of Polymer Nanocomposites: A Review on Recent Development. *Polymers* [online]. 2021, **13**(17), 2867. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13172867
- [40] CHAND, Navin a Mohammed FAHIM. *Tribology of natural fiber polymer composites*. Second edition. Duxford [England]; Cambridge, MA: Woodhead Publishing, 2021. Woodhead Publishing series in composites science and engineering. ISBN 978-0-12-818983-2.
- [41] HOLMBERG, K. a A. MATTHEWS. *Coatings tribology: properties, mechanisms, techniques and applications in surface engineering*. 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Elsevier Science, 2009. Tribology and interface engineering series, 56. ISBN 978-0-444-52750-9.
- [42] 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.
- [43] 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.
- [44] MCKEEN, Laurence W. Introduction to the Tribology of Plastics and Elastomers. In: *Fatigue and Tribological Properties of Plastics and Elastomers* [online]. B.m.: Elsevier, 2016 [vid. 2023-03-15], s. 27–44. ISBN 978-0-323-44201-5. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-323-44201-5.00002-2
- [45] JAKUB BITTNER. *Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů s přírodními plnivý*. Liberec, 2021. Technická univerzita v Liberci.

- [46] PULIKKALPARAMBIL, Harikrishnan, Ajish BABU, Anusree THILAK, N.P. VIGHNESH, Sanjay MAVINKERE RANGAPPA a Suchart SIENGCHIN. A review on sliding wear properties of sustainable biocomposites: Classifications, fabrication and discussions. *Heliyon* [online]. 2023, **9**(3), e14381. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2023.e14381
- [47] JAN DOLEŽAL. *Opotřebení plastů a kompotzitů - konstrukce zařízení a experimentální měření*. Liberec, 2021. BAKALÁŘSKÁ PRÁCE. Technická univerzita v Liberci.
- [48] *TotalEnergies Corbion* [online]. [vid. 2023-04-13]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com/downloads/>
- [49] SAMPATH KUMAR, T.S. Physical and Chemical Characterization of Biomaterials. In: *Characterization of Biomaterials* [online]. B.m.: Elsevier, 2013 [vid. 2023-03-28], s. 11–47. ISBN 978-0-12-415800-9. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-415800-9.00002-4
- [50] *Infračervená spektroskopie a její techniky* [online]. [vid. 2023-04-13]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [51] *Reflektanční techniky - ATR* [online]. [vid. 2023-04-13]. Dostupné z: <http://old.vscht.cz/lms/Zverze/IR/Atr.htm>
- [52] PARADKAR, Manish M. a Joseph IRUDAYARAJ. Rapid determination of caffeine content in soft drinks using FTIR–ATR spectroscopy. *Food Chemistry* [online]. 2002, **78**(2), 261–266. ISSN 03088146. Dostupné z: doi:10.1016/S0308-8146(02)00116-4
- [53] RIBEIRO, J.S., M.M.C. FERREIRA a T.J.G. SALVA. Chemometric models for the quantitative descriptive sensory analysis of Arabica coffee beverages using near infrared spectroscopy. *Talanta* [online]. 2011, **83**(5), 1352–1358. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2010.11.001
- [54] JIMÉNEZ-OCHOA, Jessica P., Yeison F. BARRIOS-RODRÍGUEZ, Andrés F. BAHAMÓN-MONJE a Nelson GUTIÉRREZ-GÚZMAN. Physicochemical and sensory characteristics of dehydrated coffee pulp in function of drying temperature. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* [online]. 2022, **26**(12), 894–900. ISSN 1807-1929, 1415-4366. Dostupné z: doi:10.1590/1807-1929/agriambi.v26n12p894-900

- [55] BARRIOS-RODRÍGUEZ, Yeison, Gentil A. COLLAZOS-ESCOBAR a Nelson GUTIÉRREZ-GUZMÁN. ATR-FTIR FOR CHARACTERIZING AND DIFFERENTIATING DRIED AND GROUND COFFEE CHERRY PULP OF DIFFERENT VARIETIES (*Coffea Arabica* L.). *Engenharia Agrícola* [online]. 2021, **41**(1), 70–77. ISSN 1809-4430, 0100-6916. Dostupné z: doi:10.1590/1809-4430-eng.agric.v41n1p70-77/2021
- [56] *Retsch: Mletí: Rotorové mlýny: ZM 300* [online]. [vid. 2023-03-28]. Dostupné z: <https://www.retsch.cz/cz/produkty/mleti/rotorove-mlyny/zm-300/>
- [57] Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 200. *Profilab24 Retsch Ultra Centrifugal Mill ZM 200* [online]. 23. duben 2023 [vid. 2023-04-13]. Dostupné z: <https://profilab24.com/en/laboratory/mills/retsch-ultra-centrifugal-mill-zm-200>
- [58] *Laserový difrakční analyzátor velikosti částic Horiba LA-920 | Na prodej | Labx Ad 14657189* [online]. [vid. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.labx.com/item/horiba-la-920-laser-diffraction-particle-size-analyzer/14657189>
- [59] *BASIC PRINCIPLES OF LASER DIFFRACTION AND HOW TO SELECT LASER DIFFRACTION PARTICLE SIZE ANALYZER | Nexus Analytics* [online]. 22. září 2021 [vid. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.nexus-analytics.com.my/how-does-laser-diffraction-work/>
- [60] *Partica LA-960V2* [online]. [vid. 2023-03-29]. Dostupné z: <https://www.horiba.com/int/scientific/products/detail/action/show/Product/partica-la-960v2-1944/>
- [61] *Horiba LA-920 Laser Diffraction Particle Size Analyzer | For Sale | Labx Ad 14657189* [online]. [vid. 2023-04-15]. Dostupné z: <https://www.labx.com/item/horiba-la-920-laser-diffraction-particle-size-analyzer/14657189>
- [62] CHEN, Ruey Shan, Mohd SALLEH, Mohd AB GHANI, Sahrim AHMAD a Sinyee GAN. Biocomposites Based on Rice Husk Flour and Recycled Polymer Blend: Effects of Interfacial Modification and High Fibre Loading. *BioResources* [online]. 2015, **10**. Dostupné z: doi:10.15376/biores.10.4.6872-6885
- [63] KUMPFER NASCIMENTO, Aline. Study of Rice Husk Ash by Infrared Spectroscopy. 2020, **9**, 60.

- [64] *Laboratoř stárnutí a biodegradace plastů - Katedra strojírenské technologie* [online]. [vid. 2023-05-14]. Dostupné z: <https://www.ksp.tul.cz/laborator-starnuti-a-biodegradace-plastu>
- [65] <http://www.rmi.cz/DSC>
- [66] 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
- [67] *Laboratoř zkoušení a hodnocení polymerů - Katedra strojírenské technologie* [online]. [vid. 2023-05-24]. Dostupné z: <https://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-a-hodnoceni-polymeru>
- [68] *Taber Abraser - (Wear & Abrasion) - Taber Industries* [online]. [vid. 2023-05-21]. Dostupné z: <https://www.taberindustries.com/taber-rotary-abraser>
- [69] *SEM/EDS analýza – Průzkum umění cz* [online]. [vid. 2023-05-14]. Dostupné z: <http://pruzkumumeni.cz/metody-pruzkumu/sem-eds-analyza/>
- [70] *Elektronová mikroskopie* [online]. [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: http://jointlab.upol.cz/soubusta/OSYS/EI_mikr/EI_mikr.html
- [71] MAZÁČOVÁ, Veronika. SEM. MATCA [online]. [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://matca.cz/technologie/analyticke-metody/sem/>
- [72] *Teorie elektronové mikroskopie — IXRF systémy* [online]. [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://www.ixrfsystems.com/cs/elektronov%C3%A1-mikroskopie/>
- [73] [HTTPS://WWW.SMARTLY.CZ](https://www.smartly.cz), Smartly- a Petr SKŘIVÁNEK. TESCAN MIRA3 FEG-SEM purchased by the Queensland University of Technology, Australia. *TESCAN* [online]. 22. prosinec 2016 [vid. 2023-05-15]. Dostupné z: <https://www.tescan.com/tescan-mira3-feg-sem-purchased-by-the-queensland-university-of-technology-australia/>
- [74] NAGHMOUCHI, Ilhem, Pere MUTJÉ a Sami BOUFI. Polyvinyl chloride composites filled with olive stone flour: Mechanical, thermal, and water absorption properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2014, **131**(22), n/a-n/a. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.41083

- [75] RUPERT, Timothy J., Wenjun CAI a Christopher A. SCHUH. Abrasive wear response of nanocrystalline Ni–W alloys across the Hall–Petchbreakdown. *Wear* [online]. 2013, **298–299**, 120–126. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/j.wear.2013.01.021
- [76] DURAND, J.M., M. VARDAVOULIAS a M. JEANDIN. Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites. *Wear* [online]. 1995, **181–183**, 833–839. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1648(95)90203-1
- [77] SELDÉN, Ragnar, Birgitha NYSTRÖM a Runar LÅNGSTRÖM. UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites: UV Aging of Poly(propylene)/Wood-Fiber Composites. *Polymer Composites* [online]. 2004, **25(5)**, 543–553. ISSN 02728397. Dostupné z: doi:10.1002/pc.20048

