



Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů s přírodními plnivy

Bakalářská práce

Studijní program:

B0715A270008 Strojírenství

Autor práce:

Jakub Bittner

Vedoucí práce:

Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.

Katedra strojírenské technologie

Konzultant práce:

Ing. Totka Bakalova, Ph.D.

Katedra materiálů





Zadání bakalářské práce

Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů s přírodními plnivými

Jméno a příjmení: **Jakub Bittner**
Osobní číslo: S19000012
Studijní program: B0715A270008 Strojírenství
Zadávající katedra: Katedra strojírenské technologie
Akademický rok: 2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Vypracování literární rešerše na dané téma.
2. Kompaundace biokompozitních struktur s přírodními plnivými.
3. Vstříkování zkušebních těles.
4. Abrazivní opotřebení kompozitů třecí metodou.
5. Mikroskopické vyhodnocení geometrie opotřebení. Zhodnocení odolnosti biokompozitních struktur proti abrazi, diskuse výsledků a závěr.

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

obrázky, tabulky, grafy
cca 30 stran textu
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] CHAND, Navin a Mohammed FAHIM. *Tribology of natural fiber polymer composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2008, 220 s. ISBN 978-1-84569-505-7.
- [2] STACHOWIAK, Gwidon a Andrew W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. 4. vyd. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014, 884 s. ISBN 9780123970473.
- [3] ABDELBARY, Ahmed. *Wear of polymers and composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Ltd, 2015, 256 s. ISBN 978-1782421771.
- [4] JAGADISH a Sumit BHOWMIK. *Manufacturing and processing of natural filler based polymer composites*. Cham: Springer Nature Switzerland AG, 2021. ISBN 978-3-030-65362-0.
- [5] SUCHÁNEK, Jan, Vladimír KUKLÍK a Eva ZDRAVECKÁ. *Abrazivní opotřebení materiálů*. Praha: ČVUT v Praze, 2007. ISBN 9788001036594.

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

Konzultant práce: Ing. Totka Bakalova, Ph.D.
Katedra materiálů

Datum zadání práce: 30. listopadu 2021

Předpokládaný termín odevzdání: 30. května 2023

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan

L.S.

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

Prohlášení

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

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

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

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si 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 bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

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

13. května 2022

Jakub Bittner

Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů s přírodními plnivý

Anotace

Tato bakalářská práce se zabývá výzkumem abrazivního opotřebení biopolymeru na bázi kyseliny poly(L-mléčné) s částicovými plnivý z rýžových slupek a kávové sedliny. Práce je rozdělena na dvě části, teoretickou a experimentální. Teoretická část je zaměřena na popis biokompozitních systémů a vlastností biopolymerních matic, zejména tedy z kyseliny polymléčné. Dále jsou charakterizována přírodní plniva a jejich využití v biopolymerních maticích. V neposlední řadě jsou zde uvedeny základní poznatky z oblasti abrazivního opotřebení biopolymerů a metody jejich vyhodnocování. V experimentální části je popsáno použití biokompozitního systému s přírodními plnivý, příprava granulátu a zhotovení zkušebních vzorků. Hlavní část experimentu popisuje provedení zkoušky abrazivního opotřebení, hodnocení jeho velikosti a stanovení koeficientu tření. V diskuzi je poukázáno na pozitivní vliv kávové sedliny a rýžových slupek snižující abrazivní opotřebení PLLA kompozitu a v případě kávové sedliny také jeho třecích vlastností.

Klíčová slova:

abrazivní opotřebení, PLLA, biopolymery, biokompozity, přírodní plniva

Abrasive wear of biopolymer composites with natural fillers

Annotation

This bachelor's thesis investigates the abrasive wear of a poly(L-lactic acid) based biopolymer with particulate fillers of rice husk and coffee grounds. The thesis is divided into two parts, theoretical and experimental. The theoretical part focuses on the description of the biocomposite systems and the properties of biopolymer matrices which are mostly based on polylactic acid. Furthermore, natural fillers and their use in biopolymer matrices are explained. Last but not least, there is presented a basic knowledge in the field of abrasive wear of biopolymers and methods of evaluation. In the experimental part, the description of the used biocomposite system with natural fillers, the preparation of granulate and specimens can be found. The main part of the experiment describes the performance of the abrasive wear test, the evaluation of the wear magnitude and the determination of the friction coefficient. The discussion points out positive effects of coffee grounds and rice husks that reduce the abrasive wear of the PLLA composite and, in the case of coffee grounds, it is frictional properties.

Key words:

Abrasive Wear, PLLA, Biopolymers, Biocomposites, Natural Fillers

Poděkování

Rád bych tímto poděkoval mému vedoucímu bakalářské práce, panu Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné rady, ochotu a věnovaný čas během tvorby mé bakalářské práce a paní Ing. Totce Bakalové, Ph.D. za pomoc s provedením tribologické zkoušky a poskytnutí odborných konzultací. Také bych chtěl poděkovat své rodině a blízkým za intenzivní podporu během studia na vysoké škole. Závěrem patří poděkování mým kolegům z bakalářského studia, obzvlášť Radkovi Tvrzníkovi za veškerou jeho pomoc a oporu při studiu.

Obsah

Seznam použitých zkratk	9
1 Úvod	11
2 Teoretická část	12
2.1 Biopolymerní kompozity	12
2.1.1 Biopolymerní matrice	17
2.1.2 Plnivo pro biopolymerní kompozity	20
2.2 Abrazivní opotřebení (bio)polymerů	22
2.2.1 Faktory ovlivňující abrazivní opotřebení	27
2.2.2 Metody vyhodnocení abrazivního opotřebení	29
3 Experimentální část	32
3.1 Charakteristika materiálového složení biokompozitu	32
3.2 Příprava biokompozitních systémů a zkušebních vzorků	35
3.2.1 Kompaundace a výroba granulátu	35
3.2.2 Vstřikování zkušebních vzorků	37
3.2.3 Příprava zkušebních vzorků pro abrazivní opotřebení	39
3.3 Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů	40
3.3.1 Popis tribometrického přístroje	40
3.3.2 Postup tribologické zkoušky	41
3.4 Hodnocení abrazivního opotřebení biopolymerních kompozitů	44
3.4.1 Hodnocení hmotnostního opotřebení	44
3.4.2 Měření geometrie opotřebení	46
4 Vyhodnocení a diskuze výsledků	50
4.1 Zhodnocení abrazivní odolnosti na základě geometrie drážky	50
4.2 Zhodnocení abrazivní odolnosti na základě hmotnostního úbytku materiálu	53
4.3 Vliv typu a koncentrace plniva na koeficient tření	55
5 Závěr	57
Seznam použité literatury	59
Seznam příloh	63



Seznam použitých zkratk

<u>Zkratka</u>	<u>Jednotka</u>	<u>Popis</u>
F_n	[N]	normálová síla
H	[-]	tvrdost povrchu
M_w	[g/mol]	hmotnostně střední molární hmotnost
O	[mm]	obvod kruhu roven obvodu částice
S	[mm ²]	plocha průmětu částice
SF	[-]	tvárový faktor
T_g	[°C]	teplota skelného přechodu
$T_{p,m}$	[°C]	teplota tání
V	[mm ³]	opotřebený objem
$\bar{\Delta L}$	[μ m]	střední hodnota šířky drážky
ΔL	[μ m]	šířka drážky
ΔZ	[μ m]	hloubka drážky
$\bar{\Delta Z}$	[μ m]	střední hodnota hloubky drážky
m_1	[mg]	hmotnost vzorku před tribologickým testem
m_2	[mg]	hmotnost vzorku po tribologickém testu
x	[mm]	dráha opotřebení
Δm	[mg]	výsledný hmotnostní úbytek materiálu
θ	[rad]	úhel svírající povrch vzorku a kužele
σ_m	[MPa]	mez pevnosti v tahu
Bio-PA		bio-polyamid
Bio-PE		bio-polyethylen
Bio-PEF		bio-polyethylen 2,5-furandikarboxylát
Bio-PET		bio-polyethylentereftalát
Bio-PP		bio-polypropylen
EP		epoxidová pryskyřice
HV		tvrdost podle Vickerse
KS		kávová sedlina
KSm		mletá kávová sedlina
KSn		nemletá kávová sedlina



PC	polykarbonát
PCL	polykaprolakton
PDLA	kyselina poly(D-mléčná)
PDLLA	kyselina poly(D,L-mléčná)
PE	polyethylen
PEA	poly(ethylen adipát)
PE-HD	vysokohustotní polyethylen
PE-LD	nízkohustotní polyethylen
PES	polyethersulfon
PET	polyethylentereftalát
PETG	polyethylentereftalát modifikovaný glykolem
PGA	kyselina polyglykolová
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PLA	kyselina polymléčná
PLLA	kyselina poly(L-mléčná)
PMMA	polymethylmetakrylát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PS-HI	houževnatý polystyren
PTFE	polytetrafluorethylen
PVA	polyvinylalkohol
PVC	polyvinylchlorid
ROP	polymerace za otevření kruhu
RS	rýžové slupky
SEM	skenovací elektronový mikroskop
UV	ultrafialové záření



1 Úvod

Historický odkaz plastů sahá až k prvním polymerním materiálům, například parkesin, celuloid, šelak či gutaperča, které byly vyráběny z přírodních surovin a využívány zejména pro dekorativní a umělecké účely. Díky své schopnosti vytvářet funkční a zároveň estetický výrobek byly veřejností přijímány neobyčejně příznivě. Skutečný obdiv k plastům byl poprvé zaznamenán na začátku 20. století vznikem prvního syntetického polymeru vyrobeného syntézou fenolu s formaldehydem známým pod názvem „bakelit“. Jeho aplikace znamenala velký průlom v oblasti technických materiálových řešení, zejména u elektropřístrojů a domácích potřeb [1].

S modernizací a vývojem nových konstrukčních materiálů se neustále mění také materiálová skladba strojírenských výrobků a zařízení. V současné době se téměř nevyskytuje strojírenské odvětví, které by nezaznamenalo rozvoj v použití plastových materiálů. Důvodem je přínos zcela nové materiálové hodnoty v podobě nízké hustoty plastů, která z nich dělá atraktivní materiály pro strojní inženýry. Nepřetržitý vývoj doby pak ukazuje, že plasty budou hrát stále významnější úlohu ve strojírenství [1].

S rostoucí distribucí plastů na trhu je neodmyslitelně spojena jejich zvětšující se spotřeba, která generuje značné množství nerozložitelného odpadu, což vede k vážným environmentálním a ekologickým problémům [2]. K zabránění stále vyššímu globálnímu dopadu na přírodní prostředí se zavádějí do produkce biopolymerní plasty jako náhrada za syntetické. Ty ale z důvodu stále příliš vysoké ceny nemohou plně konkurovat syntetickým plastům [2]. Co se týče mechanických vlastností, dochází k neustálému vývoji a zlepšení biopolymerních plastů. V současnosti se mnoho výzkumů zabývá biokompozity, což jsou materiály, jejichž matrice i plnivo umožňují biologickou odbouratelnost.

Studii biokompozitních systémů se zabývá i tato bakalářská práce. Jejím cílem je stanovení velikosti abraze biokompozitních systémů složených z matrice na bázi kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a plniva z přírodních odpadních zdrojů, jako jsou rýžové slupky a kávová sedlina. Aplikací různých druhů a koncentrací plniv je zkoumána abrazivní odolnost biokompozitních systémů. V této práci je detailně popsána příprava biokompozitního materiálu, následné provedení tribologického testu a výsledné zhodnocení abraze. Zvolený tribologický test má za cíl vyhodnotit kluzné opotřebení biokompozitu a jeho třecí vlastnosti v závislosti na typu, množství a velikosti částicového plniva. Pro tyto účely bude použita nemletá a mletá kávová sedlina a také mleté rýžové slupky.

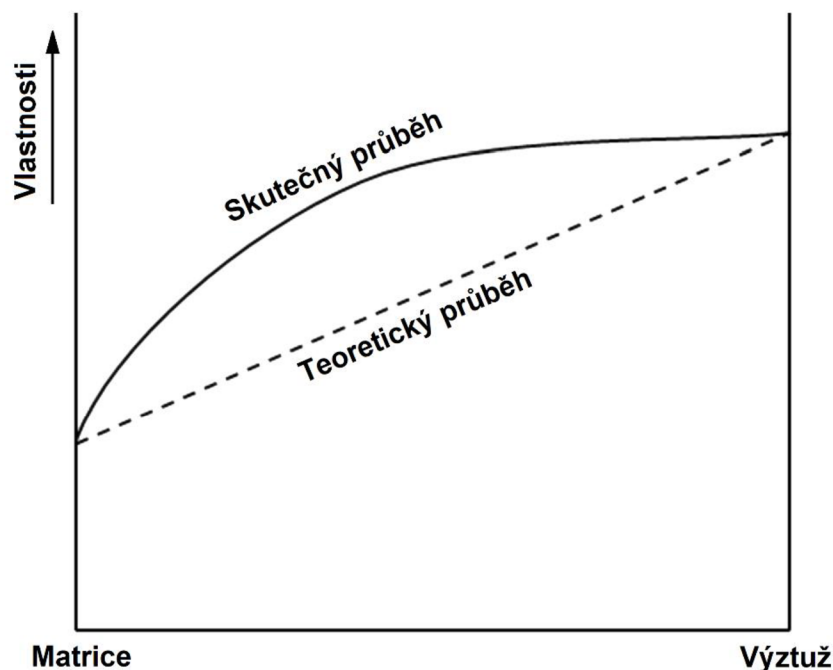


2 Teoretická část

Teoretická část bakalářské práce se s ohledem na řešenou problematiku zabývá charakteristikou biopolymerních kompozitů a abrazivním opotřebením (bio)polymerů. Vzhledem ke zvolenému typu biopolymerní matrice použité pro experimentální měření je věnována pozornost především bioplastu na bázi kyseliny polymléčné.

2.1 Biopolymerní kompozity

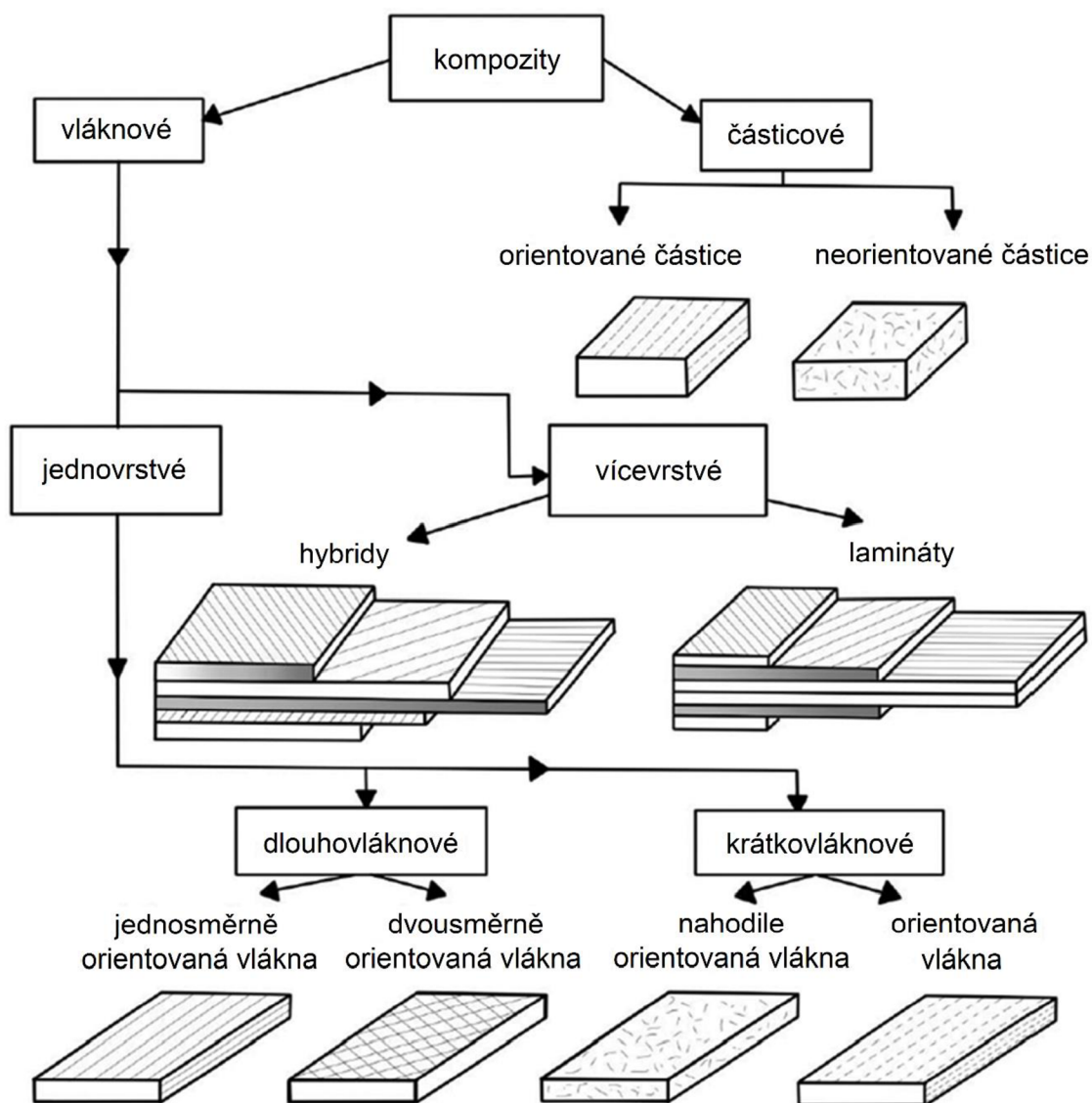
První část této kapitoly je věnována obecně kompozitním materiálům. Pod pojmem kompozitní materiál se rozumí heterogenní materiál, který se skládá alespoň ze dvou či více fází. Jednotlivé fáze se mezi sebou liší zejména svými mechanickými, chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Po sloučení lze určit každou složku, neboť nedochází k jejich mísení. Primárně bývá jedná fáze spojitá (matrice) a zbylé nespojité (výztuže). Hlavní odlišnosti výztuže oproti matici lze spatřit v lepších mechanických vlastnostech, jako jsou pevnost, modul pružnosti v tahu, či tvrdost. Výztuže mají za cíl zpevnit houževnatou matici, a tím zlepšit uvedené vlastnosti fází jako celku. Tomuto jevu se říká synergismus, což znamená, že vlastnosti výsledného kompozitního materiálu jsou výrazně lepší, než by odpovídalo pouhému poměrnému sečtení vlastností jednotlivých fází. Na obr. 2.1 je grafické znázornění synergismu [3, 4].



Obr. 2.1 Synergický efekt kompozitu [3]



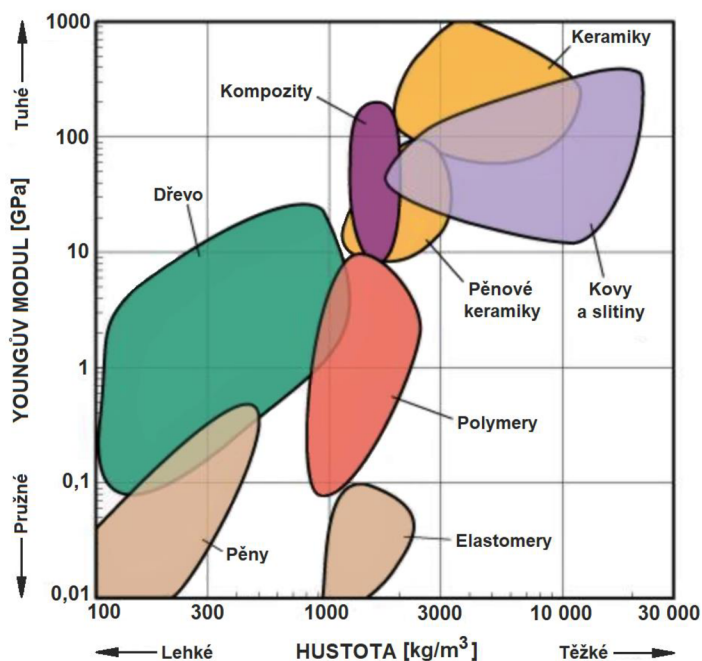
Kompozitní materiály lze klasifikovat dle různých parametrů, přičemž nejdůležitější dělení je podle povahy matrice a výztuže. Kompozity mohou být s polymerní, kovovou, či keramickou matricí. Do skupiny kompozitů s keramickou matricí se také často zařazují skleněné a uhlíkové matrice [3]. Polymerní matrice se dále dělí na termoplastické a reaktoplastické. Z environmentálního hlediska lze polymerní matrice rozdělit také na syntetické a přírodní [5]. Výztuže mohou být anorganického a organického charakteru, a zpravidla se rozdělují podle geometrického tvaru na výztuže vláknové a částicové, viz obr. 2.2 [3, 6]. Jako přírodní organická výztuž v polymerních kompozitech je používána např. kávová sedlina, mleté rýžové slupky, čajové lístky, skořápky, přírodní vlákna (rostlinná a živočišná) apod. [6, 7]. Mezi anorganické výztuže patří např. skleněné kuličky, kaolin, slída, vápenec a oxidy křemíku [8].