Seznam příloh

Příloha P1: Materiálový list PLLA Luminy L130

Příloha P2: Záznamy křivek DSC

Příloha P3: TGA křivky kávy mleté a nemleté

Příloha P4: Záznam z měření hustoty vzorků

Příloha P5: Změna hmotností před a po opotřebování

Příloha P6: Výsledky z profilometrického měření

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 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 PROPERTIES¹

Physical properties	Method	Typical value
Density	Literature value	1.24 g/cm ³
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 ²
Heat deflection temp, amorphous ²	ISO 75-1	60°C
Heat deflection temp, crystalline ²	ISO 75-1	105°C

¹ Typical properties, not to be interpreted as specifications

² HDT B, 0.45MPa flexwise. 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 _{melt}	180-220°C
T _{mold, amorphous}	20-30°C
T _{mold, crystalline}	90-100°C
Back pressure (Bar, specific)	50-100 bar
Screw speed	As slow as possible

Typical settings, may require optimization

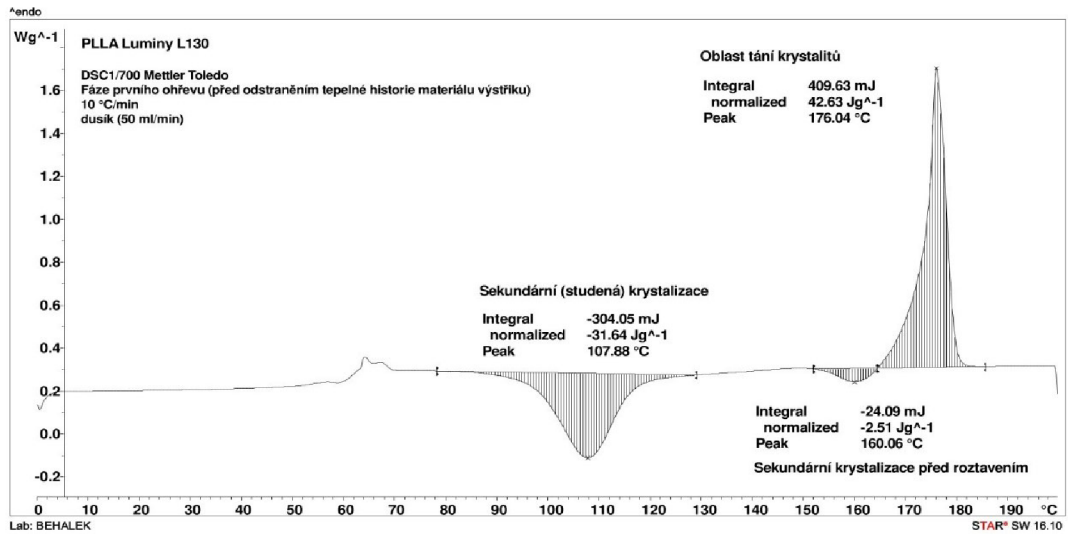


© Copyright 2019 Total Corbion PLA. All rights reserved. No part of this publication may be copied, downloaded, reproduced, stored in a retrieval system or transmitted in any form by any means, electronic, mechanical, photocopying, recorded or otherwise, without permission of the publisher. No representation 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.

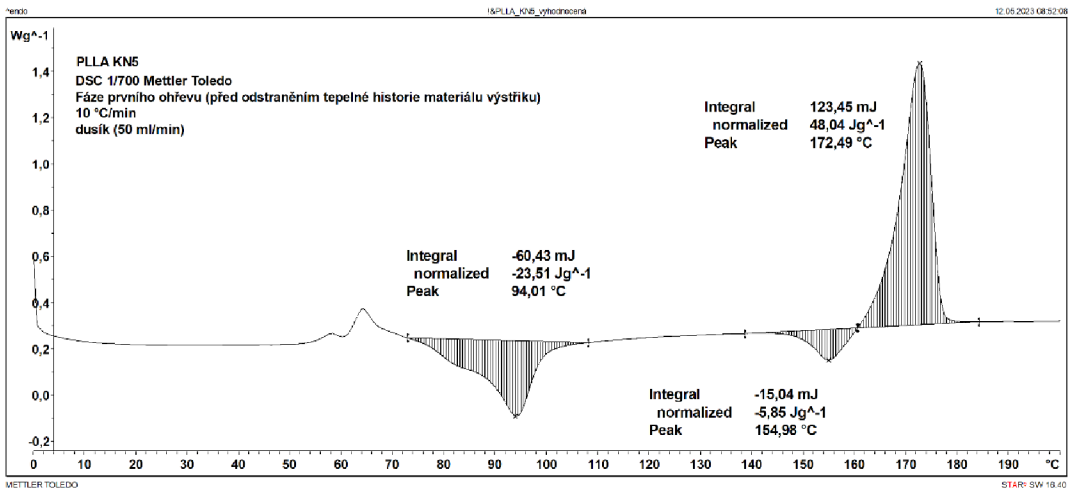
TC-905-LUMINY L130-7/0972-EN-190507

Příloha P2: Záznamy křivek DSC

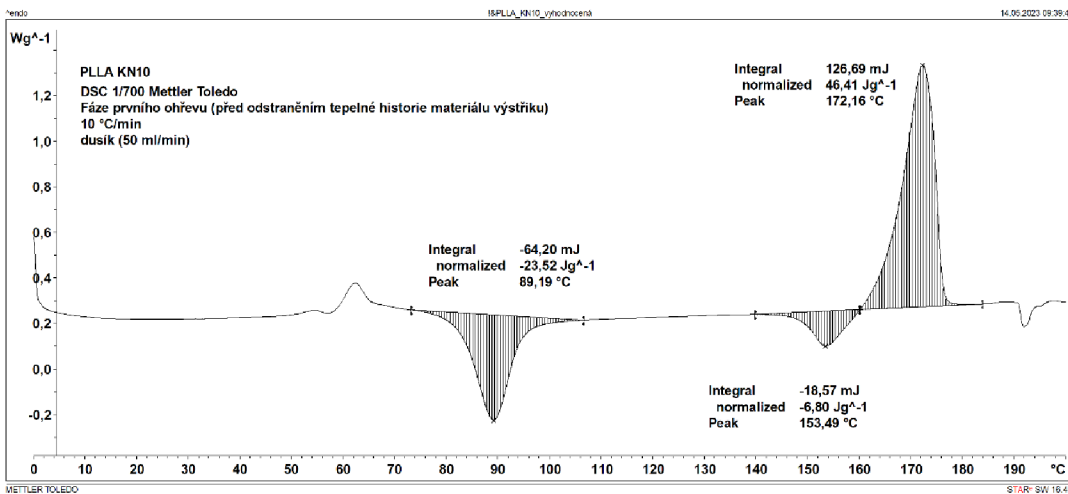
Příloha P2-1: PLLA Luminy L130



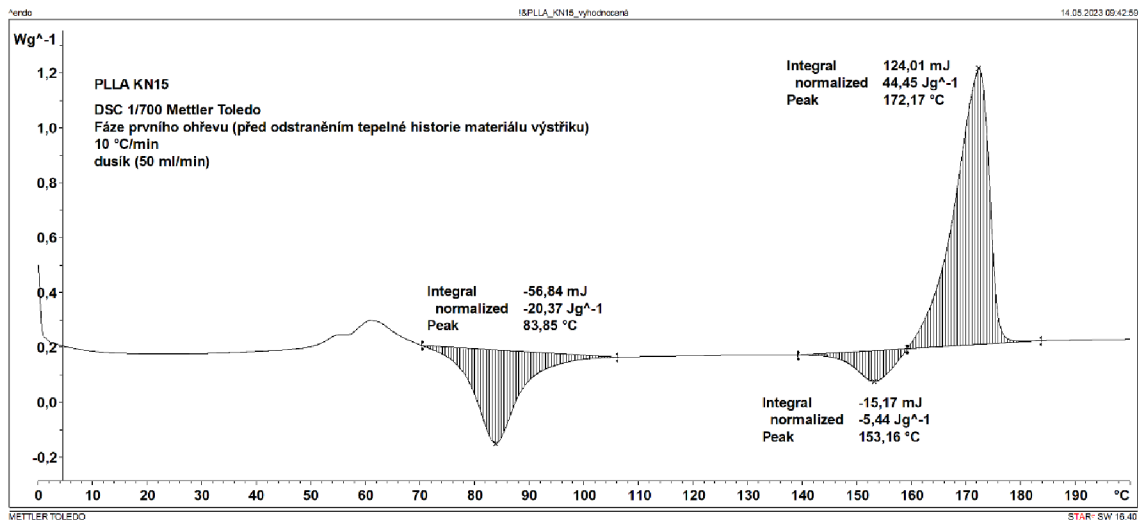
Příloha P2-2: PLLA KN5



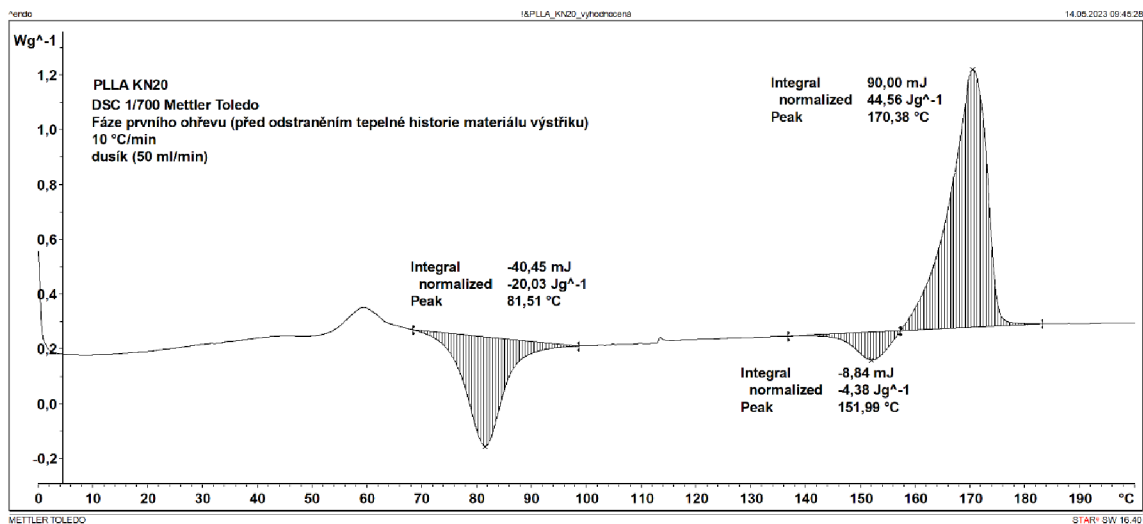
Příloha P2-3: PLLA KN10