Obr. 2.2 Dělení kompozitních materiálů [9]

Na celkové vlastnosti kompozitu mají vliv vlastnosti matrice, plniva, jejich objemový zlomek, geometrie, orientace a adheze na fázovém rozhraní matrice a výztuže. Aby bylo vlákno smáčeno bez defektů, musí mít matrice vhodnou viskozitu a povrchové napětí [4]. Při výrobě polymerních kompozitů bývá matrice ve formě kapalné fáze (taveniny). Reaktoplastické matrice vykazují oproti termoplastickým matricím lepší smáčivost a prosycování výztuže, což je zapříčiněno jejich dobrou tekutostí za běžných podmínek. Semikrystalické termoplasty jsou zpracovávány nad teplotou tání, amorfní termoplasty nad teplotou viskózního toku. Po následném ztuhnutí termoplastu, případně vytvrzení pryskyřice, dojde k trvalému spojení výztuže s matricí [10, 11]. Pro zlepšení adhezních sil mezi matricí a výztuží lze povrch výztuže modifikovat fyzikálně (např. plazmovou úpravou povrchu, koronovým výbojem apod.) nebo chemicky (používáním spojovacích činidel, případně roubováním polymerů na povrch výztuže). Místo výztuže lze také modifikovat matricí [4].

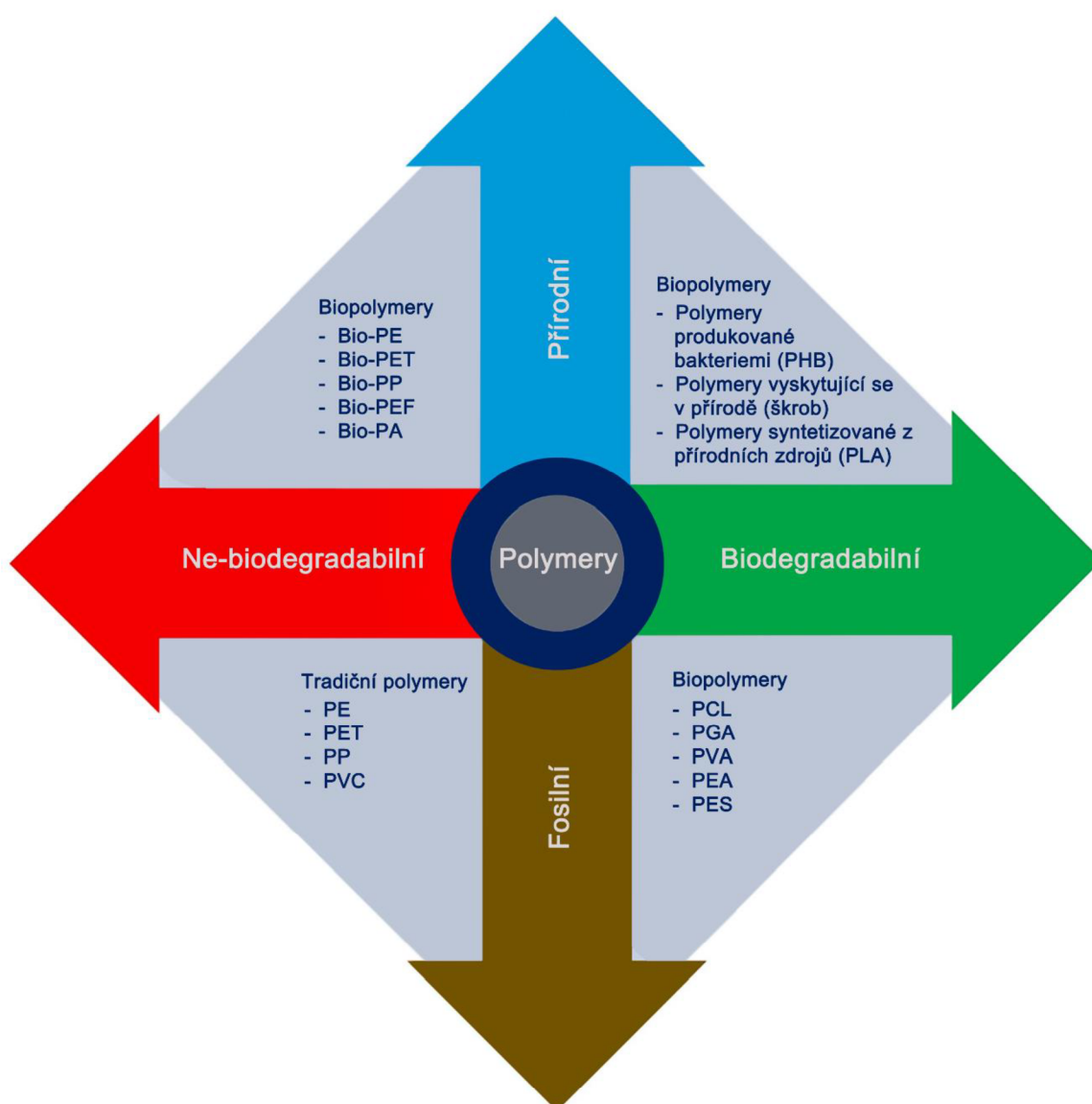
Kompozitní materiály obecně mají stále větší rozsah použití, je to dáno především jejich vysokou pevností, tuhostí, odolností proti korozi a zároveň nízkou hmotností. Díky těmto vlastnostem se stávají konkurenceschopné ostatním konvenčním materiálům [4]. Na obr. 2.3 je znázorněno porovnání jednotlivých druhů technických materiálů, z něhož je zcela patrné, že kompozity zaujímají nejlepší pozici v poměru tuhosti a hustoty. Při inovaci strojírenských výrobků se s výhodou používají kompozitní systémy s polymerní matricí, které snižují jejich hmotnost a jsou progresivními materiály v oblasti technického rozvoje. Polymerní kompozity dosahují nových materiálových limitů ve vlastnostech, které umožňují jejich aplikaci pro vysoce mechanicky, tepelně a chemicky namáhané součásti [12].



Obr. 2.3 Závislost tuhosti a hustoty pro vybrané materiály [13]



Plasty, respektive polymery jsou v poslední době z ekologického hlediska předmětem kritiky. Pozornost se proto upíná na takzvané biopolymery (viz kapitola 2.1.1), přesněji řečeno biopolymerní kompozity, které mohou být biodegradovatelné. Biodegradovatelné polymery jsou materiály, které degradují za působení mikroorganismů, jako jsou bakterie, houby, plísňe a řasy. Aby byl tento předpoklad platný i u kompozitů, musí být nejen matrice, ale také výztuž z biodegradovatelného materiálu. Výsledné produkty biodegradace jsou oxid uhličitý, voda a biomasa [12, 14]. Nicméně pojem „biopolymer“ nemusí být vždy používán ve smyslu biodegradabilního polymeru. Například některé biopolymery mohou být přírodního původu, ale nemusí být biodegradovatelné, což znázorňuje obr. 2.4 [12, 14, 15].

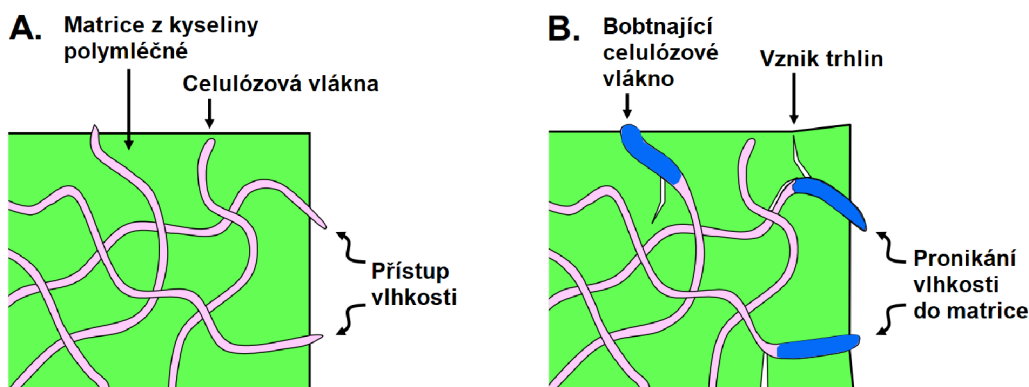


Obr. 2.4 Klasifikační mapa polymerů [16]

Jedna ze zajímavostí biopolymerních kompozitů je ta, že nemusí být vždy vyráběny za účelem lepších mechanických vlastností. Existují studie, při kterých byla přidávána

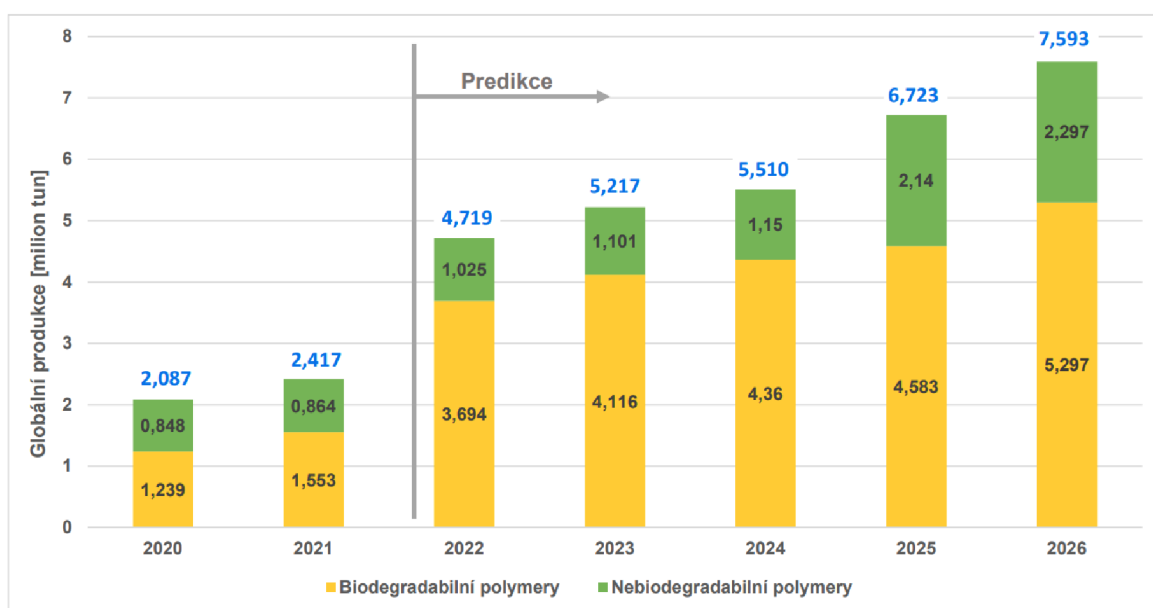


plniva do biopolymerů s cílem zlepšit biodegradovatelnost výsledného výrobku. Například Hubbe a kol. [17] uvádějí, že je možné do biopolymerní matrice na bázi PLA (kyseliny polymléčné) přidat jako výztuž celulózová vlákna. Ta vykazují silně hydrofilní vlastnosti a při biologickém rozkladu bobtnají (obr. 2.5), čímž dochází k trhlinám v matrici v okolí vláken, které urychlí následný proces biodegradace kompozitu [17].



Obr. 2.5 Vliv navlhnutí celulózových vláken v matrici PLA [17]

Výroba biopolymerů představuje v současnosti méně než jedno procento z celosvětové roční produkce plastů, která činí 367 milionů tun. Dle nejnovějších údajů o trhu předpovídá společnost European Bioplastics e.V. ve spolupráci s výzkumným ústavem nova-Institute, že celosvětová výrobní kapacita biopolymerů se v roce 2026 zvýší až na 7,59 milionů tun ročně. Podíl biopolymerů v celosvětové produkci plastů by tak poprvé překročil hranici dvou procent, viz obr. 2.6. Příčinou takto zvyšující se poptávky jsou rostoucí enviromentální nároky společnosti na co nejmenší environmentální dopad [18].



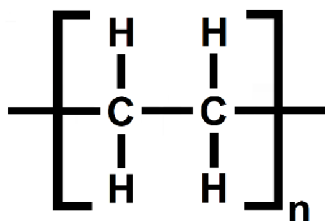
Obr. 2.6 Globální produkce biopolymerů na celosvětovém trhu v letech 2020 – 2026 [18]



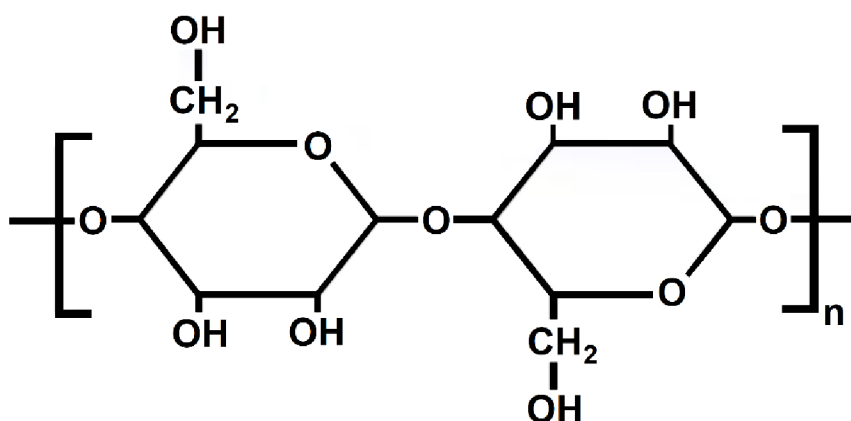
2.1.1 Biopolymerní matrice

Pojem matrice popisuje celistvý materiál, jímž je prosycen systém vláken a částicových plniv tak, že po zpracování je výrobek tvarově stálý. V případě vláknových kompozitů má matrice za úkol přenášet celkové namáhání na vlákna, mezi vlákny a zajistit tvarovou stálost výrobku [11].

„Biopolymery, jinými slovy biologické polymery, jsou vysokomolekulární organické látky produkované biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů“ [14]. Biopolymer je druh materiálu, který je biologicky rozložitelný, což z něj dělá součást přírodního cyklu. Zásadní odlišnost biopolymeru od syntetického plastu spočívá v chemické stavbě základního polymerního řetězce, kdy biopolymer obsahuje vždy atomy dusíku nebo kyslíku. Přítomnost těchto prvků umožňuje materiálu biologický rozklad. Příklady rozdílných konstitučních jednotek makromolekulárních řetězců syntetického a biologického polymeru jsou znázorněny pro polyethylen a celulózu na *obr. 2.7* a *obr. 2.8* [14]. Základní řetězec polyethylenu je tvořen atomy uhlíku, naproti tomu biopolymer na bázi celulózy má šestičlenné kruhy, jimiž se vzájemně propojují atomy kyslíku.



Obr. 2.7 Konstituční jednotka syntetického polymeru – polyethylenu [14]

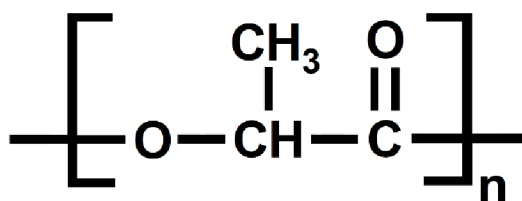


Obr. 2.8 Konstituční jednotka biopolymeru – celulózy [14]

Pro výrobu biopolymerních kompozitů jsou nejrozšířenějšími matricemi polyestery typu kyseliny polymléčné (PLA), kyseliny polyglykolové (PGA) a polyhydroxyalkanoátu (PHA). Vzhledem k zaměření bakalářské práce jsou následující odstavce věnovány

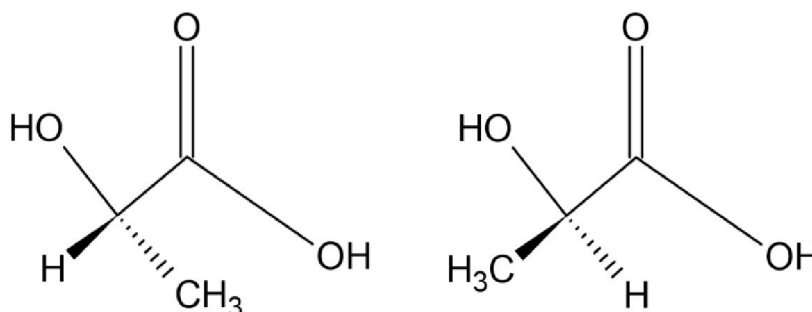


biopolymeru na bázi PLA (obr. 2.9). Kyselina polymléčná (z angl. *Polylactic acid*) je biologicky odbouratelný termoplastický alifatický polyester s poměrně dobrými mechanickými a fyzikálními vlastnostmi. Řadí se do skupiny biodegradovatelných polymerů, u nichž dochází k aerobní nebo anaerobní biodegradaci. Aerobní degradace probíhá za přítomnosti kyslíku, např. průmyslovým kompostováním a výsledkem je oxid uhličitý. U anaerobní biodegradace, jejímž příkladem je skládkování, vzniká naopak methan. Tyto dvě možnosti biodegradace mohou probíhat v půdním i vodním prostředí a jsou ovlivněny přítomností mikroorganismů, živin, teplotou, vlhkostí, UV zářením apod. [19, 20].



Obr. 2.9 Konstituční jednotka kyseliny polymléčné [21]

Základní konstituční jednotkou PLA je chirální molekula kyseliny mléčné, známé také jako kyselina 2-hydroxypropanová. V přírodě se vyskytuje ve dvou enantiomerech, typu kyseliny D-mléčné a kyseliny L-mléčné (obr. 2.10) [22].



Obr. 2.10 Konstituční jednotky kyseliny L-mléčné a D-mléčné [23]

K výrobě PLA se používá několik průmyslových cest. Výchozí produkt, kyselina mléčná, se pro přípravu laktidu nejčastěji získává fermentačním kvašením glukózy ze škrobů, extrahovatelného ze zemědělských plodin, obvykle kukuřice, cukrové řepy či cukrové třtiny. Kondenzací kyseliny mléčné je získán nízkomolekulární prepolymer [19]. Prepolymer může být dále zpracováván metodou:

- Přímé polykondenzace
- Polymerace za otevření kruhu (ROB)



Přímá polykondenzace je nejméně nákladný a nejjednodušší způsob získání PLA. V prvním kroku výroby se musí odstranit tzv. volná voda, která je obsažena společně s kyselinou mléčnou v surovině. Následně probíhá přeměna kyseliny mléčné na nízkomolekulární prepolymer. Výsledný polymer vznikne polykondenzací prepolymeru v tavenině. Hlavním nedostatkem této metody je nízká molární hmotnost a omezená možnost ovlivňovat stereoregularitu v průběhu polymerace [24, 25].

Druhá metoda, tzv. polymerace za otevření kruhu (dále jen ROP), slouží k výrobě velmi čisté PLA s vysokou molární hmotností a zároveň umožňuje jako jediná přesné řízení stereochemického složení polymeru [19, 22]. Nejprve se kondenzací kyseliny mléčné získá nízkomolekulární prepolymer. Při polykondenzaci za zvýšené teploty a sníženém tlaku se získá směs stereoisomerů laktidu. Poté jsou směsi laktidu čištěny a veškeré zbývající monomery se odstraní ve vakuu [26].

Struktura PLA je závislá na typu laktidu použitým při výrobě metodou ROP. Výsledným produktem může být kyselina poly(L-mléčná) (PLLA), kyselina poly(D-mléčná) (PDLA), nebo kyselina poly(D,L-mléčná) (PDLLA), viz *obr. 2.11*. Stereochemická čistota zásadně ovlivňuje teplotu tání, teplotu skelného přechodu (*tab. 2.1*) a mechanické vlastnosti. Henton a kol. [27] ve svém výzkumu uvádějí, že s postupně snižující se koncentrací L-laktidu výrazně klesá teplota skelného přechodu PLA. Zároveň klesá teplota tání, avšak v menší míře [27].