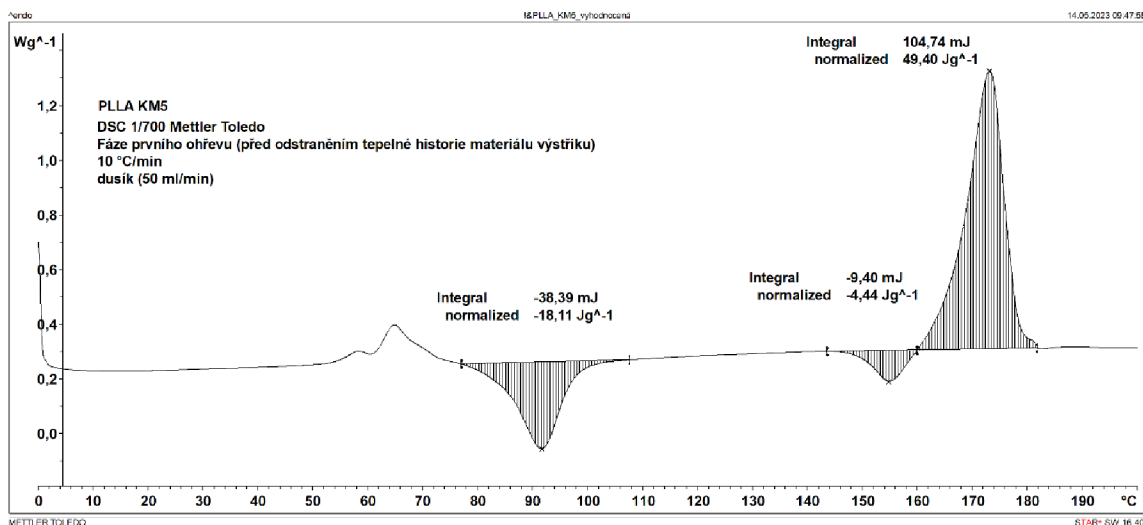
Příloha P2-4: PLLA KN15



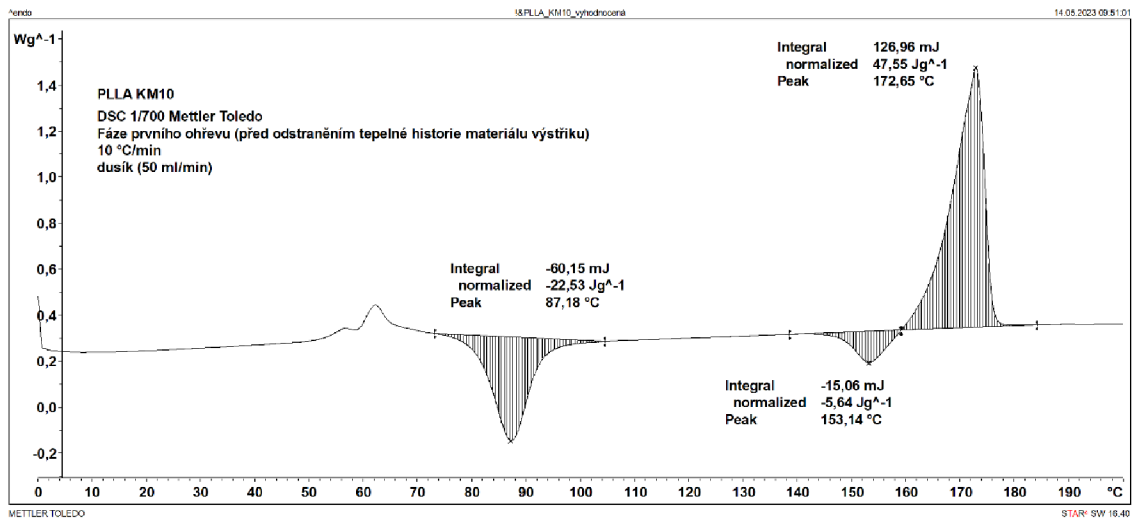
Příloha P2-5: PLLA KN20



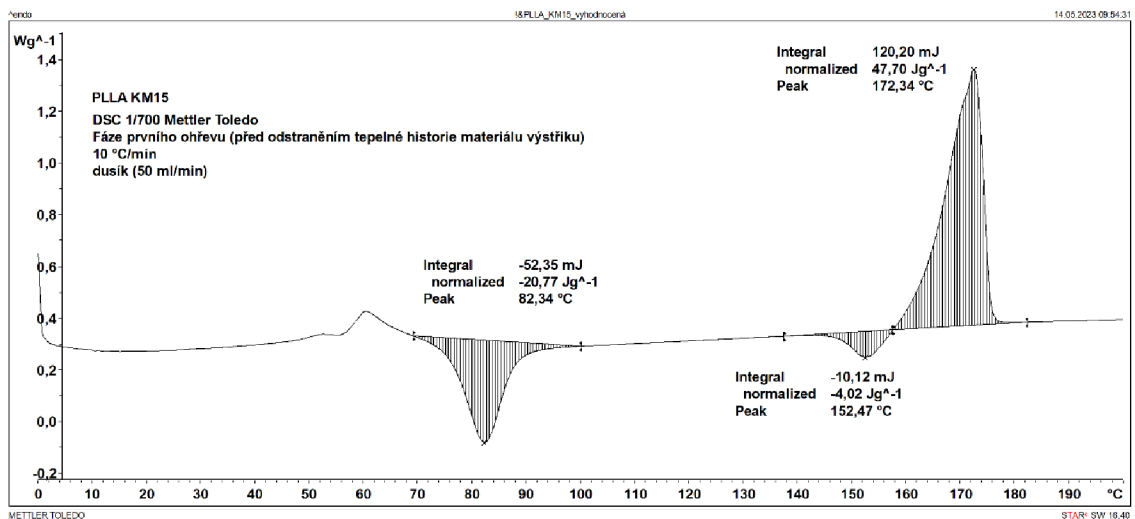
Příloha P2-6: PLLA KM5



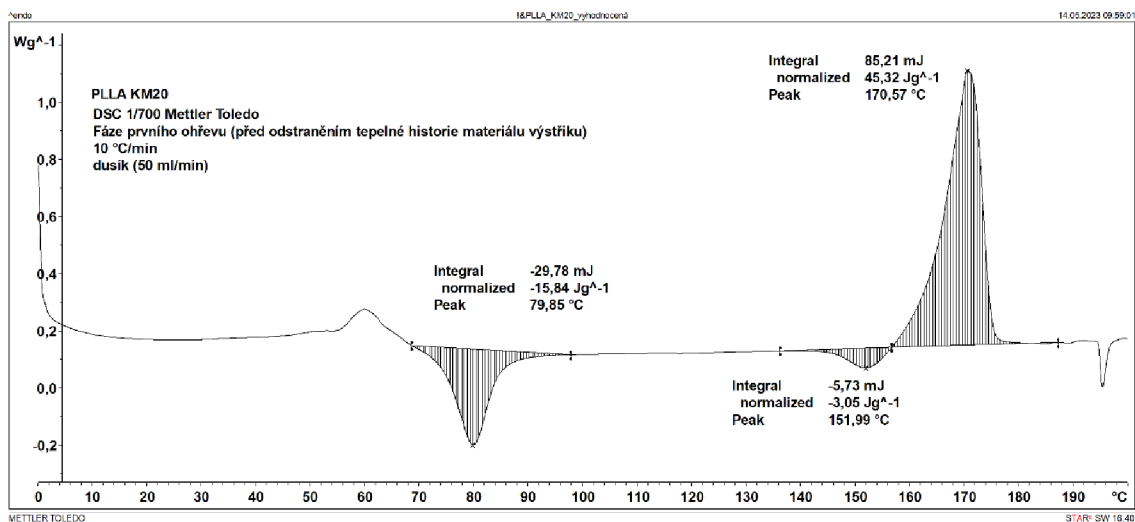
Příloha P2-7: PLLA KM10



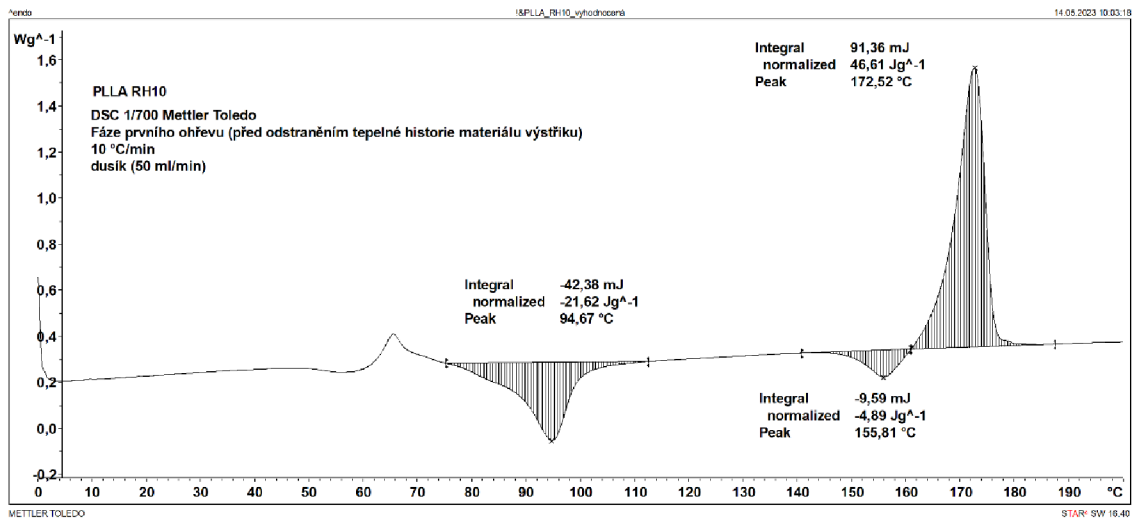
Příloha P2-8: PLLA KM15



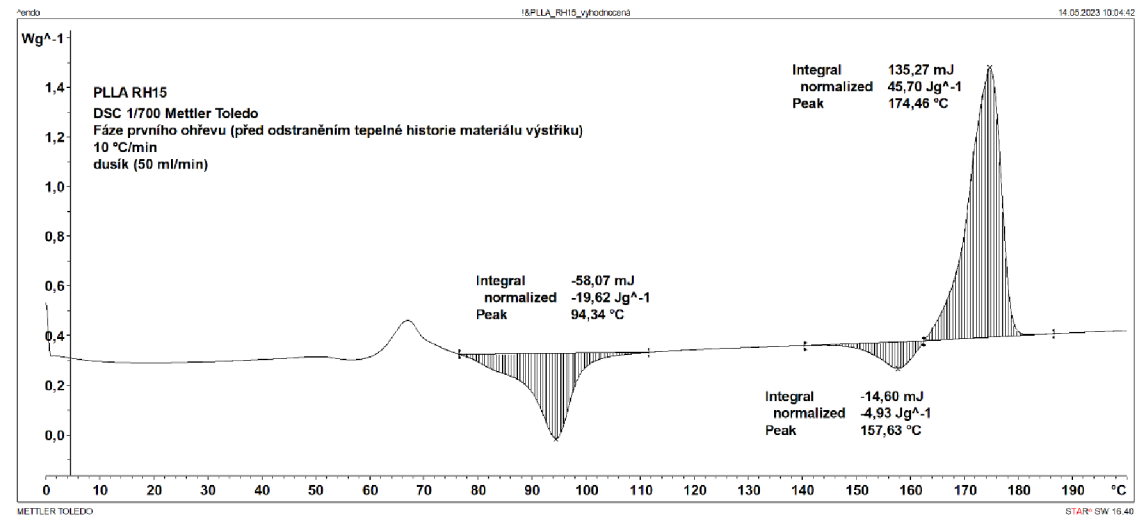
Příloha P2-9: PLLA KM20



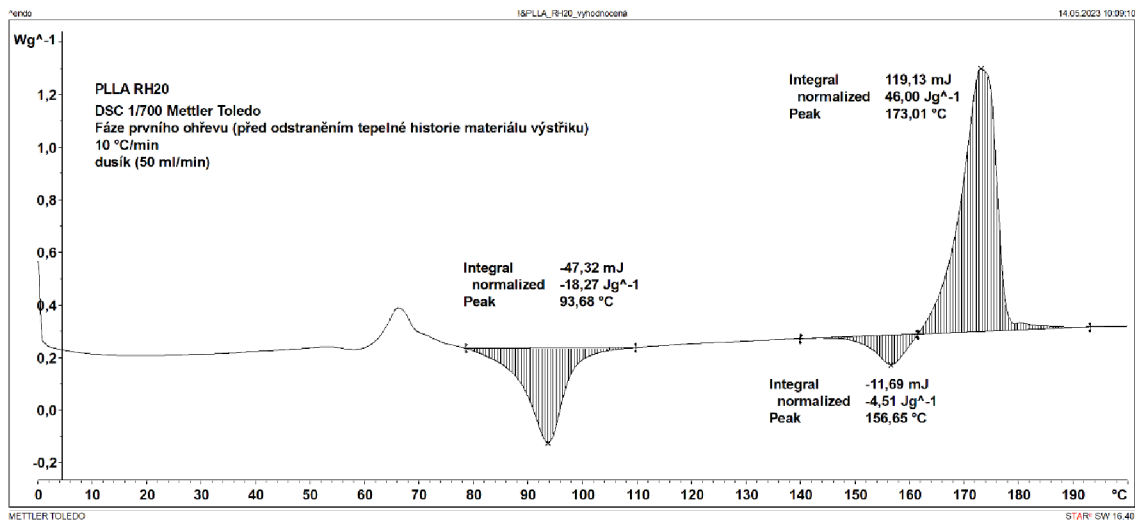
Příloha P2-10: PLLA RH10



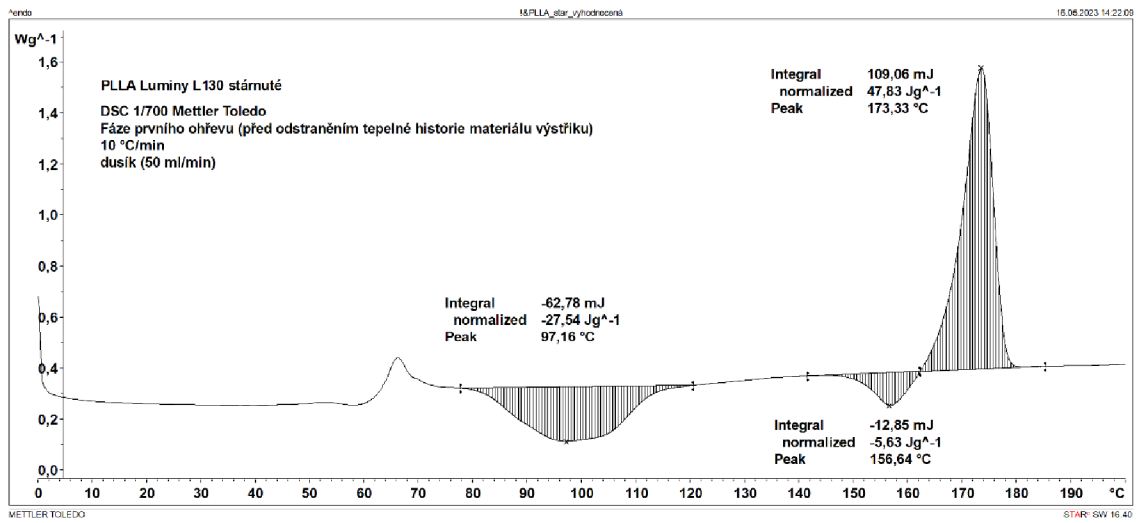
Příloha P2-11: PLLA RH15



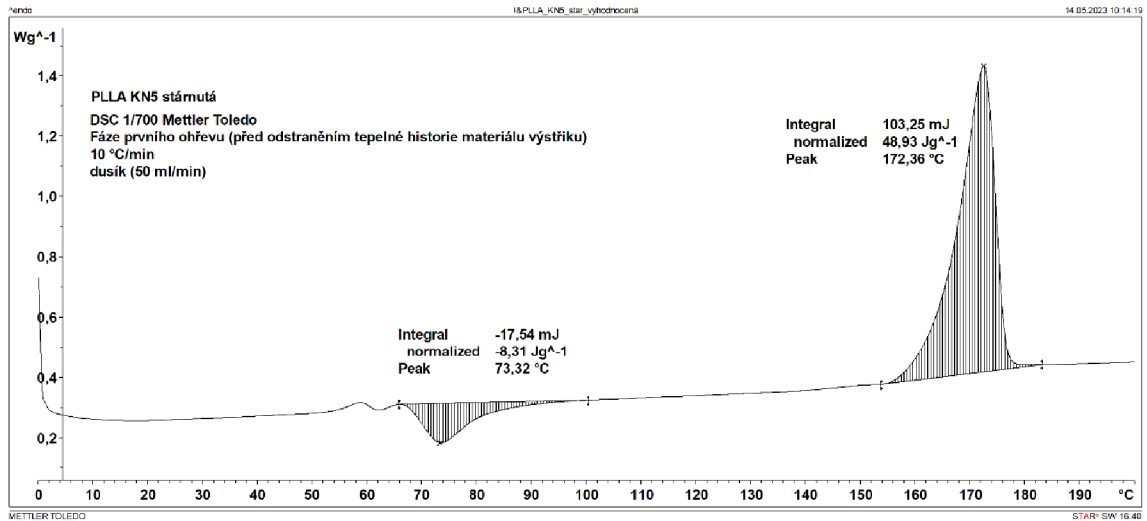
Příloha P2-12: PLLA RH20



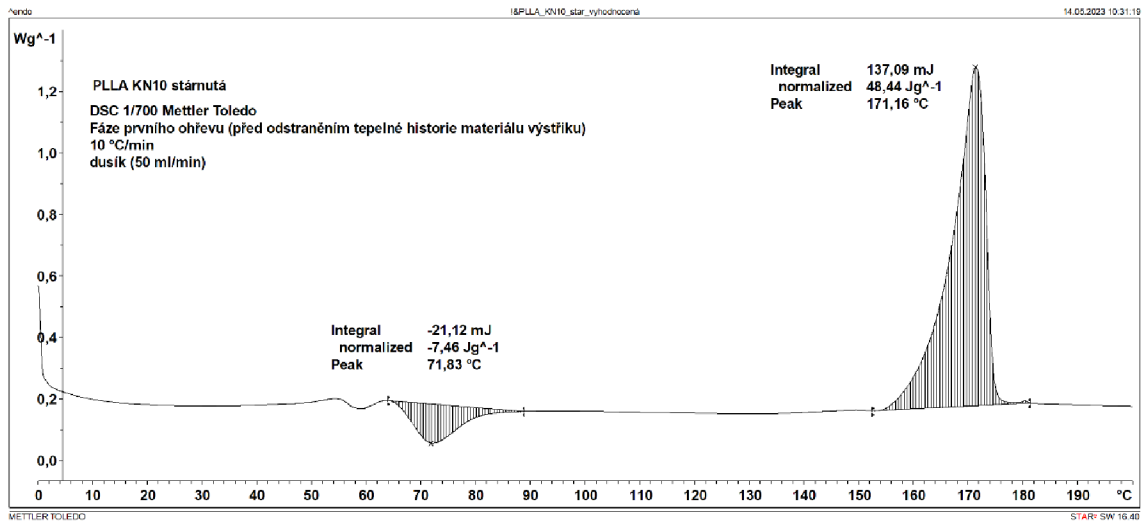
Příloha P2-13: PLLA Luminy L130 stárnutá