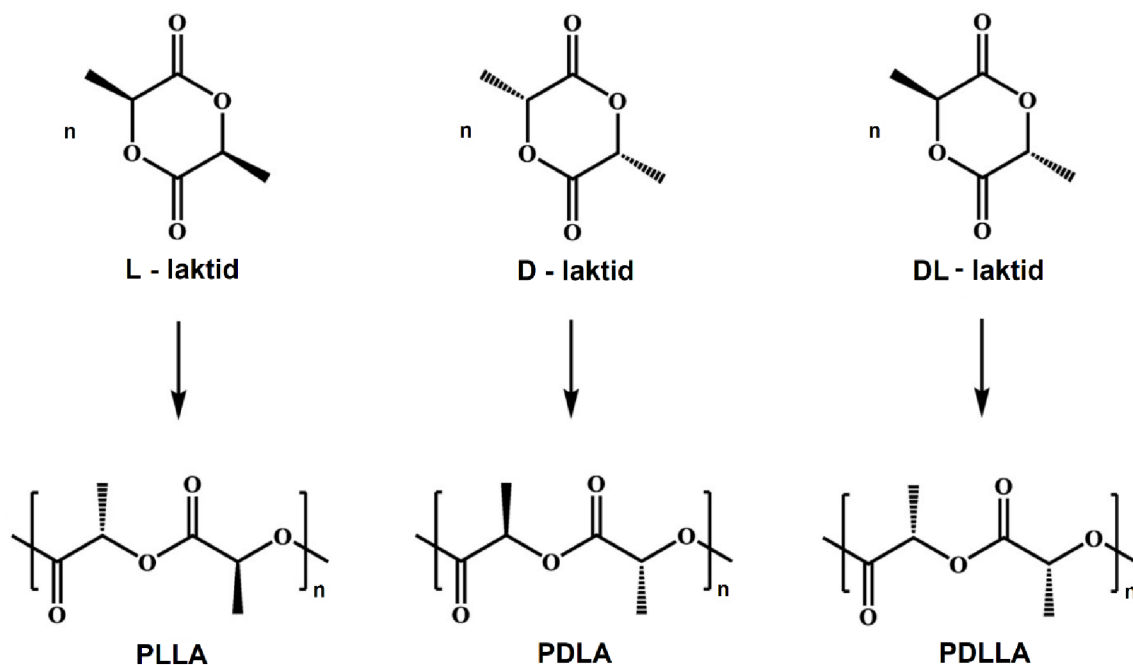
Tab. 2.1 Přechodové teploty PLA [27]

Poměr L/D izomerů v PLA	Teplota tání (°C)	Teplota skelného přechodu (°C)
100/0	63	178
95/5	59	164
90/10	56	150
85/15	56	140
80/20	56	125

Perego a kol. [28] zjistili, že u krystalické kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) s rostoucí molární hmotností se zvyšuje mez pevnosti. Také bylo prokázáno, že PLLA s molární hmotností $M_w = 67\ 000$ g/mol měla mez pevnosti v tahu $\sigma_m = 59$ MPa, oproti tomu PDLLA s nižší krystalinitou a molární hmotností $M_w = 114\ 000$ g/mol vykazovala mez pevnosti



v tahu $\sigma_m = 44$ MPa. Příčinou je stereoregularita polymerního řetězce, kdy přítomnost stereoizomerů L a D ovlivňuje výslednou krystalinitu a strukturní řetězec PLA. Zásadní vliv na mechanické vlastnosti má tedy také krystalinita [28].



Obr. 2.11 Stereofomy laktidového meziprojektu a výsledné produkty [29]

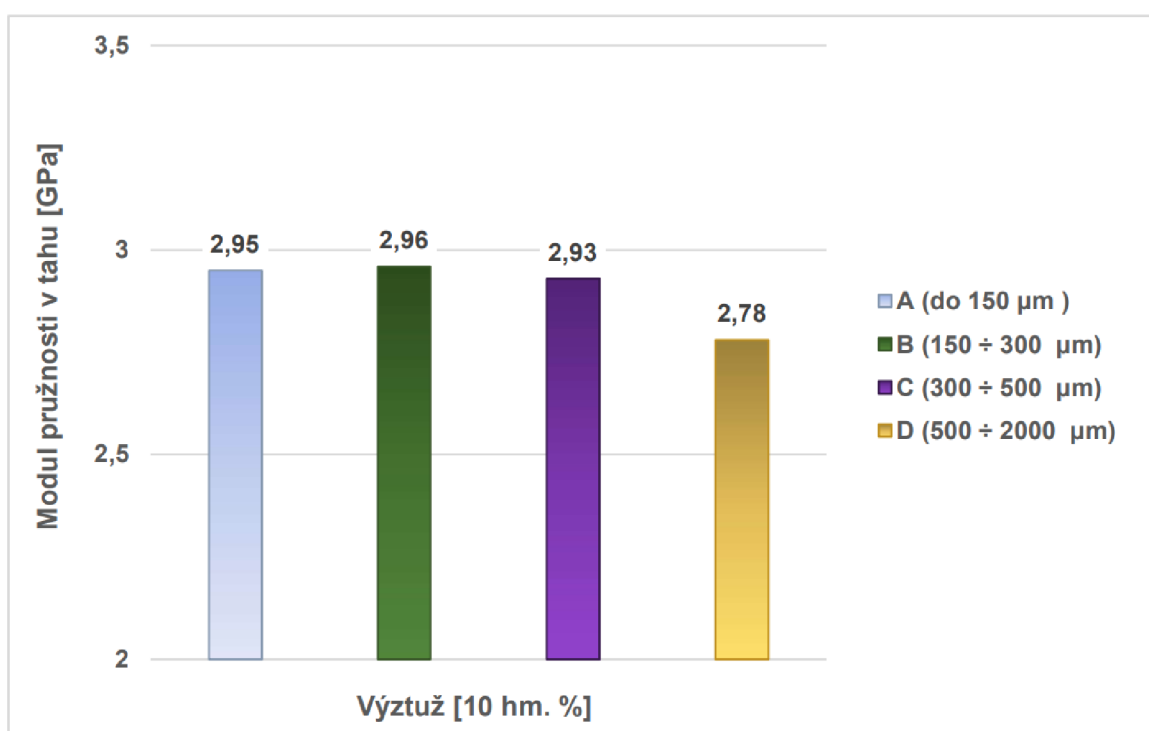
2.1.2 Plnivo pro biopolymerní kompozity

Plniva neboli výztuže jsou zpravidla nesouvislé fáze zajišťující tuhost a pevnost kompozitu. Z důvodu použití plniv v biopolymerních látkách je nezbytně nutné, aby byla zcela biologicky odbouratelná, a tím nenarušovala environmentální vlastnosti biokompozitního systému. Hlavní složky přírodních plniv jsou z chemického hlediska nejčastěji celulóza, pektin a lignin. Mezi nejběžnější plniva používaná v biopolymerních kompozitech patří přírodní částicová a vláknová plniva. Částicovým plnivem se rozumí výztuž mající přibližně stejné rozměry v různých směrech. Tvar částicových plniv může být pravidelný, což jsou tyčinkovitá, kulovitá a destičkovitá plniva, ale také jakákoliv jiná plniva nepravidelného tvaru. Vláknová plniva zahrnují širokou škálu minerálních, živočišných a rostlinných vláken, kdy jejich uspořádání bývá nahodilé nebo orientované. Kompozitní systémy na bázi částicových plniv se vyznačují menší pevností a tuhostí oproti vláknovým plnivům, na druhou stranu lépe snášejí abrazivní opotřebení kvůli absenci delaminace výztuže [11, 30, 31].

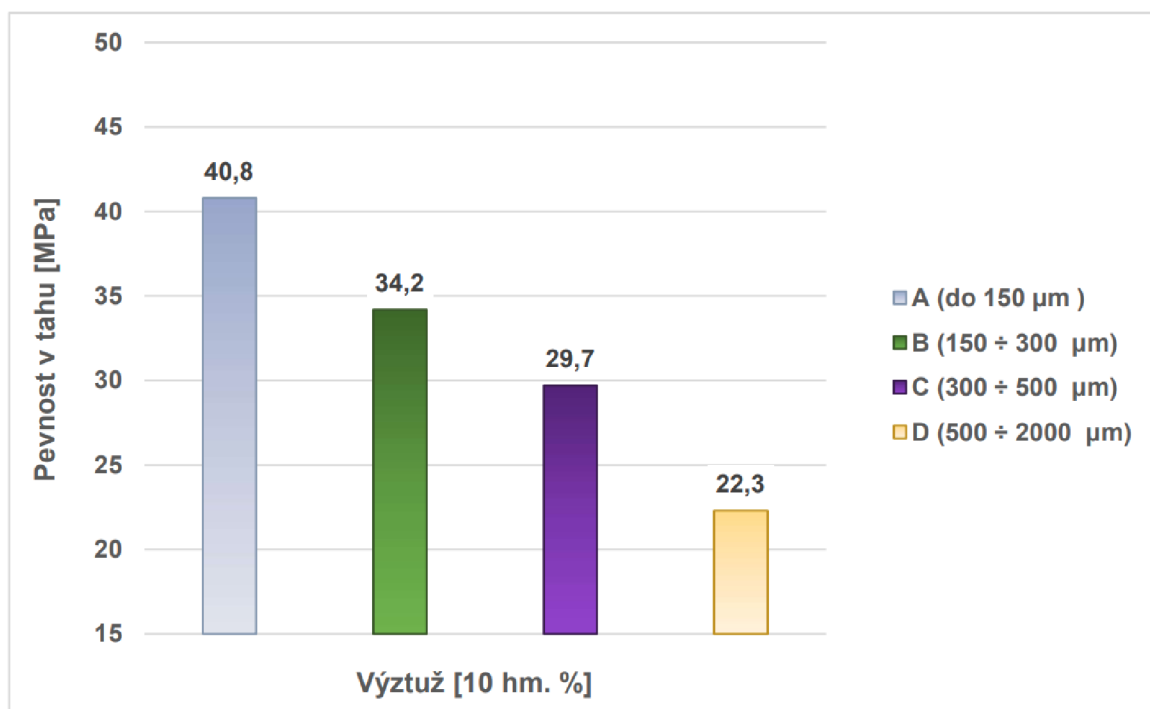
Přírodní plniva, oproti syntetickým plnivům, např. na bázi skla nebo uhlíku, nevykazují tak dobré mechanické vlastnosti, přesto nabývají na popularitě, a to nejen



z enviromentálních důvodů, ale také s ohledem na vývoj nových biopolymerních matic. To přitahuje pozornost vědeckých pracovníků, kteří studují různé druhy přírodních plniv. Například Fiore a kol. [32] se zabývali použitím přírodní vláknové výztuže extrahované ze stonků tresti rákosovité jako plniva v polymerních kompozitních systémech. Jedná se o dlouhou travinu z čeledi lipnicovitých, která má velmi dobrou biologickou odbouratelnost. Studovali především vliv průměru vláken na výslednou mez pevnosti a modul pružnosti v tahu kompozitního systému. Ve své studii použili čtyři typy velikostí vláken v rozmezích do 150 μm (A), (150 \div 300) μm (B), (300 \div 500) μm (C) a (500 \div 2000) μm (D). Výzkum probíhal na kompozitních materiálech s koncentrací plniva 10 hm. % v epoxidové matici. Z výsledků je patrné, že se zvětšujícím se průměrem vlákna se modul pružnosti v tahu příliš nemění (obr. 2.12), zatímco mez pevnosti v tahu prudce klesá (obr. 2.13). Kompozity typu A, B, C vykazují podobné hodnoty tuhosti, avšak u typu D dochází k jejímu mírnému snížení, což by mohlo být způsobeno velikostí vláken, které se snadno od sebe oddělují již při malém zatížení. Pokles pevnosti kompozitu při tahovém zatěžování je dán slabou adhezí mezi plnivem a maticí při zvyšující se velikosti vlákenného plniva. Pro eliminaci tohoto nedostatku je potřeba modifikovat povrch vláknové výztuže za účelem snížení mezifázové adheze mezi maticí a plnivem [6, 11, 32].



Obr. 2.12 Modul pružnosti v tahu pro kompozit na bázi EP s vlákny ze stonků tresti rákosovité v závislosti na jejich průměru [32]



Obr. 2.13 Pevnost v tahu pro kompozit na bázi EP
s vlákny ze stonků trestí rákosovité v závislosti na jejich průměru [32]

2.2 Abrazivní opotřebení (bio)polymerů

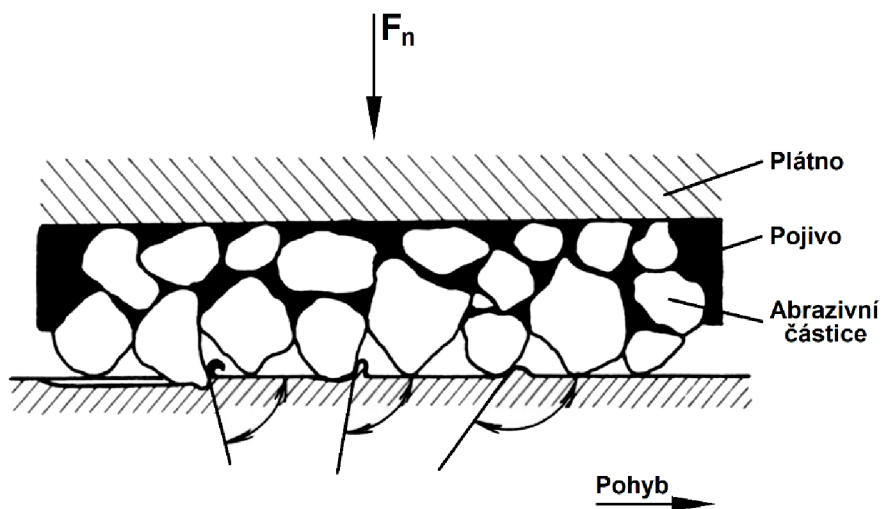
Opotřebení lze definovat jako nežádoucí změnu povrchu nebo rozměru tuhého tělesa zapříčiněné působením dvou funkčních povrchů nebo funkčního povrchu a média. Opotřebení se projevuje jako odstraňování či přemísťování částic z funkčního povrchu mechanickým účinkem, případně v doprovodu jiných vlivů (např. chemicky, elektricky a elektrochemicky). Procesy opotřebení je možné rozdělit do šesti základních skupin [30, 33]:

- Abrazivní
- Adhezivní
- Erozivní
- Kavitační
- Únavové
- Vibrační

V provozních podmínkách podléhá řada strojů a strojních zařízení více druhů opotřebení současně. Vzhledem k zadání bakalářské práce se kapitola zabývá abrazivním opotřebením. Abrazivní opotřebení lze charakterizovat jako rýhování a řezání tvrdými (abrazivními) částicemi do měkkého materiálu, při kterém dochází k oddělování

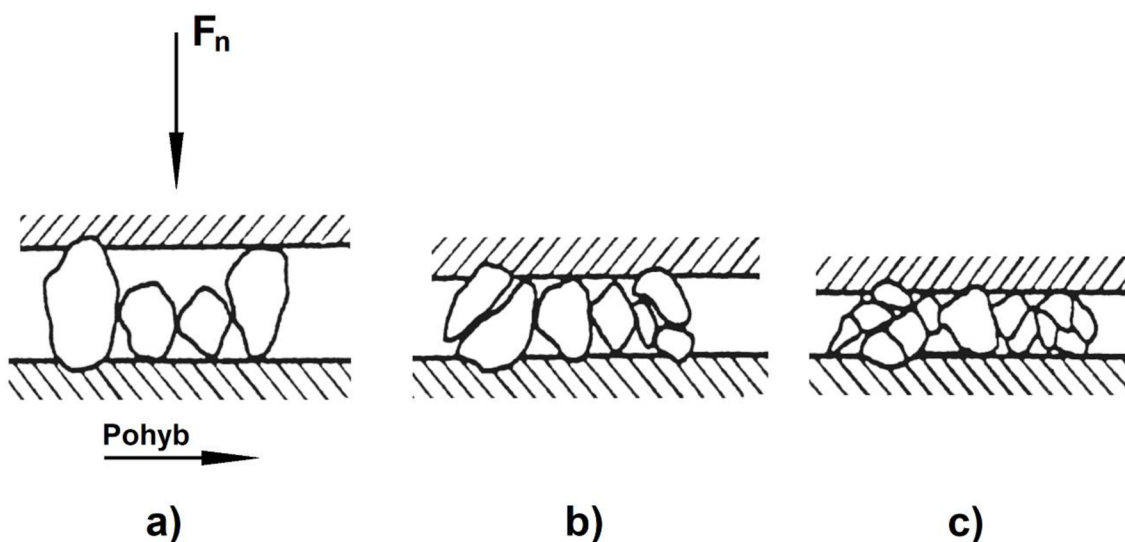


a přemísťování měkkých částic. Abrasivní částice mohou být vázané pojivem (obr. 2.14), nebo volné [30, 33].



Obr. 2.14 Působení vázaných částic na opotřebovaný povrch [30]

V technické praxi se také mohou objevit případy, kdy tvrdé částice jsou přítomny mezi dvěma funkčními povrchy a jsou v relativním pohybu, jedná se o tzv. třibodovou abrazi (obr. 2.15). Typickým případem je mletí a drcení tuhé látky. Výskyt tohoto jevu je nepříznivý u kluzných dvojic a dochází k němu při vnikání tvrdých nečistot mezi nedostatečně utěsněné funkční povrchy [30].



Obr. 2.15 Opotřebení tvrdými částicemi mezi dvěma funkčními povrchy [30]

Uvedené rozdělení je obecně vžitě, přesto se ukazuje, že procesy abrazivního opotřebení lze klasifikovat podle různých faktorů. Gates [34] dělí abrazivní opotřebení podle intenzity porušování materiálu (viz tab. 2.2), avšak jeho rozdělení neurčuje velikost



částic a dotyková napětí, což jsou faktory příliš závislé na vlastnostech opotřebovávaného materiálu. Z toho tedy lze usoudit, že Gatesovo rozdělení je spíše kvalitativní, než kvantitativní [30, 34].

Tab. 2.2 Gatesovo rozdělení abrazivního opotřebení [30]

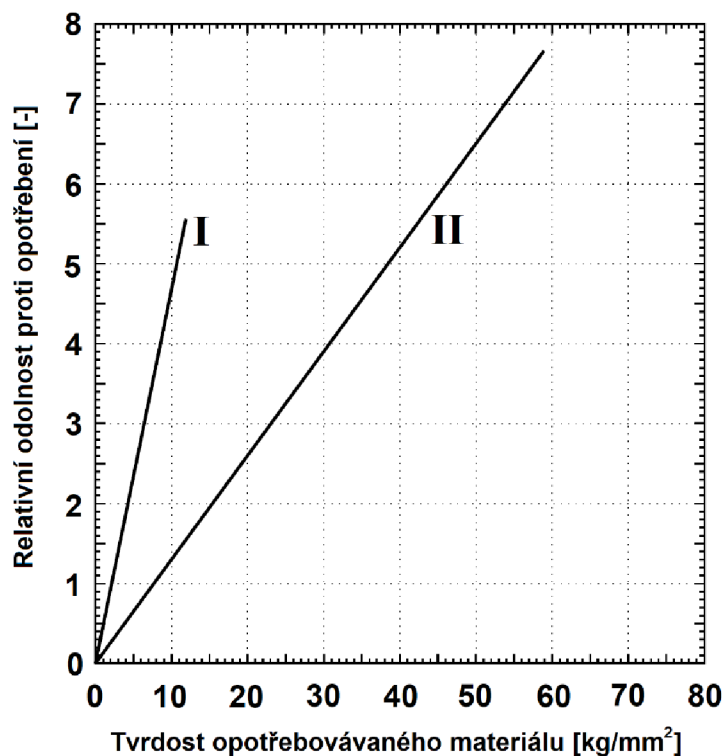
	Abrazivní opotřebení		
	mírné	vážné	extrémní
Velikost částice	malá	střední	velká
Působící síla	bez tlaku	částečně přitlačeno protikusem	silně přitlačeno
Tvar částice	zaoblená	ostrá	ostrá
Kontaktní napětí	nízké – nedostatečné pro lom částice	mírné – dostatečné pro lom částic	velmi vysoké – může způsobovat makroskopickou deformaci nebo křehký lom
Mechanismy opotřebení	mikrorýhování	mikrořezání	mikrořezání nebo mikrolomy
Názvosloví	nízkonapěťová abraze	vysokonapěťová abraze	rýhovací abraze
	rýhovací abraze	brusná abraze	
	nízkonapěťová třibodová abraze	vysokonapěťová třibodová abraze	vysokonapěťová dvoubodová abraze
		nízkonapěťová dvoubodová abraze	

Polymerní materiály se používají v aplikacích, kde je požadována dobrá korozní odolnost, pružnost a nízká hmotnost. Ačkoliv jsou polymery relativně měkké materiály, mohou mít překvapivě lepší odolnost proti abrazi v porovnání s kovy o stejné tvrdosti. Relativní odolnost plastů (např. PE-LD, PE-HD, PTFE) a kovů (např. stříbro, zinek, olovo) proti abrazivnímu opotřebení je znázorněna na *obr. 2.16*. Jeden z hlavních aspektů zvyšující trvanlivost polymerů je ten, že při opotřebení nevznikají ostré částice jako u kovů, tím pádem dochází k menšímu opotřebení [30, 35].

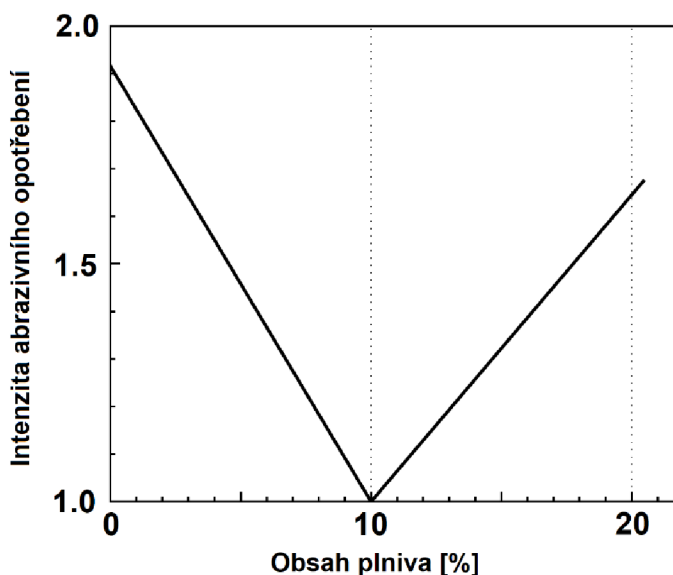
Abrazivní odolnost polymerů může být silně ovlivněna přísadami, které jsou ve struktuře plastu použity, např. minerální nebo přírodní plniva. Obvykle je cílem najít takové složení, aby bylo při požadovaných vlastnostech plastu dosaženo minimálního opotřebení. Na *obr. 2.17* je uveden příklad, kdy do plastu (polypropylenu) bylo přidáváno



různé procentuální složení plniva na bázi oxidu titaničitého [35]. Při obsahu oxidu titaničitého do 10 % se míra abrazivního opotřebení polypropylenu snižuje, při vyšším jeho obsahu se začíná opět zvyšovat.



Obr. 2.16 Relativní odolnost plastů (I) a kovů (II) proti abrazivnímu opotřebení [35]

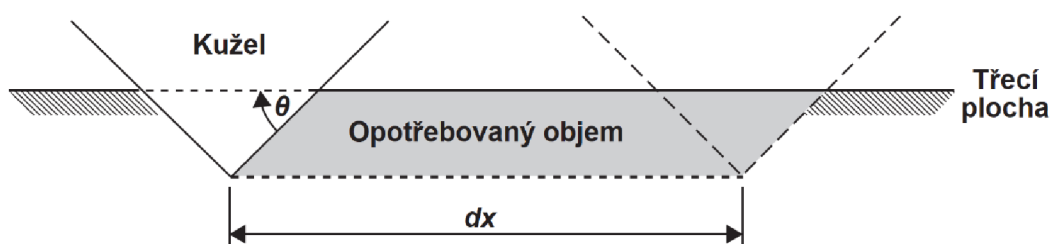


Obr. 2.17 Vliv množství plniva na abrazivní odolnost polymeru [35]



Abrazi lze popsat různými modely abrazivního opotřebení. Jedním z vhodných modelů pro polymerní materiály je model popsáný Rabinowiczem [36]. Jedná se o abrazi opotřebovávaného materiálu kuželovou nerovností o známé geometrii (obr. 2.18). Aplikací normálového zatížení (F_n) na kužel a následný jeho pohyb po dráze (dx), se opotřebovává objem materiálu (dV) při tvrdosti povrchu (H). Výsledný vztah popisuje kvantitativní rovnice (2.1) [37]:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{F_n \tan \theta}{\pi H} \quad (2.1)$$



Obr. 2.18 Zjednodušený model interakce abrazivní částice s opotřebovávaným materiálem [37]

Shipway a Ngao [38] provedli zkoušku odolnosti proti abrazi u sedmi nejběžnějších polymerů (tab. 2.3). Měření probíhalo na tribometru TE66 Micro-Scale Abrasion Tester, což je zařízení, při kterém je statické zkušební těleso opotřebováno rotující kuličkou. Aby byl vyvolán proces abrazivního opotřebení na zkušebním vzorku, byly do kontaktu těles použity částice karbidu křemíku v destilované vodě. Velikost opotřebení byla hodnocena podle kruhového profilu na zkoumaném vzorku ve zkušebním tělese. Z výsledků je zcela patrné, že nejmenší otěr měl z hodnocených materiálů polymer PE-HD [30, 38].

Tab. 2.3 Odolnost abrazivního opotřebení nejběžnějších polymerních materiálů [38]

Plast	Zkratka	Rychlost opotřebení ($\times 10^{-3} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$)
Vysokohustotní polyethylen	PE-HD	2,4
Polykarbonát	PC	8,9
Polyethylentereftalát glykol	PETG	8,5
Polymethylmethakrylát	PMMA	26,3
Polypropylen	PP	8,5
Polystyren	PS	18,2
Polyvinylchlorid	PVC	10,2



2.2.1 Faktory ovlivňující abrazivní opotřebení

Významné faktory, které ovlivňují abrazivní opotřebení funkčního povrchu, jsou mechanické vlastnosti otěrových částic. Ta jsou definována jako abrazivní, pokud způsobují účinné obrušování. Abrazivita částic závisí především na jejich tvrdosti, geometrii a tvaru [35]. Pokud je tvrdost abrazivních částic výrazně větší než tvrdost opotřebovávaného povrchu, dochází k účinnějšímu vnikání částic do materiálu. V *tab. 2.4* je srovnání tvrdostí vybraných materiálů [30].

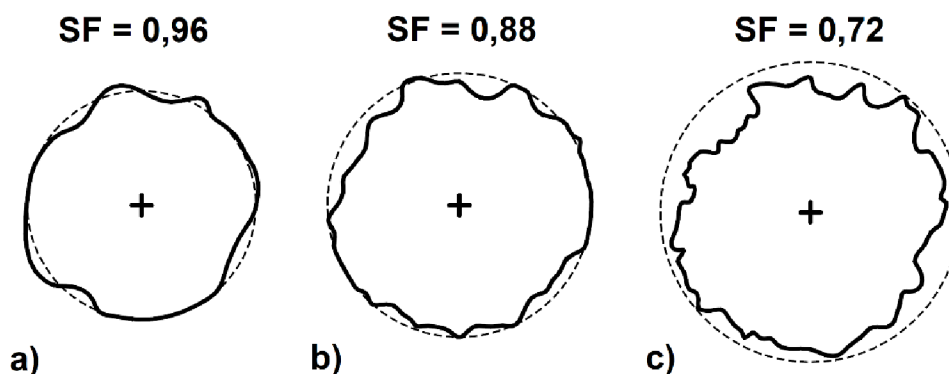
Tab. 2.4 Tvrdosti základních minerálů, abraziv, polymerů a kovu [30]

Materiál	Tvrdost (HV 1)
Vápenec	140
Sklo	500
Křemen	1100
Korund	1900
Diamant	10000
PS-HI	13
PMMA	19
PVC	13
PC	15
Martenzitická ocel	850

Dalším z uvedených faktorů ovlivňující abrazi je rozměr a geometrie částice. Velikost je obvykle definována jako minimální velikost koule, jenž je obklopena celou plochou zrna. S tím je spojen také tvarový faktor (SF), který charakterizuje tvar částic a udává poměr mezi plochou průmětu částice (S) a plochou odpovídajícího kruhu, jehož obvod (O) je roven obvodu částice (2.2). Čím větší je kruhovitost zrna (SF se přibližuje k číslu 1), tím menší je abraze, viz *obr. 2.19* [30].

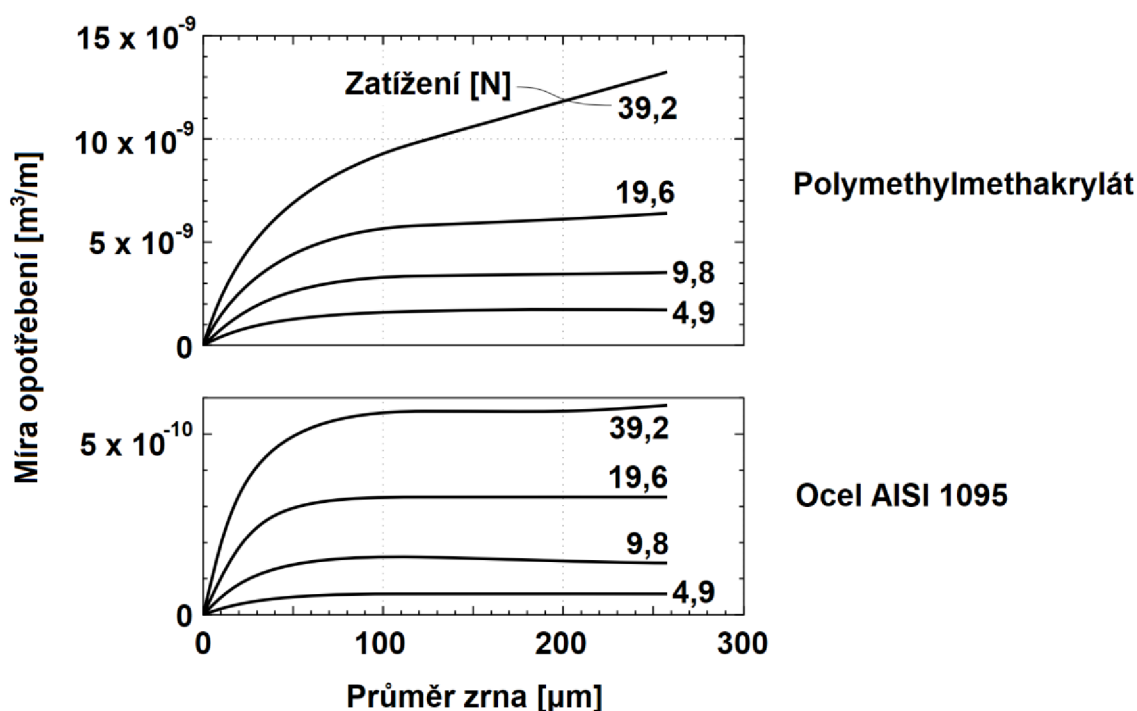
$$SF = \frac{4\pi S}{O^2} \quad (2.2)$$





Obr. 2.19 Nepravidelnost částic zjištěná tvarovým faktorem (SF) [30]

Rozměry jednotlivých zrn lze změřit síťovou analýzou. Částice o průměru 10 μm jsou za určitých podmínek příliš malé na to, aby mohly obrušovat materiál. Pro většinu kovů rychlost opotřebení abrazivem při konstantním tlaku nelineárně roste s průměrem až do 100 μm . U polymerů roste rychlost opotřebení až do průměru zrna 2,5 mm. Experimentální údaje těchto trendů jsou zobrazeny na příkladu polymethylmethakrylátu (PMMA) a uhlíkové oceli AISI 1095 (obsah 0,95 % uhlíku a 0,4 % manganu), viz obr. 2.20 [35].

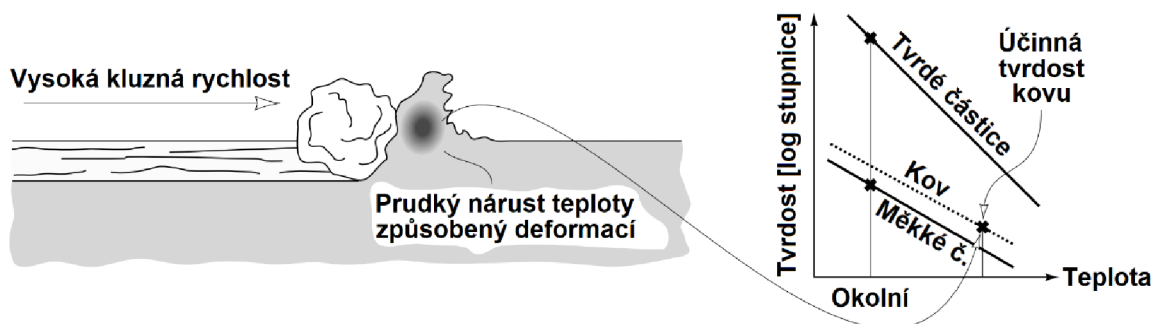


Obr. 2.20 Vliv rozměru částic na abrazivní opotřebení PMMA a nožířské oceli AISI 1095 [35]

Jedním z vlivných faktorů ovlivňující abrazi polymerních materiálů je také teplota okolí a vzrůstající teplota vlivem tření, resp. opotřebení povrchu. Vliv okolní teploty



na abrazi byl studován zřídka. Například Soemantri a kol. [39] zkoušeli abrazivní opotřebení hliníku a mědi při okolních teplotách okolo 400 °C. Výsledkem byl nepatrný nárůst u mědi a zcela zanedbatelný vliv byl u hliníku. O dost významnější vliv mají teploty způsobené plastickou deformací při rychlé abrazi. Vzniklé teploty mohou dosazovat až 1000 °C, což je nežádoucí jev u polymerů. Abrazivní částice tvořící plastickou deformaci jsou relativně chladné oproti místu plastické deformace polymeru, ve kterém je největší teplota (*obr. 2.21*) [39].



Obr. 2.21 Vzrůstající teplota při rychlé abrazi [37]

2.2.2 Metody vyhodnocení abrazivního opotřebení

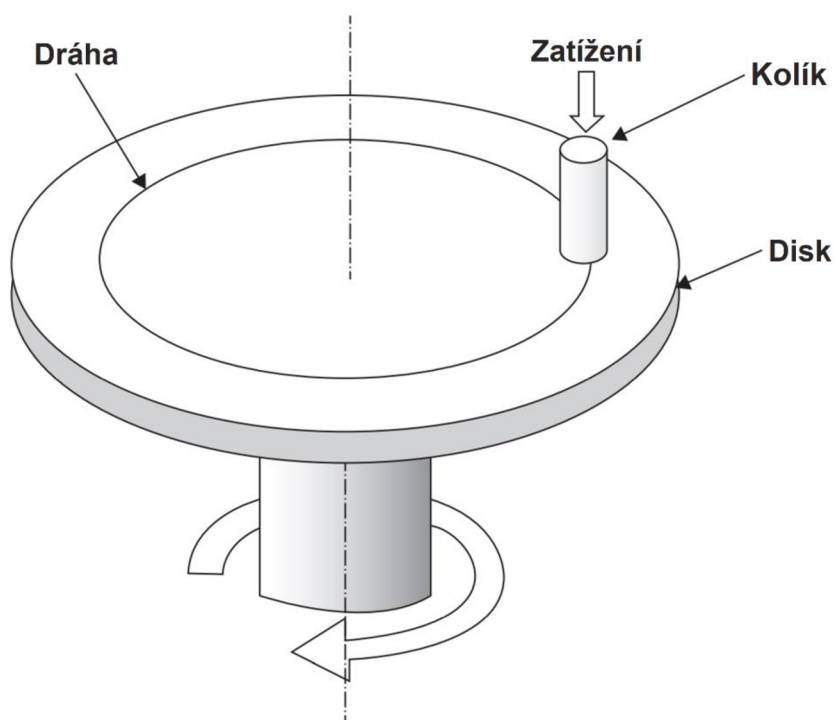
Metody abrazivního opotřebení se dělí dle typu abraziva, které může být volné nebo vázané, dle vzájemného pohybu těles (lineární nebo rotační) a dle geometrie abraziva. Důležitou úlohou hraje také velikost částic, tvrdost a tvar, rychlost relativního pohybu, velikost sil působící v tribologickém systému, doba trvání zkoušky a podmínky prostředí (vlhkost, teplota). Experimentální zařízení lze tedy obecně rozdělit podle podmínek v oblasti kontaktu opotřebovávaného povrchu s abrazivními částicemi na:

- přístroj s vázanými částicemi (vázaná částice může být ve formě hrotu nebo kuličky),
- přístroj s volnými částicemi (sand-slurry testy),
- přístroj s vrstvou volných částic mezi stykovými povrchy,
- zařízení modelující procesy abraze v reálných podmínkách [30].

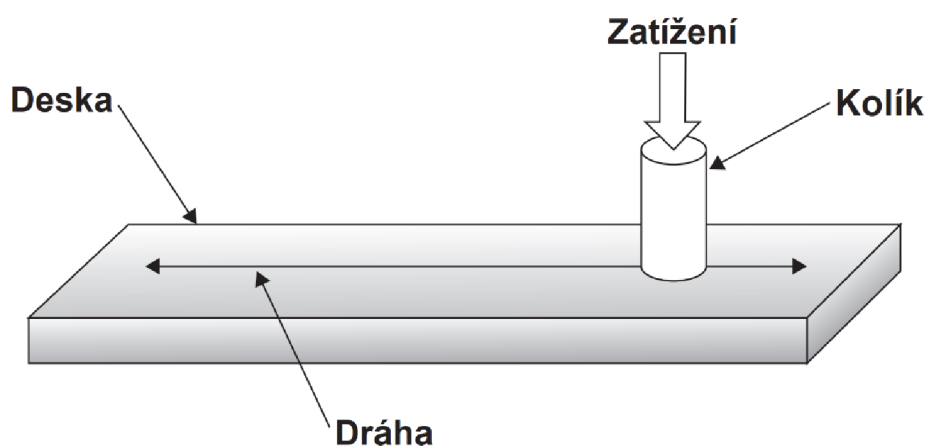
Polymerní materiály mají stále větší uplatnění v kluzných aplikacích. Z toho důvodu je nejběžnější zkouškou tzv. zkouška **kluzného opotřebení**. Tento druh zkoušky může mít jednosměrný nebo vratný posuv. Při jednosměrném posuvu se používá tzv. metoda Pin-on-Disc (*obr. 2.22*). Základní konfigurace přístroje se skládá z kolíku nebo kuličky, které jsou uchyceny v držáku ramene přístroje, zatíženy a položeny na vzorku. Vzorek se při konstantní rychlosti otáčí a vykoná předem stanovené otáčky. V případě lineárního posuvu, „Pin-on-Plate“, koná kolík nebo kulička přímočarý vratný pohyb na rovném povrchu



zkušební tělesa (obr. 2.23). U této metody má velký vliv na výsledek zkoušky zrychlení a rychlost kolíku (kuličky) [37].



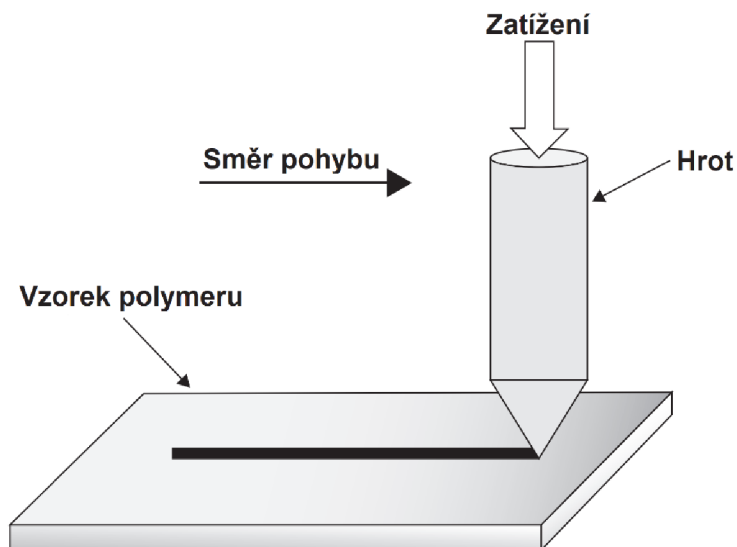
Obr. 2.22 Metoda „Pin-on-Disc“ [37]



Obr. 2.23 Metoda „Pin-on-Plate“ [37]

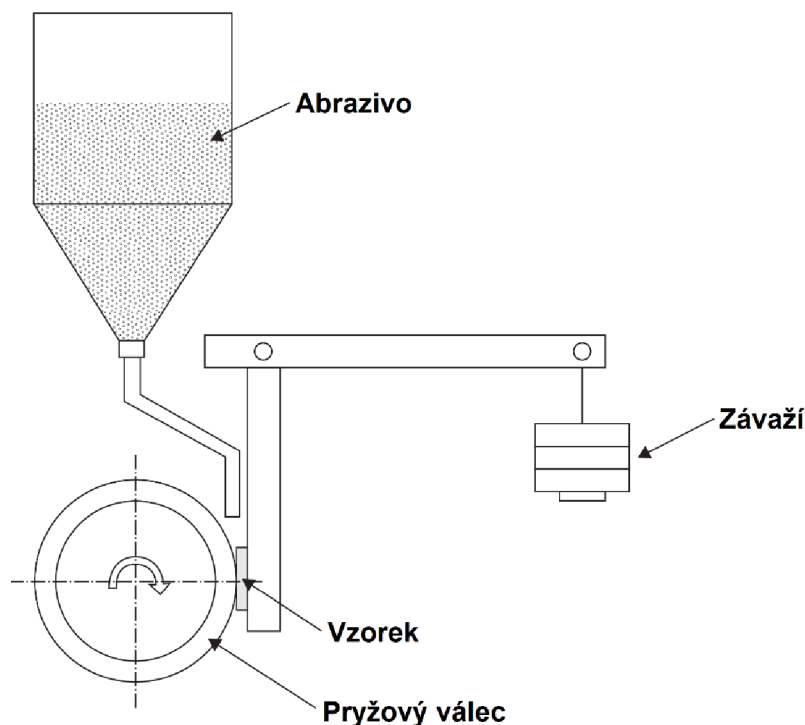
Opotřebení poškrábáním je zkouška, jejíž principem je vytvořit škrábanec pohybem tvrdého hrotu o stanovené geometrii po určité dráze do zkoušeného materiálu (obr. 2.24). Velký vliv na zkoušku má zatížení hrotu, rychlost hrotu a délka opotřebení dráhy. V praxi je tato zkouška využívána spíše pro tvrdé materiály jako např. keramika, kov s povrchovou úpravou, využívá se ale i pro polymerní materiály [37].