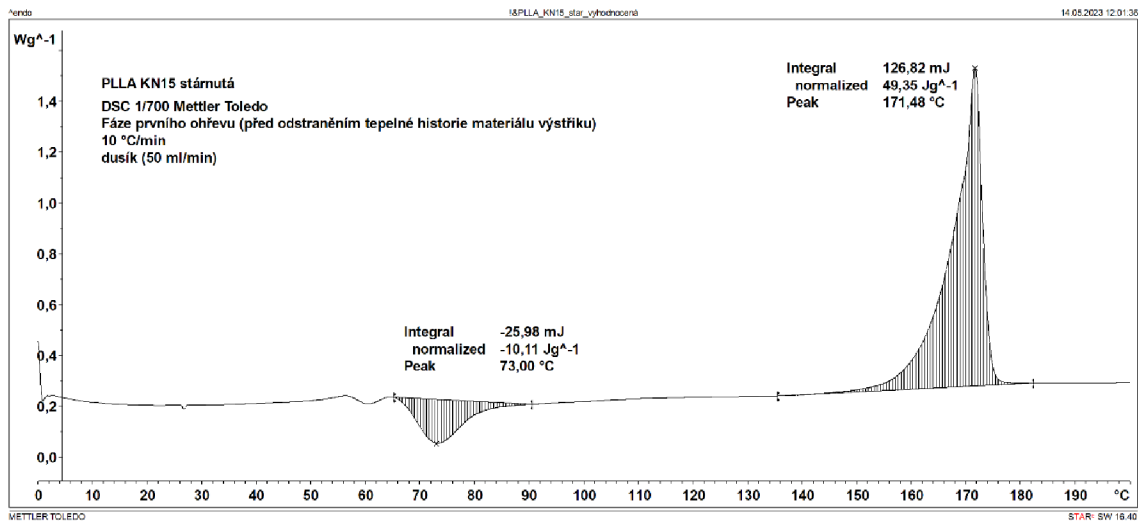
Příloha P2-14: PLLA KN5 stárnutá



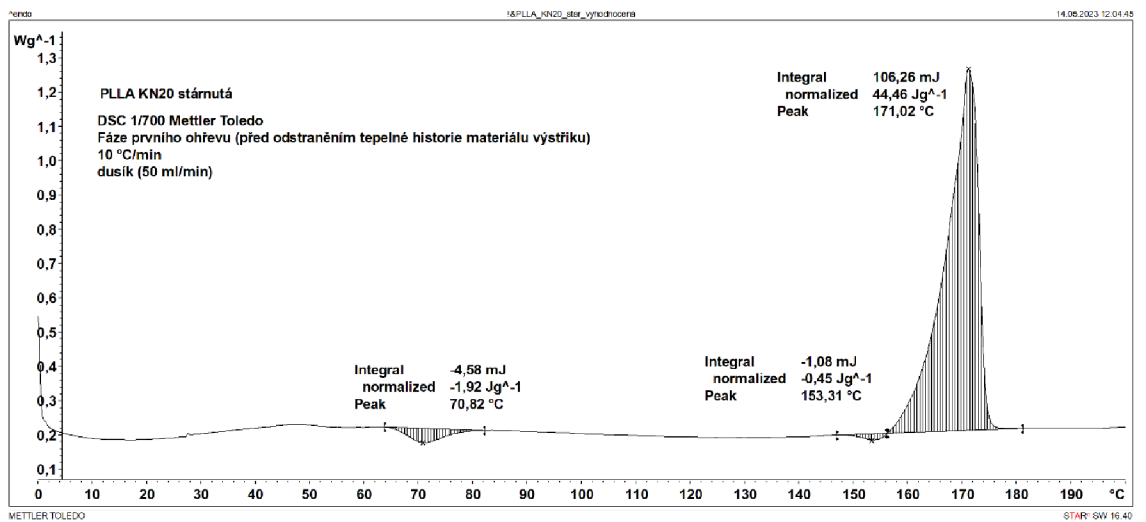
Příloha P2-15: PLLA KN10 stárnutá



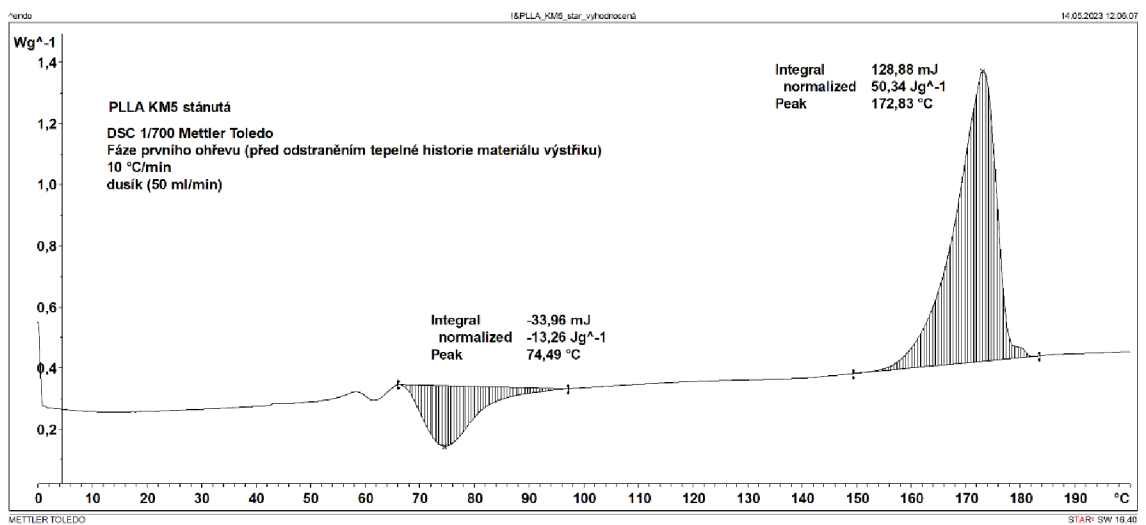
Příloha P2-16: PLLA KN15 stárnutá



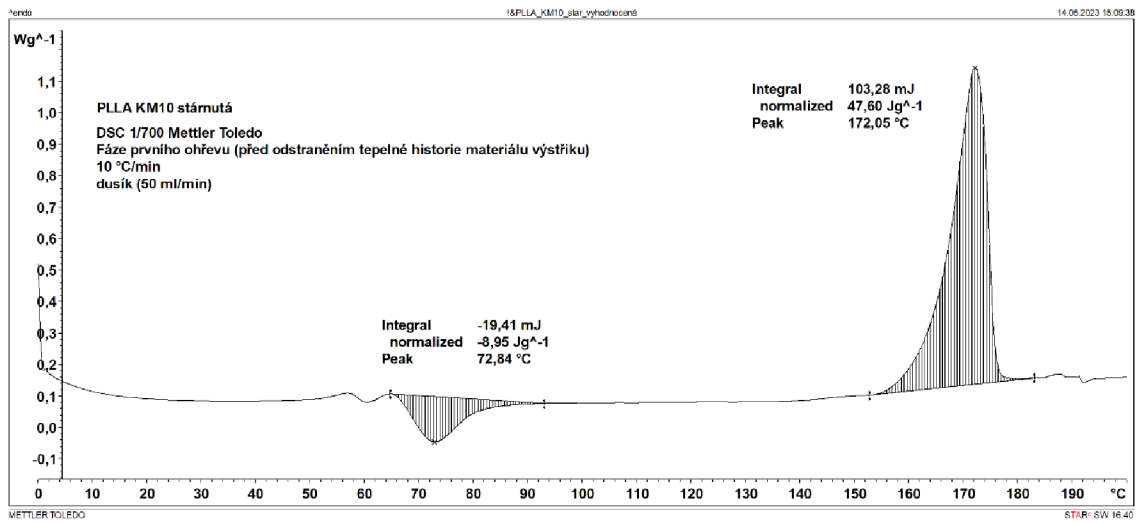
Příloha P2-17: PLLA KN20 stárnutá



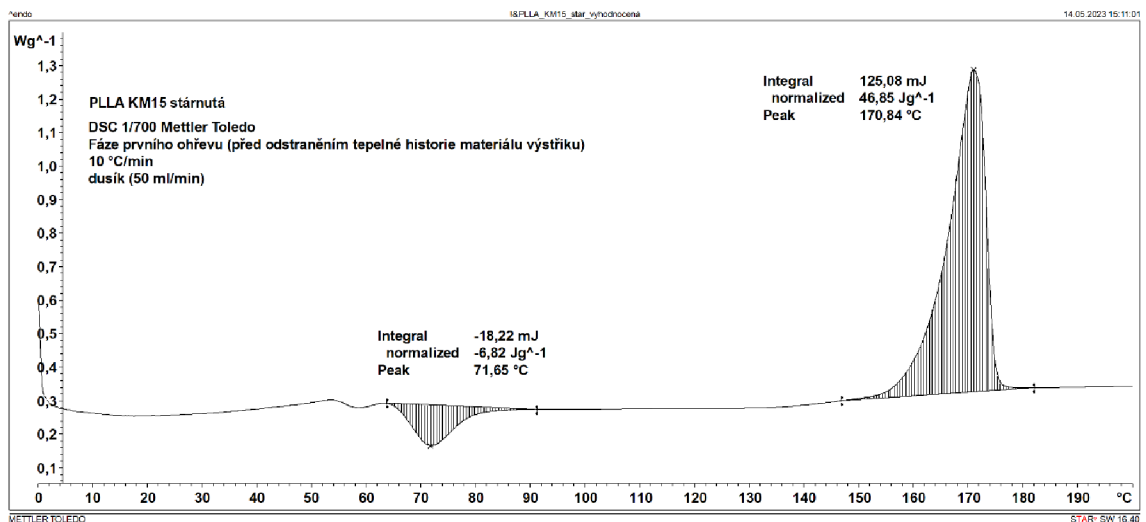
Příloha P2-18: PLLA KM5 stárnutá



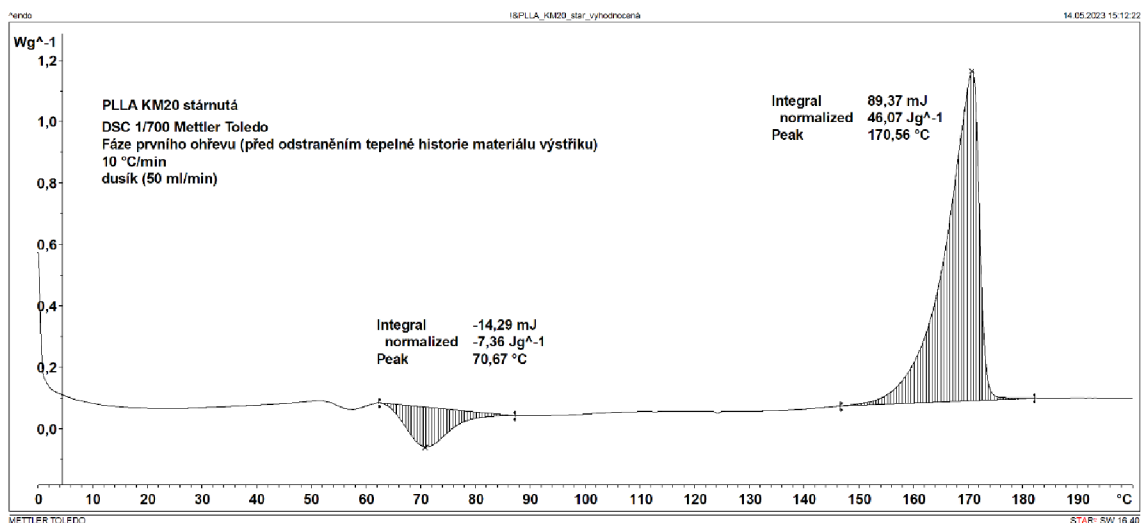
Příloha P2-19: PLLA KM10 stárnutá



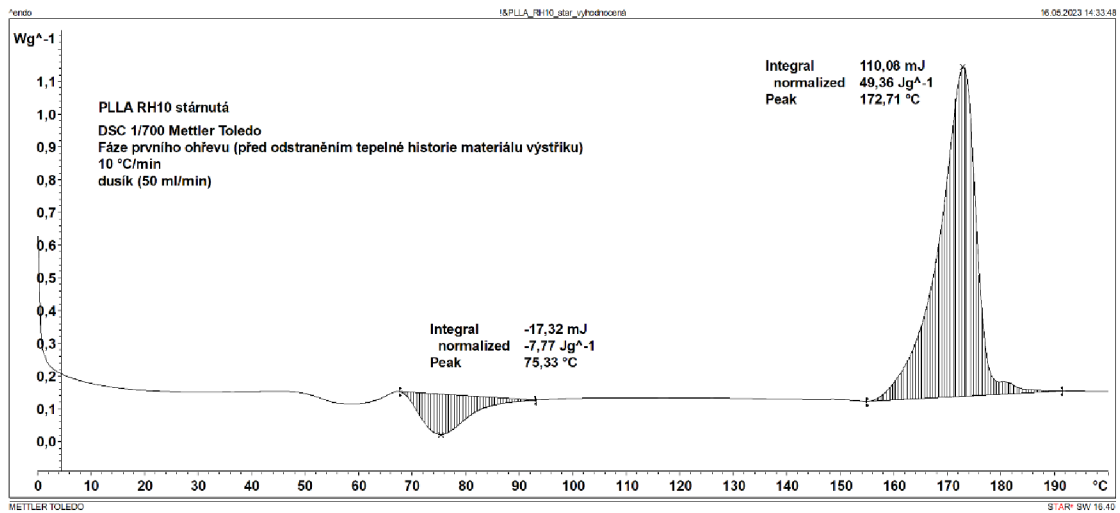
Příloha P2-20: PLLA KM15 stárnutá



Příloha P2-21: PLLA KM20 stárnutá

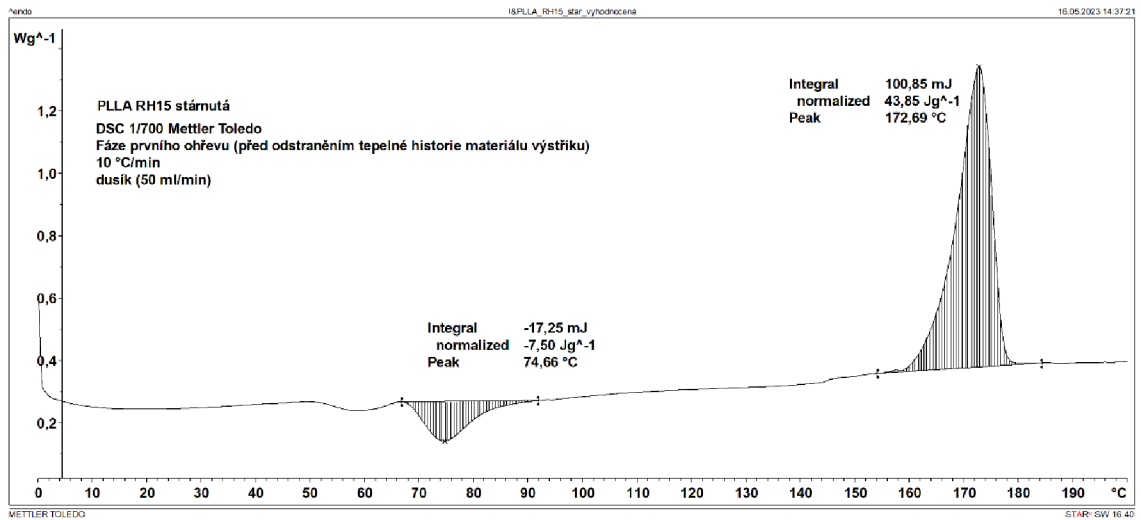


Příloha P2-22: PLLA RH10 stárnutá

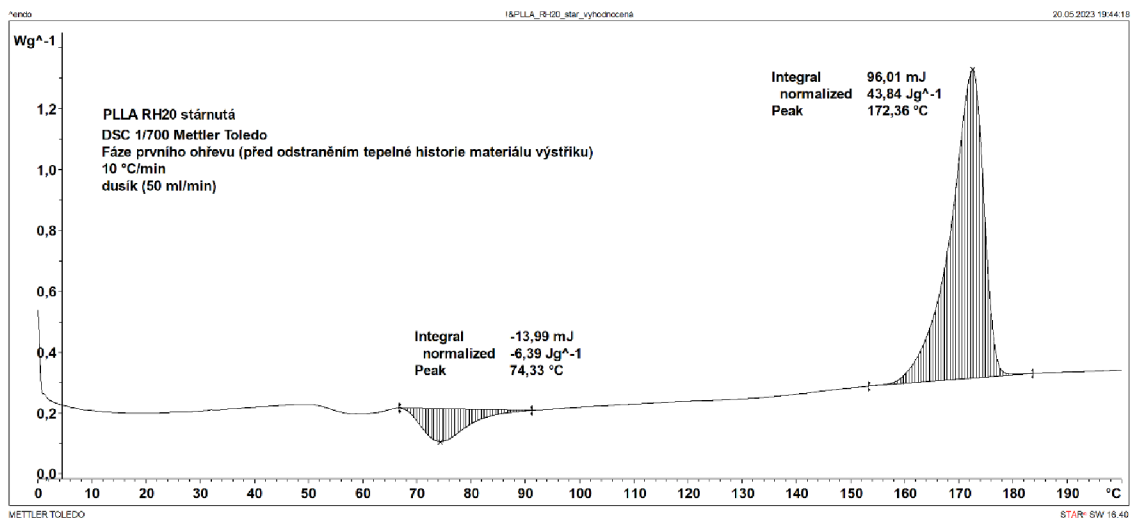


W

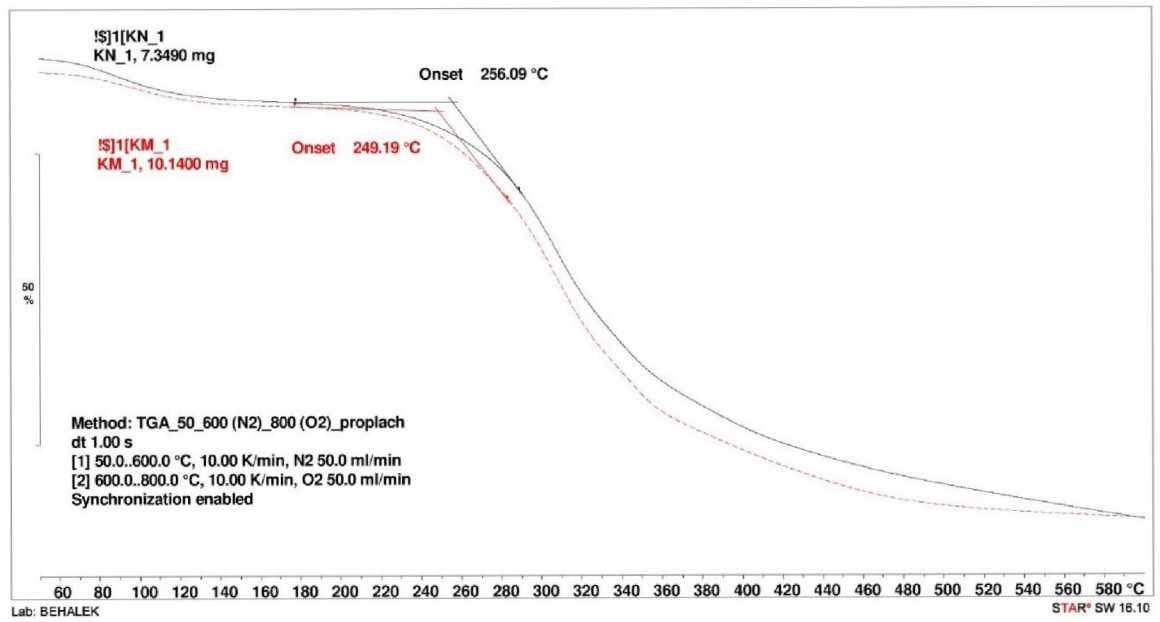
Příloha P2-23: PLLA RH15 stárnutá



Příloha P2-24: PLLA RH20 stárnutá



Příloha P3: TGA křivky kávy mleté a nemleté



Příloha P4: Záznam z měření hustoty vzorků

Šarže	Měření	1	2	3	4	Ø	S
PLLA	m_{vz} [g]	6,74	7,29	6,89	6,55	1,250	0,001
	m_{ik} [g]	2,47	2,68	2,53	2,41		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,249	1,251	1,250	1,251		
PLLA KN 5	m_{vz} [g]	7,54	6,88	6,99	7,50	1,254	0,001
	m_{ik} [g]	2,78	2,54	2,58	2,77		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,253	1,254	1,254	1,257		
PLLA KN 10	m_{vz} [g]	6,96	6,88	7,10	7,55	1,258	0,002
	m_{ik} [g]	2,59	2,56	2,63	2,8		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,260	1,260	1,256	1,257		