Obr. 2.24 Zkouška opotřebení poškrábáním [37]

Při zkouškách abrazivního opotřebení bývají používána obecně pouze dvě tělesa, avšak existuje použití také tří těles, jedná se o **tříbodovou abrazi**. Hlavní výhoda těchto zkoušek spočívá v simulaci opotřebení za nízkého tlaku v místě kontaktu. Konfigurace zkoušky je znázorněna na *obr. 2.25*. Abrazivní částice se zavádějí mezi zkušební těleso a rotující pryžový válec. Zatímco se válec otáčí, vzorek je k němu přitlačován pomocí pákového mechanismu. Výhoda této metody spočívá v rozmanitosti použití abrazivních částic, ale také v možnosti přivádět abrazivní částice v kapalině [37].



Obr. 2.25 Tribometr pro tříbodovou zkoušku abraze [37]



3 Experimentální část

Praktická část této práce se zabývá studiem abrazivního opotřebení biokompozitních polymerních systémů v závislosti na množství a typu plniva. Vzhledem k výzkumu prováděnému na Katedře strojírenské technologie Technické univerzity v Liberci byla zvolena biopolymerní matrice na bázi kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a částicová plniva kávové sedliny (KS) a rýžových slupek (RS). Při volbě materiálového složení bylo dbáno na biodegradovatelnost obou fází biokompozitního systému. Zvolená matrice z kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a přírodní částicová plniva splňují požadavky kladené na biologickou odbouratelnost. V jednotlivých kapitolách experimentální části je uveden popis přípravy kompozitního granulátu, výroby zkušebních vzorků, samotné provedení zkoušky abrazivního opotřebení a způsob jeho hodnocení.

3.1 Charakteristika materiálového složení biokompozitu

Jako matrice biopolymerního kompozitního systému byla použita kyselina poly(L-mléčná) (PLLA) s obchodním označením Luminy L130 (*obr. 3.1*) o molární hmotnosti $M_w = 170\,000$ g/mol. Materiál byl dodán nizozemskou společností TotalEnergies Corbion, což je světový lídr v produkci kyseliny polymléčné (PLA) [40, 41]. Základní vlastnosti tohoto biopolymeru jsou uvedeny *tab. 3.1* a kompletní materiálový list je dokládán v *příloze 1*. PLLA Luminy L130 je kyselina poly(L-mléčná) se stereochemickou čistotou L-isomerů větší než 99 %. V porovnání s běžnou PLA vykazuje vyšší teplotní odolnost a rychlejší krystalizaci. Díky své molekulární struktuře je vhodná pro zpracování technologiemi vytlačování a vstřikování. Při vstřikování jsou vlastnosti výstřiku ovlivněny podmínkami chlazení taveniny v dutině formy. Při teplotě formy ($20 \div 30$) °C převládá ve výstřiku amorfni struktura, naopak u vstřikování do formy o teplotě ($90 \div 100$) °C vykazuje polymer vyšší krystalickou strukturu [41]. Stupeň krystalinity, resp. nadmolekulární struktura PLLA výrazným způsobem ovlivňuje její vlastnosti, mezi které patří i opotřebení.



Obr. 3.1 Granulát PLLA Luminy L130



Tab. 3.1 Fyzikální a mechanické vlastnosti PLLA Luminy L130 [41]

Luminy L130		
Vlastnosti	Metoda	Hodnota
Hustota	ISO 1183-1	1,24 g/cm ³
Teplota tání	ISO 11357	175 °C
Teplota skelného přechodu	ISO 11357	60 °C
Stereochemická čistota		≥ 99 %
Pevnost v tahu	ISO 527/1A/5	50 MPa
Modul pružnosti v tahu	ISO 527/1A/1	3500 MPa
Prodloužení v tahu při přetržení	ISO 527/1A/5	≤ 5 %

K výrobě kompozitních struktur bylo použito odpadního přírodního plniva na bázi kávové sedliny (KS) a mletých rýžových slupek (RS), viz *obr. 3.2*. Při shromažďování potřebného množství kávové sedliny bylo nutné zajistit její průběžné sušení, aby se zabránilo tvorbě plísně. Podle výzkumu provedeném Silvou a kol. [42] obsahuje kávová sedlina velké množství organických sloučenin, jako jsou mastné kyseliny, lignin, celulóza, hemicelulóza a další polysacharidy [42]. Pro experimentální výzkum bylo použito kávové sedliny z přípravy kávy DeLonghi Kimbo 100% Arabica (Brazílie/Peru) a rýžové slupky dodávané firmou Svoboda-Fraňková s.r.o.

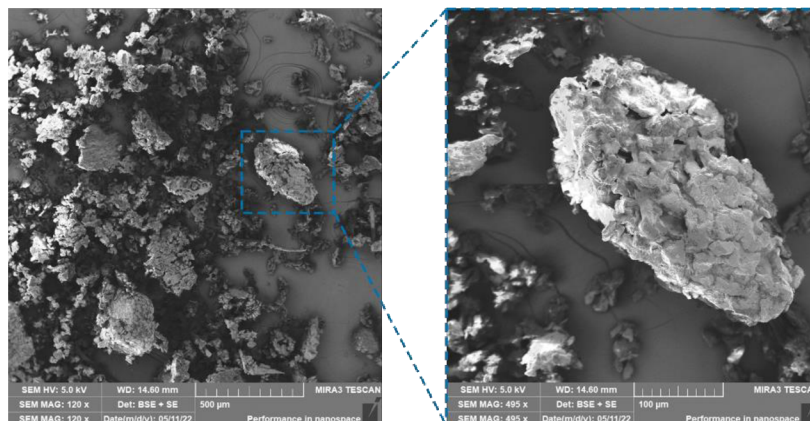


Obr. 3.2 Kávová sedlina (vlevo) a rýžové slupky (vpravo)

V rámci experimentální studie byly použity dvě šarže s rozdílnou velikostí částic kávové sedliny (*obr. 3.3*). První o průměrné velikosti částic 530 μm , která odpovídá odpadnímu produktu kávové sedliny (označena jako nemletá kávová sedlina, KSn) a druhá s průměrnou velikostí částic 196 μm (označena jako mletá kávová sedlina, KSm). Kávová sedlina byla mleta na rotorovém mlýnu Retsch ZM 200 s pevným kruhovým sítem o velikosti otvorů 0,2 mm při otáčkách 18 000 ot/min. Velikost částic mleté a nemleté

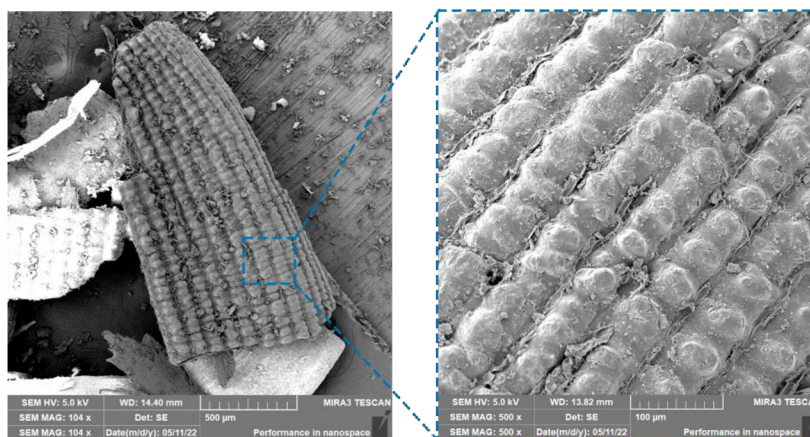


kávové sedliny byla stanovena ve vodní suspenzi pomocí dynamického rozptylu světla na laserovém difrakčním analyzátoru Horiba LA-920.



Obr. 3.3 Částice kávové sedliny s detailem povrchu (SEM)

Rýžové slupky jsou přírodní odpadní materiál získaný separací od zrn rýže (obr. 3.4). V důsledku vysoké světové produkce rýže vzniká přibližně 600 miliónů tun odpadu ročně, což dělá z rýžových slupek velice levný a dostupný materiál. Obsah organických látek v rýžových slupkách činí 22 % ligninu, 38 % celulózy, 18 % xylózy a 2 % ostatních organických látek. Zbylých 20 % zastupují anorganické fáze jako jsou oxidy křemíku (94 %), oxid vápenatý a oxid fosforečný [43]. Hlavním přínosem výskytu oxidu křemičitého jsou jeho antibakteriálními účinky zabraňující tvorbě plísní, díky čemuž nevyžaduje vysušování při skladování, narozdíl od kávové sedliny. Aplikace plniva, ve formě surových rýžových slupek, nebyla vzhledem k velikosti vzorků vhodná a pro použití v kompozitech je bylo nutné mlít na menší částice. Mletí rýžových slupek bylo realizováno na talířovém mlýnu, kde byl přítlak otočného talíře regulován pomocí rychlosti otáček (60 ot/min). Výsledná průměrná velikost částice byla $\leq 2 \mu\text{m}$ a stanovena byla pomocí mikroskopu Mira3 s komorovým detektorem sekundárních elektronů firmy TESCAN.



Obr. 3.4 Částice rýžových slupek s detailem povrchu (SEM)



3.2 Příprava biokompozitních systémů a zkušebních vzorků

Biokompozitní systémy byly připraveny technologií kompaundace s následnou granulací. Z připravených granulátů byly dále vstřikovány biokompozitní desky pro hodnocení jejich abrazivního opotřebení. Před kompaundací a vstřikováním byla biopolymerní matrice a částicová plniva sušena ve vakuové sušárně Binder VD53 při teplotě 50 °C po dobu 24 hodin.

3.2.1 Kompaundace a výroba granulátu

Kompaundace částicového biokompozitního systému probíhala na strojním zařízení Collin Lab-Line ZK 25E. Jedná se o vytlačovací stroj disponující dvoušnekovým extrudérem se sousledně otáčejícími se segmentovými šneky, které zajišťují dopravu, hnětení a míchání materiálu (*obr. 3.5*). Průměr šneků byl 25 mm a délka 36D. Kompaundace materiálu probíhala při 150 ot/min a nastaveném teplotním profilu komory dle *tab. 3.2*.

Tab. 3.2 Teplotní profil pro kompaundaci materiálu

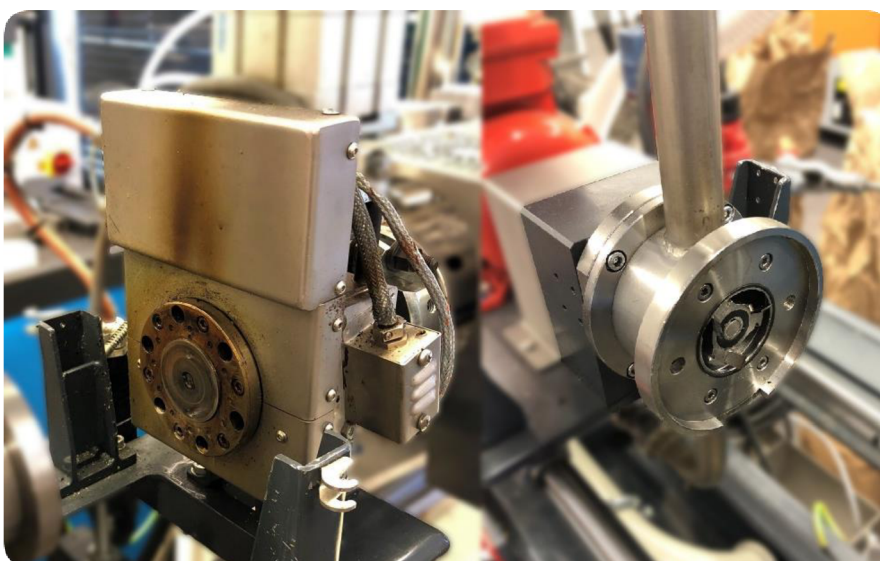
Teplotní profil (°C)								
Násypka	6. zóna	5. zóna	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Ventil	Tryska
40	145	150	160	165	165	160	160	165

Při kompaundaci byl materiál PLLA s částicovým plnivem vkládán do násypky shora, odkud byl odebírán a následně dopravován šneky do tavicí komory. Při působení účinků tepla a tlaku vyvolaného rotujícími šneky se materiál uvnitř tavicí komory plastifikoval a následně byl vytlačován přes vytlačovací hlavu (*obr. 3.6*) granulační jednotky ECON EWA 10, kde byl odřezáván nožovou hlavou s otáčkami 2000 ot/min. Kompaundační linka s granulační jednotkou jsou vyobrazeny na *obr. 3.7*. Při granulaci se použila tzv. metoda granulace za tepla, což je odřezávání struny (granulí) bezprostředně po vytlačení taveniny z granulační hlavy. Po odřezání byl granulát unášen proudem vody potrubím do cyklónu granulační jednotky, kde byl pomocí odstředivé síly oddělen od vody a sypán do připravené nádoby, a tím pádem nachystán pro vstřikování. Při kompaundaci byly připravovány kompozitní struktury PLLA s 20 hm. % částicového plniva (PLLA / 20 KSn, PLLA / 20 KSm, PLLA / 20 RS).





Obr. 3.5 Konfigurace segmentových šneků [44]



Obr. 3.6 Vytlačovací hlava (vlevo) a nožová hlava (vpravo)



Obr. 3.7 Granulační jednotka a kompaundační linka

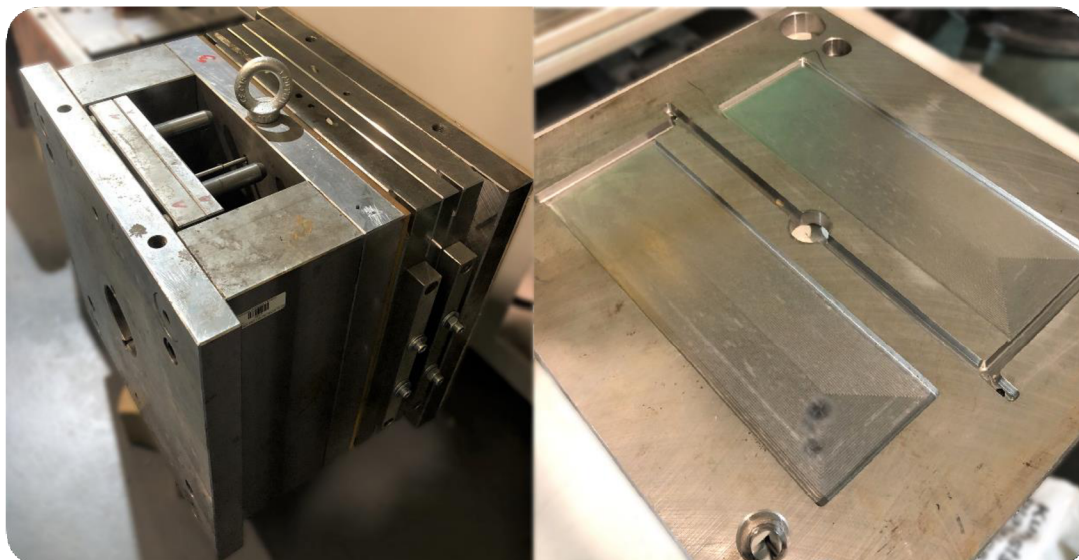
3.2.2 Vstřikování zkušebních vzorků

Vstřikování zkušebních vzorků ve tvaru kompozitních desek probíhalo na vstřikovacím stroji Arburg Allrounder 520 S 1600-290 (obr. 3.8). Kompaundací připravený granulát PLLA s 20 hm. % částicového plniva (KSn, KSm a RS) byl míchán s čistým biopolymerem PLLA a dávkován do násypky vstřikovacího stroje tak, aby mohly být vyrobeny zkušební vzorky kompozitních desek s 10, 15 a 20 hm. % částic kávové sedliny a rýžových slupek. Pro případ kompozitů s nemletou (KSn) a mletou kávovou sedlinou (KSm) byly navíc vyrobeny kompozitní vzorky s 5 hm. % KSn a 5 hm. % KSm. Zplastifikovaný materiál byl vstřikován do kovové formy (obr. 3.9) s dvěma tvarovými dutinami pro výrobu desek o rozměrech 300 x 100 x 2 mm (obr. 3.10), resp. 300 x 100 x 3 mm. Jedná se o tzv. „family“ formu s rozdílnou geometrií tvarových dutin (v tomto případě tloušťkou výstřiku). Při vlastním vstřikování byly vyráběny pouze desky s tloušťkou 2 mm a tvarová dutina s tloušťkou 3 mm byla zaslepena. Vtoková soustava formy je tvořena vtokovým kuželem, rozváděcím kanálem a štěrbínovým ústím vtoku, které je umístěno do kratší hrany výstřiku. Teplotní profil a technologické podmínky vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.3 a tab. 3.4. Tímto způsobem se zhotovovaly vzorky z čistě biopolymerní matrice a kompozitní vzorky na bázi kávové sedliny a rýžových slupek.



Obr. 3.8 Vstřikovací zařízení Arburg 520 S 1600-290 [45]





Obr. 3.9 Složená forma (vlevo) a tvarová vložka formy (vpravo)

Tab. 3.3 Teplotní profil vstřikování

Teplotní profil (°C)					
Násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	Tryska
45	170	180	190	190	190

Tab. 3.4 Technologické podmínky vstřikování

Parametr	Hodnota	Jednotka
Teplota temperačního média formy	20	°C
Doby cyklu	45	s
Doba dotlaku	10	s
Velikost dotlaku	60	MPa
Velikost dávky	140	cm ³
Bod přepnutí na dotlak	20	cm ³
Vstřikovací rychlost	80	cm ³ ·s ⁻¹
Obvodová rychlost šneku	25	cm·s ⁻¹
Uzavírací síla formy	1600	kN



Obr. 3.10 Desky (vzorky) zhotovené na vstřikovacím stroji

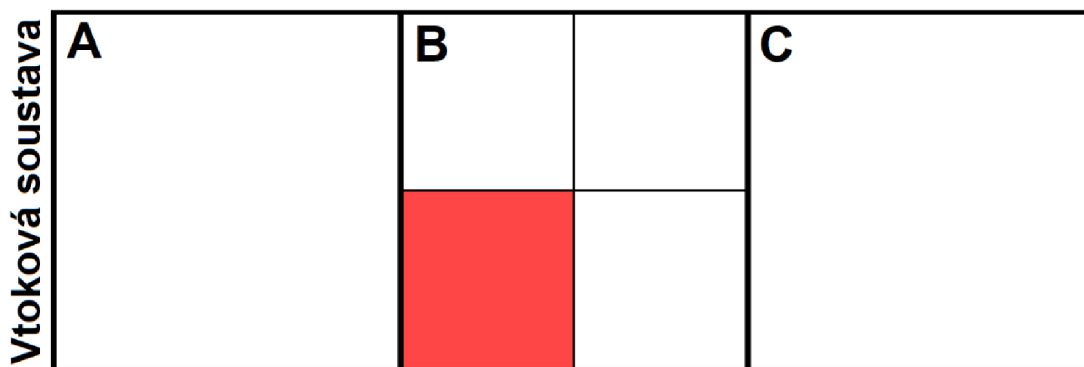
3.2.3 Příprava zkušebních vzorků pro abrazivní opotřebení

Ze vstřikovaných kompozitních desek bylo nutné připravit vzorky pro hodnocení abraze s ohledem na rozměrové omezení upínací hlavy použitého tribometru. Mechanické obrábění probíhalo technologií řezání na strojní pásové pile značky Proma s výrobním označením PPK-115U (*obr. 3.11*). Zkušební vzorek o rozměrech ca 40 x 50 x 2 použitý pro hodnocení abrazivního opotřebení byl obroben ze střední části kompozitní desky (B), kde je dosaženo odpovídající homogenity a rovnoměrné dispergace částicového plniva, viz *obr. 3.12*.



Obr. 3.11 Pásová pila Proma PPK-115U





Obr. 3.12 Oblast vzorku použitá pro experiment (znázorněna červeně)

3.3 Abrazivní opotřebení biopolymerních kompozitů

Analýza abrazivního opotřebení biopolymerních kompozitů probíhala tzv. zkouškou kluzného opotřebení v suchém prostředí na vzorcích, které byly před opotřebením kondicionovány za podmínek teploty 30 °C a relativní vlhkosti 62 % po dobu 10 dnů. Kondicionování umožnilo testování vzorků v nenavlhlem stavu (použité částicové plnivo je hydrofilní). Pro testování kluzných vlastností byla použita metoda „Pin-on-Disc“ (princip metody je uveden v kapitole 2.2.2), jenž je svými parametry zkoušky vhodná pro tvrdé polymerní a biopolymerní kompozitní systémy. Určení tribologických vlastností měřeného dílu spočívalo na principu vtlačování pevně uchyceného tělesa (kolíku) do zkoumaného vzorku, který se otáčel předepsanou rychlostí.

3.3.1 Popis tribometrického přístroje

Tribologická zkouška byla provedena na tribometru s označením TRB³ (obr. 3.13) vyráběném společností Anton Paar Czech Republic s.r.o. Přístroj umožňuje měření dle norem DIN 50324, ASTM G99 a ASTM G133. Zařízení disponuje rotačním modulem na maximálním poloměru otáčení 40 mm s nastavitelnou rychlostí otáčení v rozmezí (0,1 ÷ 2000) ot/min, maximálním točivým momentem 450 Nmm a velikostí zatížení normálovou silou v rozsahu (0,5 ÷ 60) N [46]. Hlavní sledovanou hodnotou tribologického chování byla velikost a charakter abrazivně opotřebované stopy vytvořené kolíkem na zkušebním vzorku. Přímým výstupem přístroje je záznam průběhu koeficientu tření v závislosti na počtu cyklů, resp. kluzné dráze. Díky jedinečnému provedení dvou snímačů třecí síly a symetrického elastického ramena překonává tribometr tepelný drift, ke kterému dochází v průběhu abraze a z důvodu výkyvů teplot v prostředí.





Obr. 3.13 Tribometrické zařízení TRB³ [46]

3.3.2 Postup tribologické zkoušky

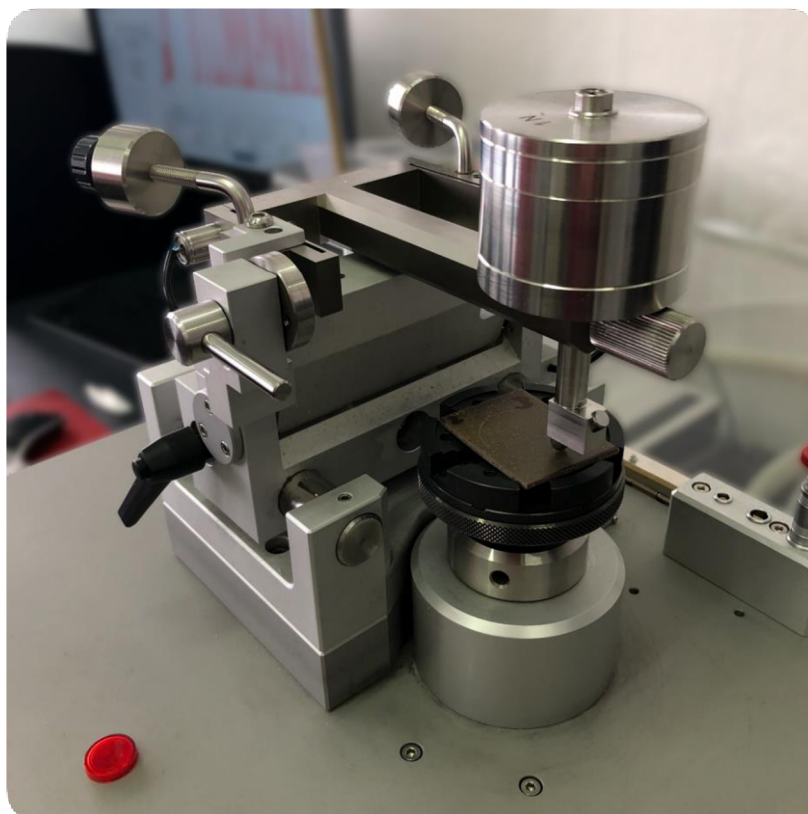
Postup kluzného opotřebení a měření třecích vlastností byl u všech kompozitních systémů identický a odpovídal předpisu ASTM G99 [47]. Parametry zkoušky jsou uvedeny v *tab. 3.5*.

Před měřením probíhala nejprve příprava vzorku v podobě jeho očištění a vložení do upínací hlavy tribometru. Následně se na vzorek položil zkušební kolík o průměru 6 mm a délce 24 mm, který byl uchycen v držáku ramene přístroje pod úhlem 45° vzhledem k povrchu vzorku a zatížen přesným závažím (*obr. 3.14*). Abrasivní opotřebení probíhalo na dráze 100 m (*obr. 3.15*). Testování každého vzorku trvalo přibližně 20 minut. Po dokončení zkoušky se vzorek vyjmul a očistil. Tribometr rovněž vyhodnotil přímou metodou koeficient dynamického tření kompozitních struktur. Záznamy koeficientů tření na dráze opotřebení jsou uvedeny na *obr. 3.16 až obr. 3.18*. Dílčí záznamy pro studované kompozitní struktury jsou dokumentovány v *příloze 2*.

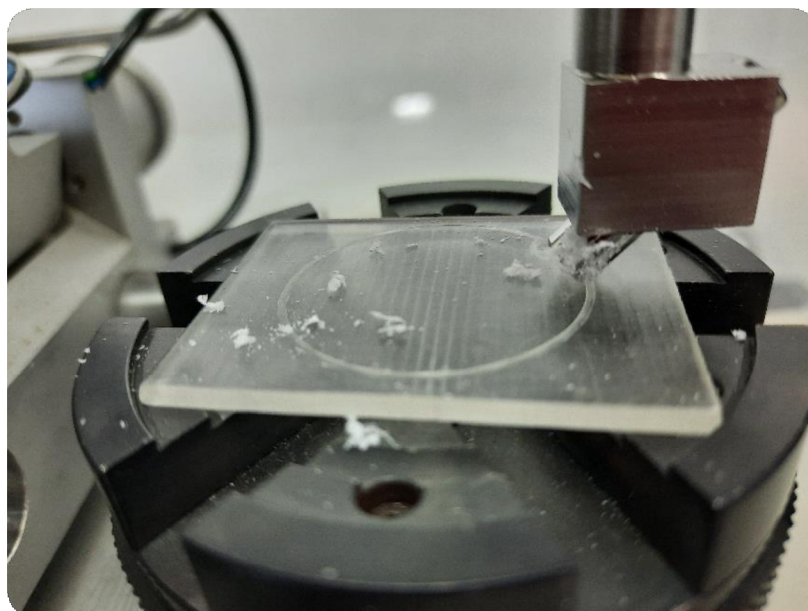
Tab. 3.5 Parametry tribologické zkoušky

Materiál vzorku	PLLA a kompozity PLLA s KSn, KSm a RS
Materiál kolíku	W 1.3505 (ocel 14 109)
Průměr kolíku	6 mm
Zatížení kolíku	10 N
Dráha opotřebení	100 m
Rychlost otáčení	60 ot/min
Teplota vzduchu	23 ± 2 °C
Vlhkost vzduchu	50 ± 10 %

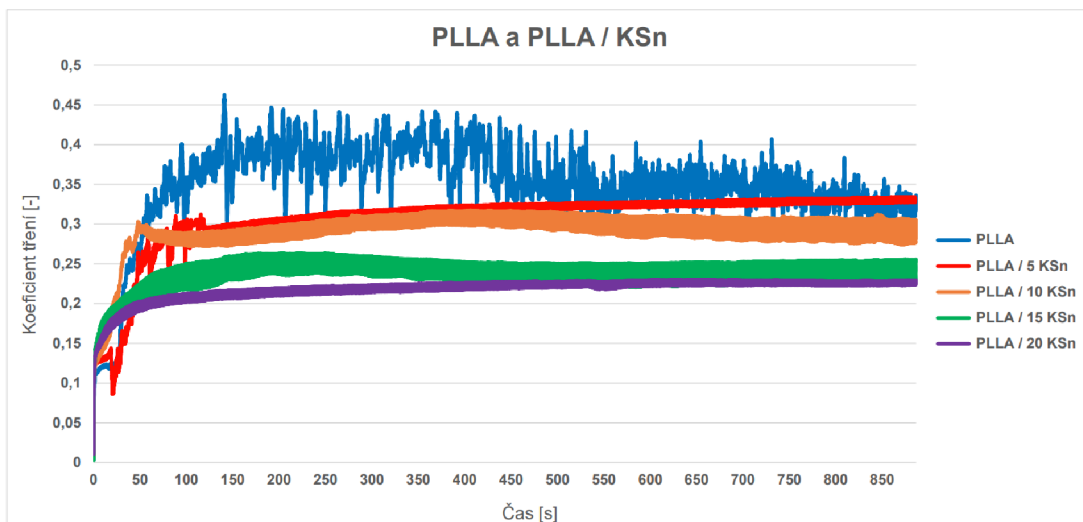




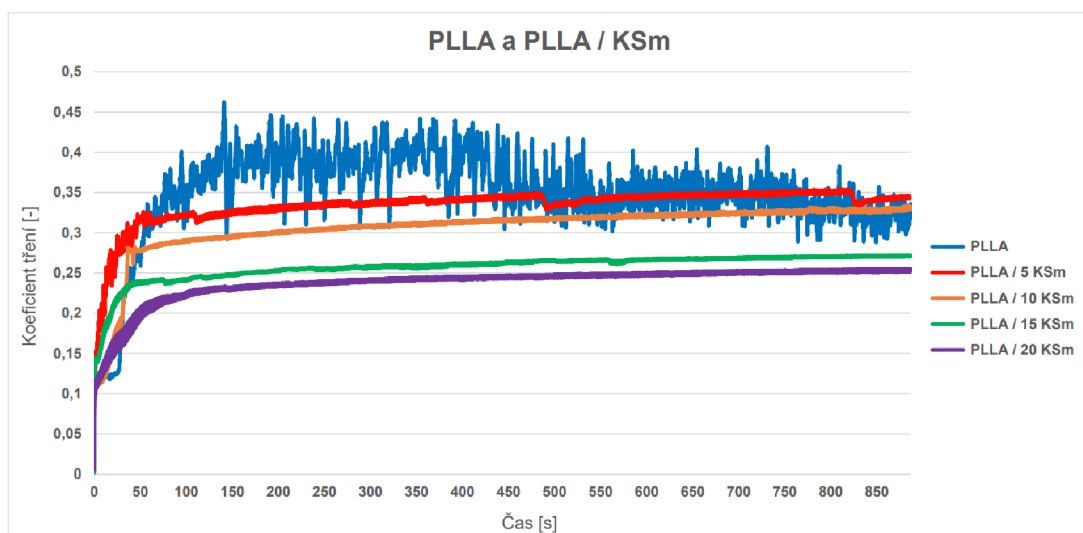
Obr. 3.14 Uchycení a zatížení zkušební vzorku



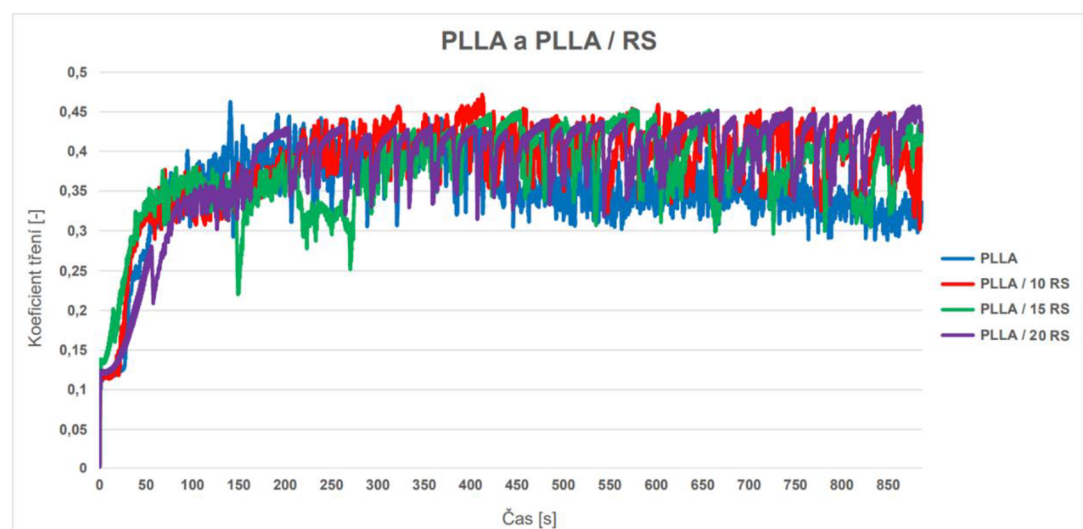
*Obr. 3.15 Vznik tribologické stopy na testovaném vzorku
čistého PLLA při abrazivním opotřebování*



Obr. 3.16 Grafický záznam koeficientu tření PLLA / KSn



Obr. 3.17 Grafický záznam koeficientu tření PLLA / KSm

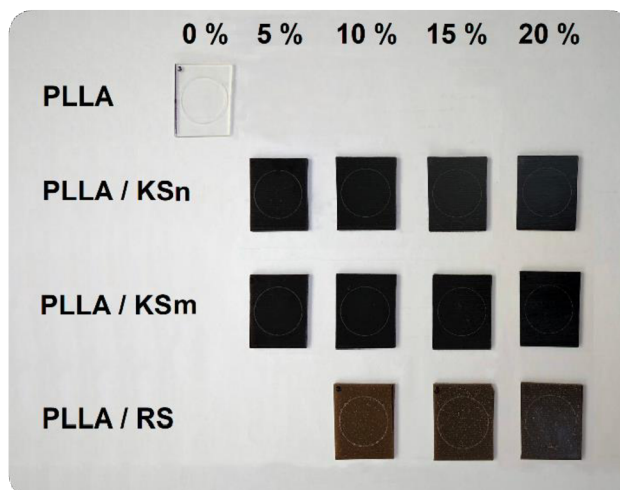


Obr. 3.18 Grafický záznam koeficientu tření PLLA / RS



3.4 Hodnocení abrazivního opotřebení biopolymerních kompozitů

Cílem hodnocení abraze biokompozitů bylo zjistit míru opotřebení vybraných vzorků (obr. 3.19). Hodnocení abraze bylo provedeno na základě hmotnostního úbytku materiálu a geometrie opotřebení.



Obr. 3.19 Zkušební vzorky po dokončeném tribologickém testu

3.4.1 Hodnocení hmotnostního opotřebení

Metoda úbytku hmotnosti vychází z rozdílu hmotnosti zvážených vzorků. Hmotnost vzorků byla měřena před provedením tribologického testu (m_1) a následně po jeho dokončení a očištění (m_2) za podmínek uvedených v tab. 3.6. Vzorky byly váženy na analytických vahách Mettler Toledo XSE 105DU Dual Range (obr. 3.20), jejichž přesnost dosahuje $\pm 0,01$ mg. U každého váženého vzorku se provedla tři vážení a z těchto hodnot se určila střední hodnota, která je uvedena v tab. 3.7. Rozptyl měřených hodnot byl statisticky nevýznamný.

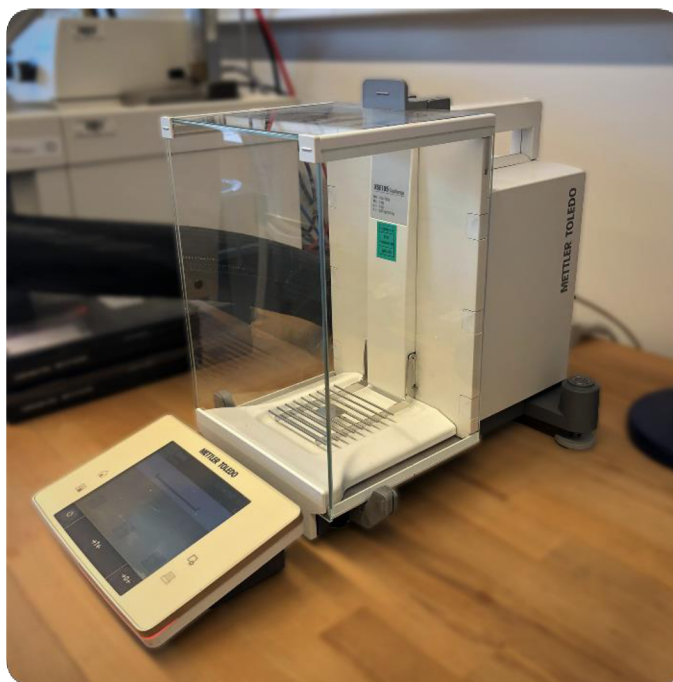
V prvé řadě se muselo provést vynulování vah přes dotykový displej, teprve poté mohlo začít samotné měření. Vzorek se po důkladném zbavení povrchových nečistot položil na vážící misku SmartGrid a uzavřel se kryt, který zabraňoval proudění vzduchu. Po ustálení se výsledná hodnota hmotnosti zaznamenala a vzorek se vyjmul. Tentýž postup se opakoval při měření vzorků po tribologickém testu.

Výpočet hmotnostního úbytku (Δm) se provedl pomocí rovnice (3.1):

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (3.1)$$

Kde značí:	Δm	[mg]	výsledný hmotnostní úbytek materiálu
	m_1	[mg]	hmotnost vzorku před provedením tribologického testu
	m_2	[mg]	výsledná hmotnost vzorku po tribologickém testu





Obr. 3.20 Analytické váhy Mettler Toledo XSE 105DU Dual Range

Tab. 3.6 Provozní parametry okolí při měření hmotnosti

Teplota vzduchu	23 ± 2 °C
Vlhkost vzduchu	50 ± 2 %

Tab. 3.7 Naměřené střední hodnoty hmotností kompozitních systémů před a po opotřebení

Druh kompozitního systému	m₁ (mg)	m₂ (mg)	Δm (mg)
PLLA	4755,84	4748,51	7,33
PLLA / 5 KSn	5311,72	5310,09	1,63
PLLA / 10 KSn	5632,80	5631,50	1,30
PLLA / 15 KSn	5472,00	5470,85	1,15
PLLA / 20 KSn	5716,52	5714,38	2,14
PLLA / 5 KSm	5346,52	5345,06	1,46
PLLA / 10 KSm	5603,08	5602,40	0,68
PLLA / 15 KSm	5884,74	5883,49	1,25
PLLA / 20 KSm	5999,02	5996,17	2,85
PLLA / 10 RS	5173,23	5165,62	7,61
PLLA / 15 RS	5329,10	5299,85	29,25
PLLA / 20 RS	5404,60	5392,16	12,44



3.4.2 Měření geometrie opotřebení

Geometrie opotřebení drážky (stopy) byla hodnocena mikroskopickou metodou pomocí konfokálního mikroskopu SENSOFAR S Neox (*obr. 3.21*), který umožňuje bezkontaktní skenování povrchů a jejich nerovností. Konfokální metoda poskytuje automatické skládání snímků a jejich přiblížení ve směrech XYZ. Mikroskop je vybaven šesti objektivy, kdy pro měření byl zvolen typ Nikon CF Plan 10X/0.30. Přesnost mikroskopu je $\pm 0,001 \mu\text{m}$. Měření vzorku probíhalo podle normy ČSN 1071-13 [48], což znamená, že se profil drážky měřil na čtyřech místech po 90° , viz *obr. 3.22*.