PLLA KN 15	m_{vz} [g]	6,45	6,48	6,71	6,93	1,258	0,002
	m_{ik} [g]	2,40	2,40	2,49	2,58		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,260	1,256	1,258	1,260		
PLLA KN 20	m_{vz} [g]	6,74	6,66	6,22	6,37	1,261	0,001
	m_{ik} [g]	2,51	2,48	2,32	2,38		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,260	1,260	1,262	1,263		
PLLA KM 5	m_{vz} [g]	7,18	7,37	7,43	6,79	1,254	0,001
	m_{ik} [g]	2,65	2,72	2,74	2,51		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,254	1,254	1,253	1,255		
PLLA KM 10	m_{vz} [g]	7,39	7,15	7,48	7,42	1,259	0,001
	m_{ik} [g]	2,75	2,66	2,78	2,75		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,260	1,260	1,259	1,257		
PLLA KM 15	m_{vz} [g]	7,22	8,01	8,05	7,50	1,261	0,001
	m_{ik} [g]	2,69	2,99	3,00	2,80		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,261	1,262	1,261	1,262		
PLLA KM 20	m_{vz} [g]	6,26	6,11	6,01	5,90	1,264	0,001
	m_{ik} [g]	2,34	2,28	2,25	2,21		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,263	1,262	1,264	1,265		
PLLA RH 10	m_{vz} [g]	7,11	6,76	6,87	6,99	1,266	0,001
	m_{ik} [g]	2,67	2,53	2,58	2,62		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,267	1,264	1,267	1,265		
PLLA RH 15	m_{vz} [g]	7,27	7,44	6,93	6,91	1,274	0,001
	m_{ik} [g]	2,75	2,82	2,63	2,62		
	ρ [g·cm ⁻³]	1,272	1,274	1,275	1,274		
PLLA RH 20	m_{vz} [g]	7,08	6,91	6,69	7,16	1,284	0,001
	m_{ik} [g]	2,72	2,65	2,57	2,75		
	ρ [g·cm ⁻³]						
		1,284	1,283	1,284	1,284		