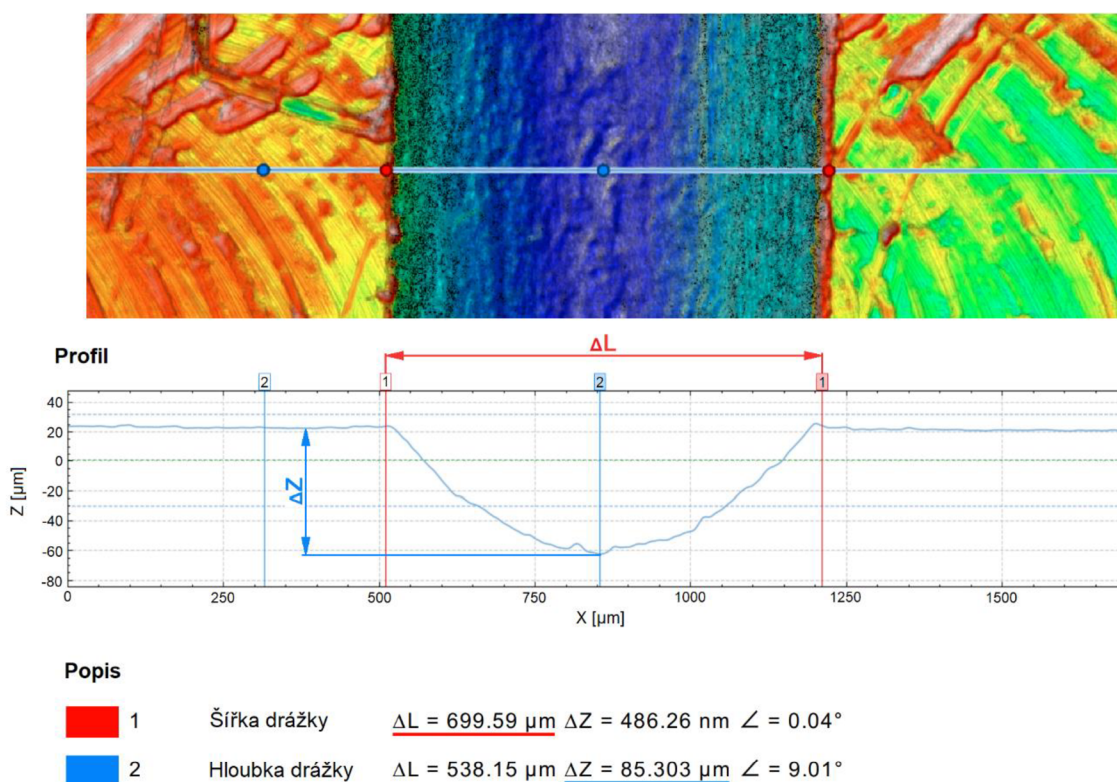
Zkušební vzorek se položil na pracovní stůl a na karuselové hlavici se zvolil vhodný objektiv. Následně se objektiv pomocí ručního ovladače nastavil nad snímáný profil drážky. V ovládacím softwaru se provedlo měření šířky a hloubky každého profilu drážky dle *obr. 3.23*. a všechny naměřené hodnoty jsou zaznamenány do *tab. 3.8* až *tab. 3.11*. Z naměřených hodnot se vypočítala střední hodnota a střední směrodatná odchylka rozměru. Software mikroskopu umožnil vygenerovat trojrozměrné grafické vyobrazení profilu drážky, které je vidět na *obr. 3.24*.



Obr. 3.21 Konfokální mikroskopické zařízení SENSOFAR S Neox

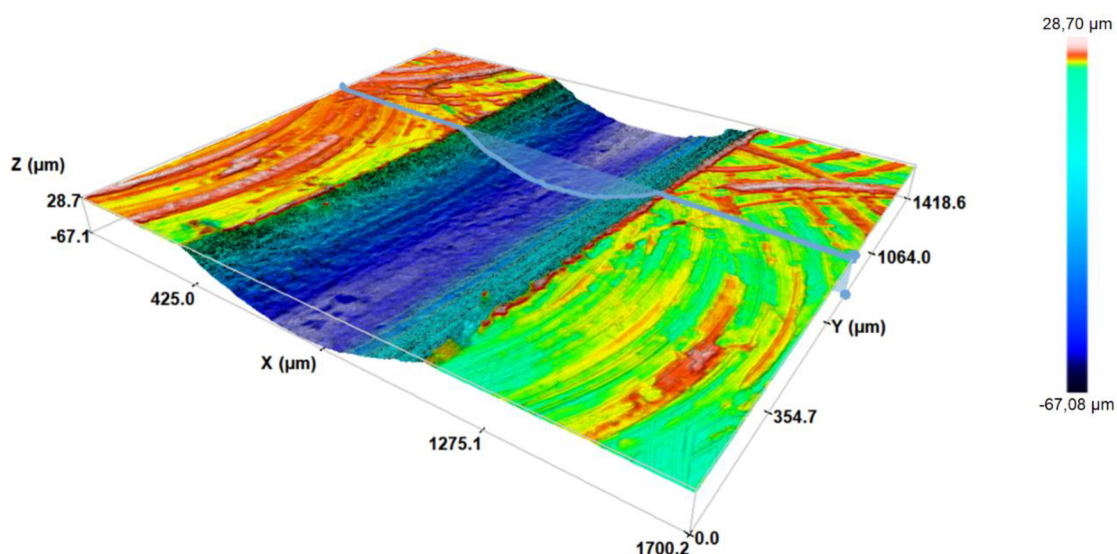


Obr. 3.22 Označená místa pro měřicí profil stopy opotřebení



Obr. 3.23 Geometrie a opotřebení: šířka a hloubka drážky pro PLLA





Obr. 3.24 Trojrozměrný profil drážky (čisté PLLA)

Tab. 3.8 Naměřené hodnoty geometrie drážky opotřebení pro PLLA

Polymerní systém	Profil č.	ΔL (μm)	$\bar{\Delta L}$ (μm)	ΔZ (μm)	$\bar{\Delta Z}$ (μm)
PLLA	1	699,6	806,5 ± 31,3	85,3	120,1 ± 10,9
	2	840,1		117,8	
	3	858,4		138,0	
	4	828,0		139,5	

Tab. 3.9 Naměřené hodnoty geometrie drážky opotřebení pro PLLA s nemletou kávonou sedlinou

Kompozitní systém	Profil č.	ΔL (μm)	$\bar{\Delta L}$ (μm)	ΔZ (μm)	$\bar{\Delta Z}$ (μm)
PLLA / 5 KSn	1	607,1	572,4 ± 21,2	50,6	47,5 ± 4,0
	2	553,4		42,2	
	3	512,1		38,3	
	4	617,1		59,1	
PLLA / 10 KSn	1	430,6	440,6 ± 5,7	23,1	25,0 ± 0,8
	2	433,4		23,6	
	3	438,9		25,8	
	4	459,6		27,3	
PLLA / 15 KSn	1	237,4	224,3 ± 7,2	4,5	2,9 ± 0,5
	2	200,1		1,7	
	3	230,4		2,7	
	4	229,2		2,7	
PLLA / 20 KSn	1	235,9	223,6 ± 4,7	1,9	3,2 ± 0,5
	2	229,1		2,7	
	3	212,5		3,8	
	4	216,7		4,4	



Tab. 3.10 Naměřené hodnoty geometrie drážky opotřebení pro PLLA s *mletou* kávovou sedlinou

Kompozitní systém	Profil č.	ΔL (μm)	$\bar{\Delta L}$ (μm)	ΔZ (μm)	$\bar{\Delta Z}$ (μm)
PLLA / 5 KSm	1	463,7	486,2 \pm 6,5	36,3	39,7 \pm 1,1
	2	492,7		41,3	
	3	492,8		41,8	
	4	495,5		39,3	
PLLA / 10 KSm	1	363,3	339,2 \pm 7,7	17,5	14,7 \pm 1,3
	2	323,0		10,5	
	3	342,3		15,7	
	4	328,6		15,2	
PLLA / 15 KSm	1	243,0	241,5 \pm 4,7	3,8	5,3 \pm 0,5
	2	253,9		5,5	
	3	227,7		6,7	
	4	241,5		5,1	
PLLA / 20 KSm	1	244,3	249,8 \pm 9,2	5,4	4,1 \pm 0,5
	2	226,3		2,7	
	3	251,2		4,7	
	4	277,5		3,4	

Tab. 3.11 Naměřené hodnoty geometrie drážky opotřebení pro PLLA s *rýžovými* slupkami

Kompozitní systém	Profil č.	ΔL (μm)	$\bar{\Delta L}$ (μm)	ΔZ (μm)	$\bar{\Delta Z}$ (μm)
PLLA / 10 RS	1	586,6	620,4 \pm 25,7	48,7	71,2 \pm 9,7
	2	581,1		57,6	
	3	605,9		79,8	
	4	708,0		98,6	
PLLA / 15 RS	1	622,4	686,0 \pm 39,8	64,6	64,0 \pm 9,7
	2	647,2		44,8	
	3	651,6		51,5	
	4	822,6		95,2	
PLLA / 20 RS	1	950,8	835,5 \pm 45,2	122,9	100,3 \pm 8,6
	2	826,2		94,8	
	3	699,7		76,2	
	4	865,3		107,5	



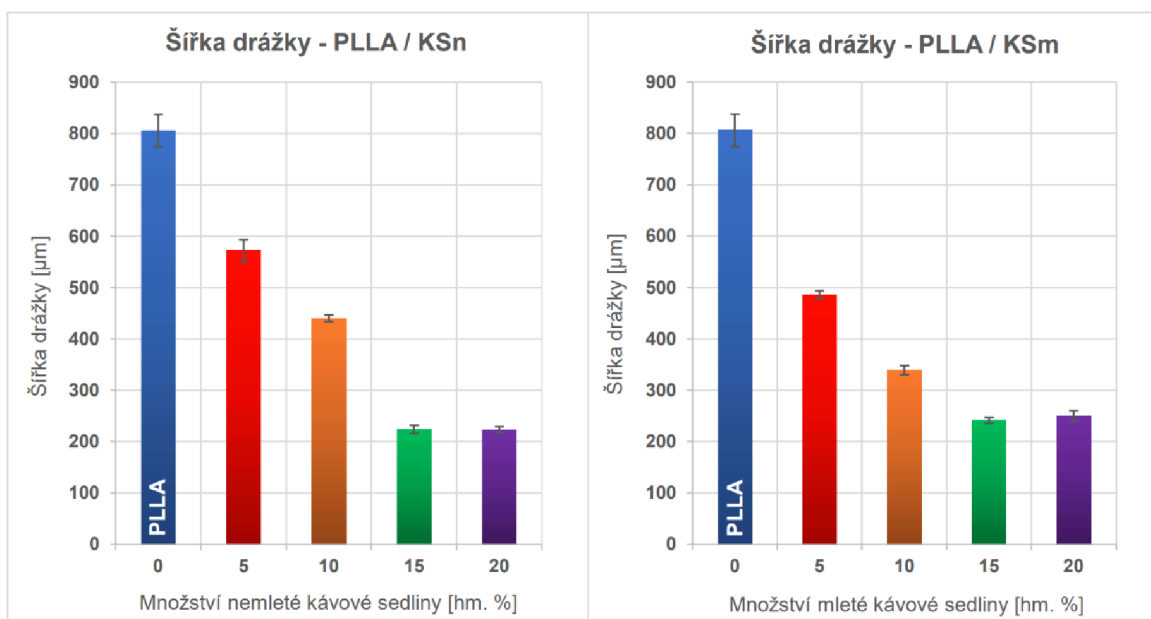
4 Vyhodnocení a diskuze výsledků

Závěrečná část bakalářské práce hodnotí abrazivní opotřebení biokompozitních systémů na bázi PLLA, kávové sedliny a rýžových slupek. Pozornost byla věnována posouzení vlivu množství a druhu plniva. V rámci výzkumu abraze byl také posuzován koeficient tření. Grafické závislosti hmotnostního úbytku materiálu a změn geometrie profilu opotřebení v závislosti na sledovaných parametrech byly vytvořeny z naměřených hodnot uvedených v *tab. 3.7 až tab. 3.11*. Grafický průběh koeficientu tření byl vytvořen z hodnot uvedených v *příloze 2*.

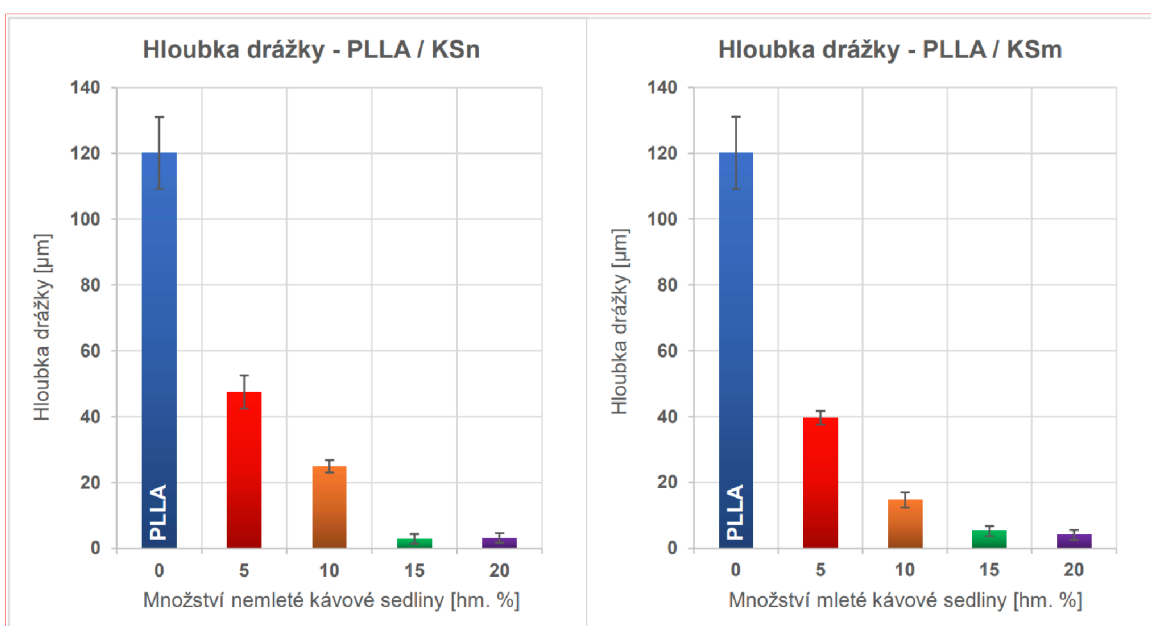
4.1 Zhodnocení abrazivní odolnosti na základě geometrie drážky

Z naměřených hodnot geometrie profilů drážek je patrné, že k výraznému zlepšení abrazivní odolnosti se zvyšující se koncentrací plniv dochází u biokompozitů na bázi kávové sedliny (*obr. 4.1 a obr. 4.2*). U biokompozitních systémů obsahující plniva na bázi nemleté kávové sedliny (PLLA / KSn) bylo zjištěno, že přidáním 5 hm. % KSn se zmenšila šířka drážky o 30 % a hloubka o 60 %. Zvýšením koncentrace na 10 hm. % KSn dochází ke snížení šířky drážky o 43 % a hloubky drážky o 79 % vůči čistému PLLA. Přidáním 15 hm. % KSn se zmenšila šířka drážky v porovnání s PLLA / 10 KSn o polovinu a hloubka drážky o 88 %. Geometrie profilu opotřebení u biokompozitu PLLA / 20 KSn je shodná s geometrií profilu drážky biokompozitu PLLA / 15 KSn. Biokompozitní systém s mletou kávovou sedlinou vykazuje obdobný trend v závislosti na zvyšujícím se množství plniva jako tomu bylo u biokompozitů s nemletou kávovou sedlinou. Přidáním 5 hm. % KSm se zmenšila šířka drážky o 40 % a hloubka drážky o 67 %. Při koncentraci KSm 10 hm. % byl pokles šířky drážky o 58 % a hloubky drážky o 88 %. V obou těchto koncentracích mleté kávové sedliny v matrici PLLA (5 hm. % a 10 hm. % KSm) je míra abrazivního opotřebení nižší než u kompozitů s nemletou kávovou sedlinou. Naopak u PLLA / 15 KSm a PLLA / 20 KSm je zaznamenáno nepatrně vyšší opotřebení oproti kompozitům s nemletou kávovou sedlinou. Vliv velikosti částic plniva na bázi kávové sedliny se tak projevil pouze při jeho obsahu ≤ 10 hm. %. Lze se domnívat, že to souvisí se specifickou plochou povrchu částicového plniva a jeho chemickým složením. Kávová sedlina obsahuje mastné kyseliny a je předpoklad, že zvyšují houževnatost biokompozitů, které následně lépe odolávají abrazivnímu opotřebení. Se snižující se velikostí částic plniva se zvyšuje jejich specifická plocha povrchu, tzn. že mastné kyseliny na jejich povrchu lépe přispívají k abrazivní odolnosti kompozitních struktury. Zvětšování plochy je možné ale jen do doby, než se částice začnou shlukovat. To může vysvětlovat změnu míry opotřebení PLLA / KSm oproti PLLA / KSn při obsahu částic kávové sedliny ≥ 15 hm. %.





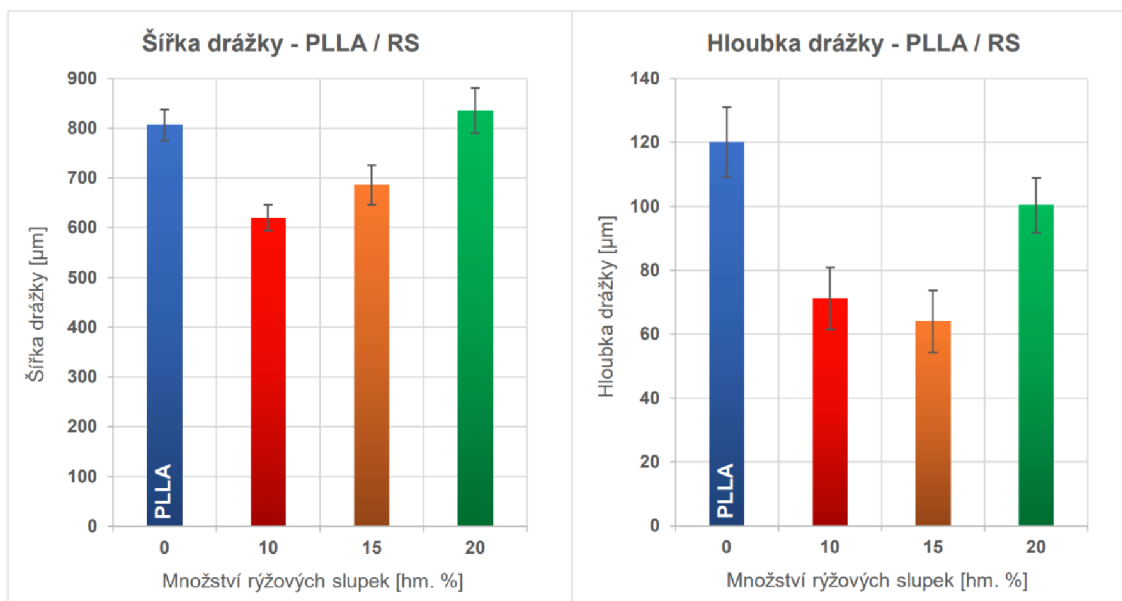
Obr. 4.1 Šířka profilu abrazivního opotřebení PLLA s nemletou a mletou kávovou sedlinou



Obr. 4.2 Hloubka profilu abrazivního opotřebení PLLA s nemletou a mletou kávovou sedlinou

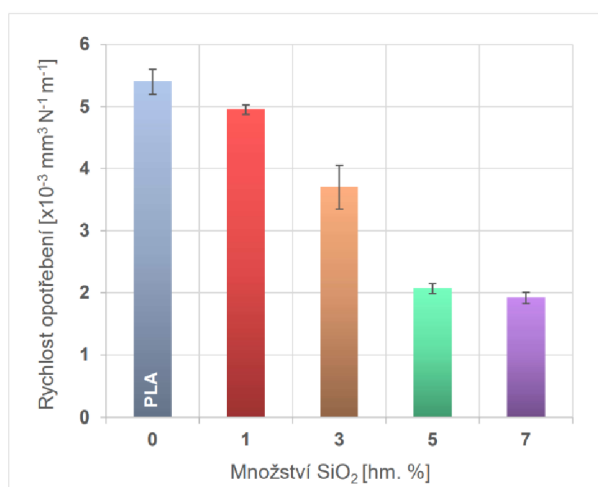
Při hodnocení abrazivní odolnosti biokompozitních systémů na bázi rýžových slupek nedochází tak k výraznému zlepšení, jako tomu bylo u biokompozitů s kávovou sedlinou (obr. 4.3). Přidáním 10 hm. % plniva dochází k zmenšení šířky drážky o 23 % a hloubky o 41 %. Se zvyšující se koncentrací se ale šířka drážky již zvětšuje. Při 20 hm. % rýžových slupek dochází k větší změně šířky profilu opotřebení než u biopolymeru PLLA. Vlivem přidávaných plniv se hloubka drážky zmenšuje až do 15 hm.%, avšak tento trend se výrazně mění u 20 hm. %.





Obr. 4.3 Šířka a hloubka profilu abrazivního opotřebení PLLA s rýžovými slupkami

Rýžové slupky v PLLA matrici prokázaly, že při nižším obsahu (do 15. hm. %) lze zvýšit abrazivní odolnost PLLA. Je to dáno obsahem anorganické fáze, zejména oxidu křemíku. Jako optimální množství pro dosažení maximální odolnosti PLLA abrazivnímu opotřebení se ukázala koncentrace plniva z rýžových slupek do 10 hm. %. Tyto závěry potvrzuje studie Chandy a kol. [49], která se zabývá tribologickými vlastnostmi kompozitů s rýžovými slupkami na bázi polyvinylchloridu. Alternativním plnivem oproti rýžovým slupkám by mohly být částice na bázi čistého karbidu křemíku. Např. Vishal a kol. [50] se zabývali studií kompozitu složeného z částicového plniva na bázi křemíku a matrice z kyseliny polymléčné, viz obr. 4.4. Nejvyšší rychlost opotřebení byla zaznamenána u PLA matrice, s narůstajícím obsahem karbidu křemíku se opotřebení kompozitu snižovalo. Ze všech testovaných vzorků se nejlépe osvědčil vzorek se 7 hm. % SiO_2 .