Příloha P5: Změna hmotností před a po opotřebování

Příloha P5-1: Změna hmotností před a po opotřebování u vzorků před stárnutím

Šarže	Měření	A	B	C
PLLA	m ₁ [mg]	27 540	26 185	25 900
	m ₂ [mg]	27 506	26 153	25 872
PLLA KN5	m ₁ [mg]	28 214	28 736	30 466
	m ₂ [mg]	28 177	28 703	30 419
PLLA KN10	m ₁ [mg]	31 047	30 119	28 752
	m ₂ [mg]	31 009	30 079	28 715
PLLA KN15	m ₁ [mg]	30 895	30 129	32 398
	m ₂ [mg]	30 853	30 090	32 355
PLLA KN20	m ₁ [mg]	27 250	30 205	28 090
	m ₂ [mg]	27 208	30 162	28 048
PLLA KM5	m ₁ [mg]	27 272	31 619	28 844
	m ₂ [mg]	27 229	31 582	28 806
PLLA KM10	m ₁ [mg]	29 083	31 901	30 336
	m ₂ [mg]	29 037	31 856	30 284
PLLA KM15	m ₁ [mg]	30 047	30 628	32 323
	m ₂ [mg]	29 993	30 581	32 277
PLLA KM20	m ₁ [mg]	30 864	31 752	28 986
	m ₂ [mg]	30 804	31 699	28 945
PLLA RH10	m ₁ [mg]	28 659	27 333	26 686
	m ₂ [mg]	28 637	27 297	26 649
PLLA RH15	m ₁ [mg]	28 572	28 493	28 492
	m ₂ [mg]	28 538	28 460	28 454
PLLA RH20	m ₁ [mg]	27 369	26 681	27 370
	m ₂ [mg]	27 331	26 646	27 331

Příloha P5-2: Změna hmotností před a po opotřebování u vzorků po stárnutí

Šarže	Měření	A	B	C
PLLA	m ₁ [mg]	28 130	26 367	25 571
	m ₂ [mg]	28 102	26 340	25 552
PLLA KN5	m ₁ [mg]	30 261	29 973	28 228
	m ₂ [mg]	30 224	29 935	28 188
PLLA KN10	m ₁ [mg]	31 692	29 967	29 163
	m ₂ [mg]	31 644	29 924	29 122
PLLA KN15	m ₁ [mg]	31 752	29 591	28 894
	m ₂ [mg]	31 688	29 540	28 848
PLLA KN20	m ₁ [mg]	30 957	28 649	27 924
	m ₂ [mg]	30 903	28 596	27 877
PLLA KM5	m ₁ [mg]	30 858	29 259	28 097
	m ₂ [mg]	30 818	29 213	28 056
PLLA KM10	m ₁ [mg]	31 853	30 213	29 158
	m ₂ [mg]	31 807	30 175	29 117
PLLA KM15	m ₁ [mg]	32 578	30 371	29 411
	m ₂ [mg]	32 536	30 326	29 364
PLLA KM20	m ₁ [mg]	31 430	29 657	29 028
	m ₂ [mg]	31 376	29 607	28 978
PLLA RH10	m ₁ [mg]	28 140	27 769	26 608
	m ₂ [mg]	28 098	27 735	26 574
PLLA RH15	m ₁ [mg]	28 784	28 663	27 211
	m ₂ [mg]	28 734	28 625	27 180
PLLA RH20	m ₁ [mg]	28 303	26 440	26 126
	m ₂ [mg]	28 246	26 402	26 079

Příloha P6: Výsledky z profilometrického měření

Šarže	Měření	A				B				C			
		1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
PLLA	h_{max} [μm]	9,9	11,1	10,9	11,3	12,6	10,9	11,0	12,0	13,7	14,6	12,8	10,8
	Δh [μm]	7,1	7,8	8,1	7,1	8,9	7,7	7,1	9,0	9,6	8,9	8,2	7,1
	B [mmm]	11,0	11,2	11,1	11,0	10,6	10,0	10,0	10,4	10,3	10,5	10,6	10,4
PLLA KN 5	h_{max} [μm]	13,8	13,3	13,3	13,9	15,4	12,7	11,6	13,9	14,5	17,2	12,7	13,9
	Δh [μm]	8,2	9,0	9,0	10,0	9,2	8,4	7,1	9,8	9,3	10,8	8,4	10,7
	B [mmm]	10,6	10,8	10,4	10,5	10,6	10,4	10,6	10,4	10,6	10,5	10,2	10,5
PLLA KN 10	h_{max} [μm]	13,9	20,6	15,9	21,2	16,3	16,4	14,7	14,8	19,8	18,7	16,8	16,6
	Δh [μm]	8,5	16,0	11,7	15,5	10,8	11,6	10,3	10,3	14,7	15,1	10,4	12,4
	B [mmm]	10,6	11,2	11,5	11,7	10,6	10,9	10,8	10,5	10,9	10,8	10,3	11,0
PLLA KN 15	h_{max} [μm]	20,8	15,1	21,4	19,5	18,3	17,1	13,6	17,2	15,8	15,7	17,3	16,9
	Δh [μm]	16,4	11,8	16,5	12,9	13,3	13,0	10,2	13,4	10,5	9,3	13,7	13,7
	B [mmm]	10,5	10,9	11,0	10,8	10,7	10,9	10,8	10,7	11,1	10,3	10,3	11,1
PLLA KN 20	h_{max} [μm]	15	20,2	20,2	20,3	16,5	22,9	16,3	19,8	14,7	15,6	18,7	19,4
	Δh [μm]	10,5	14,1	11,9	13,4	9,5	16,2	10,6	13,8	9,3	11,6	13,6	13
	B [mmm]	10,7	10,3	10,7	10,9	10,4	11,2	11,0	11,1	10,6	11,0	10,9	11,2
PLLA KM 5	h_{max} [μm]	10,0	11,8	10,2	8,4	12,4	16,6	11,0	15,0	13,9	16,5	13,2	16,8
	Δh [μm]	7,0	9,2	7,0	8,1	9,2	12,6	7,5	12,0	9,9	12,0	10,7	13,6
	B [mmm]	10,3	10,8	10,6	10,0	10,8	10,9	10,7	10,7	10,4	10,6	10,6	10,6
PLLA KM 10	h_{max} [μm]	15,9	14,4	14,6	27,1	12,6	15,0	10,6	15,9	15,4	19,7	15,7	18
	Δh [μm]	10,9	10,9	9,3	21,9	8,8	11,9	7,1	11,5	10,4	15,3	11,8	13,4
	B [mmm]	10,7	10,5	10,5	11,3	10,5	10,8	9,9	10,5	10,6	11,2	11,0	10,8
PLLA KM 15	h_{max} [μm]	16,2	16,7	24,4	-	18,5	24,5	12,7	20,2	18,4	19,9	20,6	20,4
	Δh [μm]	11,7	11,2	17,2	-	14,3	16,2	10,1	14,8	12,9	15,5	14,6	14,4
	B [mmm]	10,7	10,8	10,7	-	11,1	11,0	10,8	11,2	10,9	10,8	10,8	10,9
PLLA KM 20	h_{max} [μm]	16,9	16,0	17,4	22,1	16,8	19,6	17,5	19,0	20,2	17,5	19,3	24,5
	Δh [μm]	10,0	10,5	9,8	14,3	10,1	14,1	12,6	14,7	13,2	12,3	12,1	14,1
	B [mmm]	10,8	10,9	10,9	10,4	10,7	11,2	10,8	11,0	11,2	11,3	11,5	11,2
PLLA RH 10	h_{max} [μm]	9,0	12,6	11,1	13,8	14,4	12,6	23,1	17,4	13,5	10,7	14,2	12,6
	Δh [μm]	5,3	6,2	6,6	8,9	9,0	8,2	16,5	11,0	8,2	5,0	8,5	9,8
	B [mmm]	10,3	10,3	9,9	10,3	10,4	10,4	10,3	10,9	10,4	11,1	10,4	10,8
PLLA RH 15	h_{max} [μm]	13,0	25,6	12,8	11,2	14,6	11,8	11,7	14,9	12,6	13,5	15,5	13,2
	Δh [μm]	8,6	20,4	7,9	8,0	11,1	7,5	7,8	8,9	8,1	9,7	11,1	9,4
	B [mmm]	10,1	11,4	10,4	10,2	10,6	10,5	10,5	10,5	10,6	10,6	10,9	10,3
PLLA RH 20	h_{max} [μm]	11,8	13,0	15,0	16,1	14,7	14,8	11,3	11,4	16,1	11,6	10,9	15,1
	Δh [μm]	9,2	9,1	10,5	12,2	11,1	10,3	7,8	8,1	11,0	5,3	3,1	10,0
	B [mmm]	10,4	10,5	10,3	10,4	10,1	10,4	10,3	10,3	10,8	10,9	10,5	10,9