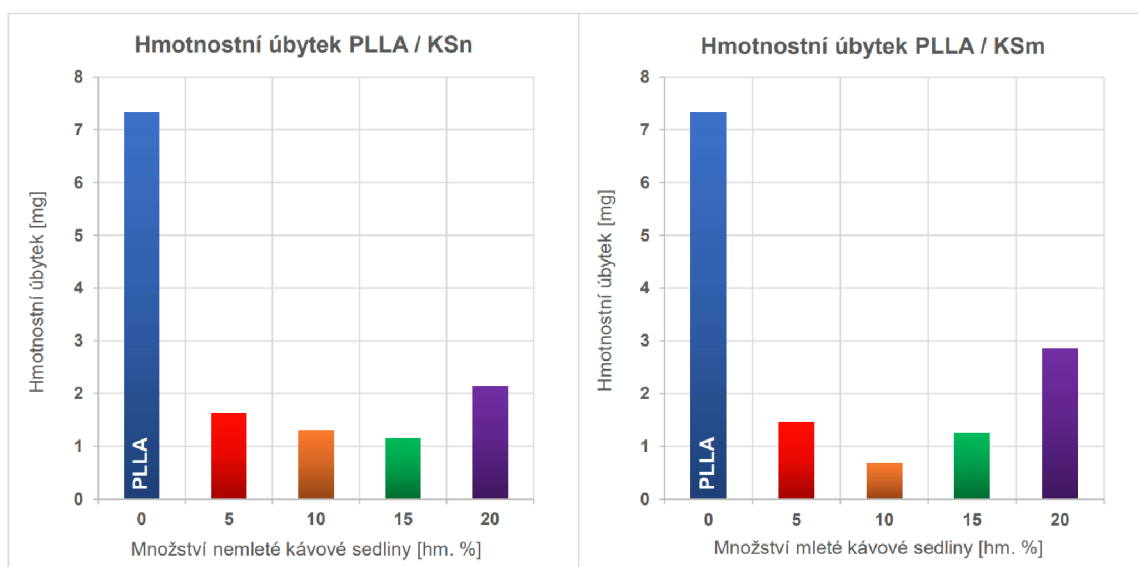


Obr. 4.4 Rychlost abrazivního opotřebení PLA s plnivem SiO_2 (studie Vishala a kol.) [50]



4.2 Zhodnocení abrazivní odolnosti na základě hmotnostního úbytku materiálu

Metoda hodnocení abraze na základě hmotnostního úbytku materiálu potvrdila snižující se opotřebení PLLA vlivem částicového plniva na bázi kávové sedliny, viz obr. 4.5. Výsledky potvrzují závěry z vyhodnocené geometrie abraze (stanovením šířky a hloubky drážky opotřebení). V případě mleté kávové sedliny (KSm) je optimální koncentrace plniva v PLLA 10 hm. %, při které byl zaznamenán nejnižší hmotnostní úbytek (0,68 mg), který je více jak desetkrát menší než u PLLA (7,33 mg). Při vyšším obsahu mleté kávové sedliny se míra opotřebení zvyšuje, což potvrzuje závěry uvedené v kapitole 4.1, kdy je tento nárůst přisuzován shlukování částic kávové sedliny v PLLA matrici. V případě kompozitů PLLA / KSn je optimální množstvím plniva 15 hm. %. Také tento závěr je ve shodě s výsledky mikroskopického studia geometrie opotřebení (viz tab. 3.10).

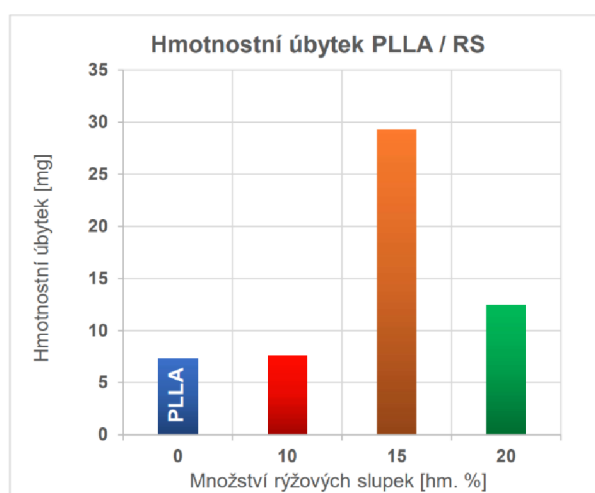


Obr. 4.5 Hmotnostní úbytek PLLA s nemletou a mletou kávovou sedlinou

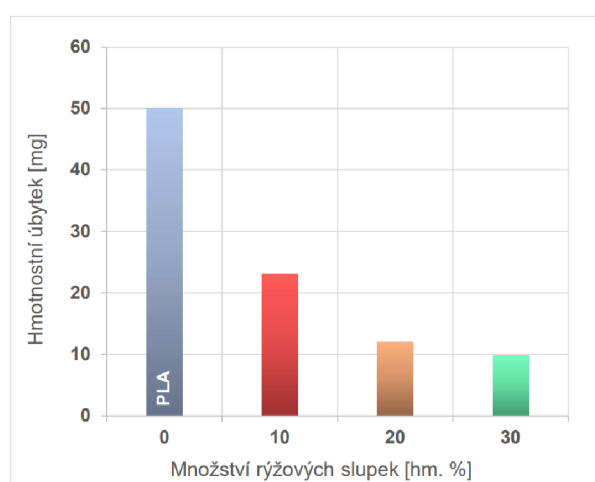
Výsledky hmotnostního úbytku hmotnosti při abrazivním opotřebení kompozitů PLLA s rýžovými slupkami vykazují vyšší míru opotřebení se zvyšujícím se obsahem plniva (obr. 4.6). Tyto závěry nekorespondují s výsledky studie, při které byla hodnocena geometrie opotřebení pomocí měření hloubky a šířky drážky a je také v rozporu se závěry studie Kumara a kol. [50], kde se zabývali hodnocením opotřebení PLA s rýžovými slupkami metodou třibodové abraze (viz kapitola 2.2.2). V rámci této studie byla použita koncentrace plniv materiálu 10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. %. Míra abraze byla hodnocena hmotnostním úbytkem materiálu. Zkouška byla provedena s volnými částicemi, které se nacházely mezi pryžovým válcem a zkušebním vzorkem. Parametry experimentu byly



takové, že vzorek byl zatížen 10 N a dráha pryžového válce byla 300 m. Z měření byl při koncentraci 10 hm. % RS stanoven hmotnostní úbytek 23,5 mg, u 20 hm. % RS byl 13,2 mg a u 30 hm. % RS byl 10,2 mg, viz *obr. 4.7*, z něhož je jasné, že se zvyšující se koncentrací RS klesá hmotnostní úbytek. V rámci realizovaného experimentu bakalářské práce nelze vyloučit vliv velikosti částic rýžových slupek na výsledky hmotnostního úbytku materiálu, který by objasnil zjištěné rozdíly mezi oběma studii. Vzhledem k velikosti částicového plniva ($\leq 2000 \mu\text{m}$), oproti velikosti rýžových slupek ve studii Kumara (ca $20 \mu\text{m}$), se lze domnívat, že při opotřebování kompozitů docházelo k jejich vytrhávání z polymerní matrice a tím k zneřádnění výsledků, které tento způsob hodnocení abrazze přináší. Je zřejmé, že kvalitativní použití metody měření hmotnostního úbytku materiálu při opotřebení polymerních kompozitů s částicovým plnivem je limitováno jeho velikostí.



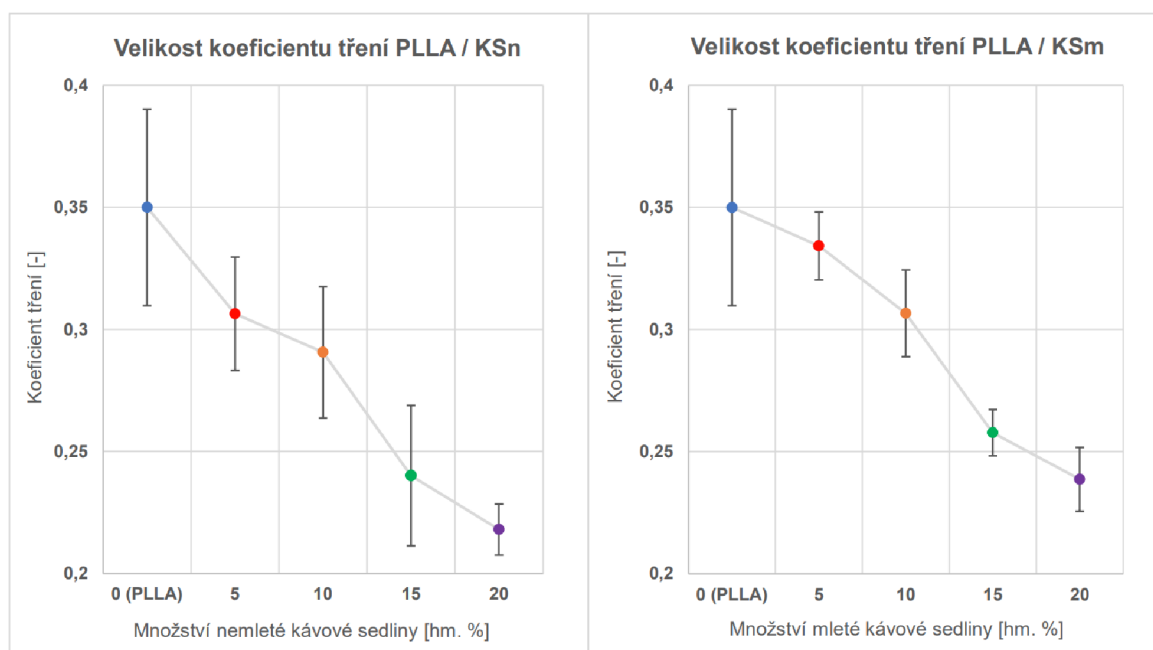
Obr. 4.6 Hmotnostní úbytek PLLA s rýžovými slupkami



Obr. 4.7 Hmotnostní úbytek kompozitu na bázi PLA s rýžovými slupkami (studie Kumara a kol.) [51]

4.3 Vliv typu a koncentrace plniva na koeficient tření

S abrazivním opotřebením je také spjato tření. Z hlediska této studie bylo zajímavé poukázat na výsledný koeficient tření kompozitu z hlediska typu a množství použitého plniva v biopolymerní matrici. V rámci experimentu byla použita třecí dvojice ocelový kolík – biopolymerní kompozit. S přidáváním plniva na bázi kávové sedliny se koeficient tření téměř konstantně snižuje oproti biopolymeru PLLA (*obr. 4.8*). Účinek mleté a nemleté KS je téměř identický (s ohledem na rozptyl měřených hodnot). Velikost částic kávové sedliny se projevuje na hodnotě koeficientu tření PLLA kompozitu z (5 ÷ 10) %. Nižších hodnot je naměřeno u kompozitů s nemletou kávovou sedlinou. Příznivý účinek kávové sedliny je dán jejím nukleačním efektem při krystalizaci taveniny PLLA, který prokázal ve své práci např. Novák [52]. U polymerů se koeficient tření snižuje s rostoucím stupněm krystalinity. Rozdíly koeficientu tření u PLLA / KSn a PLLA / KSm mohou být způsobeny rozdílnou krystalizací biopolymeru v závislosti na velikosti částic plniva. Také přítomnost mastných kyselin v kávové sedlině propůjčuje kompozitu mazací účinek.

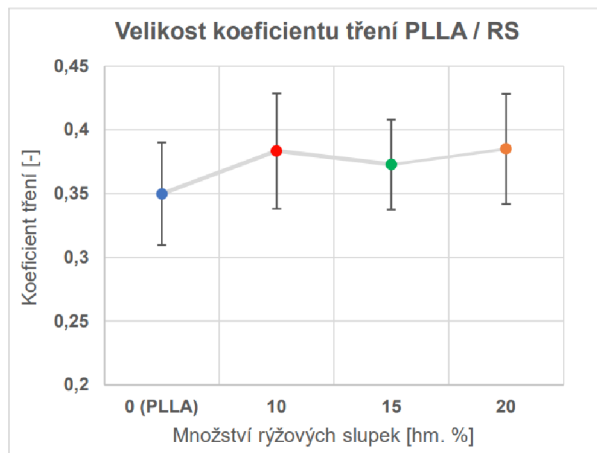


Obr. 4.8 Velikost koeficientu tření PLLA s nemletou a mletou kávovou sedlinou

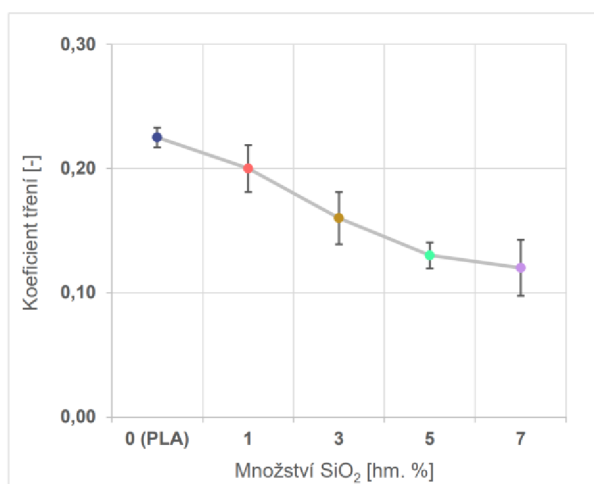
V případě plniva na bázi RS lze vzhledem k naměřeným směrodatným odchylkám konstatovat, že zvyšující se koncentrace plniva neměla vliv na změnu koeficientu tření (*obr. 4.9*). Naopak Vishala a kol. [50], kteří použili samotný karbid křemíku do PLA matrice a vyhodnocovali kromě abraze také koeficient tření (viz *obr. 4.10*). Zjistili, že se zvyšujícím se jeho množstvím koeficient tření u PLA klesá. Nejednoznačný trend u kompozitu



PLLA / RS v rámci provedeného experimentálního měření bakalářské práce může být ovlivněn nedostatečnou adhezí mezi matricí a plnivem (viz obr. 4.11)



Obr. 4.9 Velikost koeficientu tření PLLA s rýžovými slupkami



Obr. 4.10 Velikost koeficientu tření PLA s plnivem SiO₂ (studie Vishala a kol.) [50]



Obr. 4.11 Lomová plocha PLLA kompozitu s rýžovými slupkami (SEM)

5 Závěr

Hlavním cílem bakalářské práce byla studie abrazivního opotřebení biokompozitního systému v závislosti na druhu a množství plniva. Biokompozitní systém se skládal z matrice na bázi kyseliny poly(L-mléčné) (PLLA) a částicových plniv kávové sedliny a rýžových slupek. Rýžové slupky byly zastoupeny 10, 15 a 20 hm. %, v případě kávové sedliny o průměrné velikosti částic 196 μm , resp. 530 μm (mletá a nemletá kávová sedlina) to bylo 5, 10, 15 a 20 hm. %. Vyhodnocení abraze probíhalo dvěma metodami: na základě hmotnostního úbytku materiálu a metodou měření geometrie profilu opotřebení. Experimentální studie poukázala na limitující použití metody hmotnostního úbytku materiálu u kompozitních systémů s větší velikostí částicového plniva, v daném případě PLLA s rýžovými slupkami.

Predikce abrazivního opotřebení byla taková, že se zvyšující se koncentrací plniva bude opotřebení PLLA kompozitních struktur klesat. Nejvyšší odolností vůči abrazi se vyznačovaly PLLA kompozity s kávovou sedlinou. Je to dáno přítomností mastných kyselin, které podporují houževnatost biokompozitu. Dále byl v rámci měření sledován vliv velikosti částic použité kávové sedliny, zejména při jejich nižší koncentraci v biopolymerní matici, kdy bylo zamezeno vzájemnému shlukování. Optimálním množstvím plniva na bázi kávové sedliny pro zvýšení odolnosti abrazivního opotřebení PLLA je 15 hm. % mleté a nemleté kávové sedliny, resp. 10 až 15 hm. % mleté kávové sedliny (vyhodnoceno na základě obou použitých metod). V případě kompozitů s rýžovými slupkami je optimální koncentrací 10 hm. % plniva. Tyto výsledky jsou ve shodě s odbornými studiemi, které jsou citovány v rámci provedené diskuse výsledků.

Současně s abrazivním opotřebením byl studován také vliv plniva na třecí vlastnosti kompozitu. Z těchto výsledků jednoznačně vyplývá, že nejnižšího součinitele tření bylo dosaženo u struktur s kávovou sedlinou, u nichž bylo zaznamenáno také nejnižší opotřebení. Na základě odborných studií lze uvést, že je to způsobeno nukleačním efektem kávové sedliny v polymerní matici PLLA (kávová sedlina zvyšuje obsah krystalického podílu ve struktuře materiálu) a přítomností mastných kyselin, které mají mazací účinek. V případě rýžových slupek nebyl zjištěn jejich pozitivní vliv na třecí vlastnosti PLLA kompozitu oproti očekávání, které vycházelo ze studia odborných podkladů při aplikaci karbidu křemíku do biopolymerů za účelem snížení jejich třecích vlastností. Je to dáno pravděpodobně špatnou adhezí mezi rýžovými slupkami a použitou PLLA maticí. Tuto hypotézu by bylo ale vhodné ověřit v navazující studii.



Na základě provedených experimentů a diskuze dosažených výsledků se doporučuji dále zaměřit na:

- aplikaci metody tříbodové abraze u kompozitů PLLA s rýžovými slupkami, zejména při použití hodnotící metody založené na úbytku materiálu,
- zvýšení mezifázové adheze rýžových slupek k PLLA matici, která by mohla přispět ke zlepšení třecích vlastností kompozitní struktury.



Seznam použité literatury

- [1] STEIDL, Josef. Plasty pomáhají modernizovat strojírenství [online]. 2020 [vid. 2022-05-14]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-pomahaji-modernizovat-strojirenstvi>
- [2] CACCIOTTI, Ilaria, Stefano MORI, Valeria CHERUBINI a Francesca NANNI. Eco-sustainable systems based on poly(lactic acid), diatomite and coffee grounds extract for food packaging. *International Journal of Biological Macromolecules* [online]. 2018, **112**, 567–575. ISSN 01418130. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.02.018
- [3] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORCÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. ISBN 978-80-7080-568-8.
- [4] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003. ISBN 978-80-214-2443-2.
- [5] Rozdíl mezi přírodními a syntetickými polymery [online]. nedatováno [vid. 2022-03-24]. Dostupné z: <https://cs.strephonsays.com/difference-between-natural-and-synthetic-polymers>
- [6] JAGADISH a Sumit BHOWMIK. *Manufacturing and processing of natural filler based polymer composites*. Cham: Springer, 2021. SpringerBriefs in applied sciences and technology. ISBN 978-3-030-65362-0.
- [7] COLLAZO-BIGLIARDI, Sofia, Rodrigo ORTEGA-TORO a Amparo CHIRALT BOIX. Isolation and characterisation of microcrystalline cellulose and cellulose nanocrystals from coffee husk and comparative study with rice husk. *Carbohydrate Polymers* [online]. 2018, **191**, 205–215. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2018.03.022
- [8] VRBKA, Jan. *MECHANIKA KOMPOZITŮ* [online]. 2008 [vid. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://adoc.pub/mechanika-kompozit-prof-rndr-ing-jan-vrbka-drsc-ustav-mechan.html>
- [9] LAŠ, Vladislav. *Mechanika kompozitních materiálů*. Plzeň: Západočeská univerzita v Plzni, 2008. ISBN 978-80-7043-689-9.
- [10] LENFELD, Petr. *Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. [vid. 2022-03-25]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [11] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6.
- [12] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity v inovaci strojírenských výrobků. 10. 04. 2019 [online]. 2019 [vid. 2022-04-03]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-v-inovaci-strojirenskych-vyrobkou>
- [13] Young's Modulus - Density [online]. 2002 [vid. 2022-04-03]. Dostupné z: http://www-materials.eng.cam.ac.uk/mpsite/interactive_charts/stiffness-density/NS6Chart.html



- [14] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - Úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [15] STEIDL, Josef. Plasty a kompozity naplňují materiálové požadavky moderního strojírenství [online]. 2005 [vid. 2022-04-07]. Dostupné z: <https://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-naplnuji-materialove-pozadavky-moderniho-strojirens>
- [16] REDDY, M. Sai Bhargava, Deepalekshmi PONNAMMA, Rajan CHOUDHARY a Kishor Kumar SADASIVUNI. A Comparative Review of Natural and Synthetic Biopolymer Composite Scaffolds. *Polymers* [online]. 2021, **13**(7), 1105. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13071105
- [17] HUBBE, M. A., N. LAVOINE, L. A. LUCIA a C. DOU. Formulating bioplastic composites for biodegradability, recycling, and performance [online]. 2021 [vid. 2022-03-26]. Dostupné z: <https://www.proquest.com/docview/2519313473?fromopenview=true&pq-origsite=gscholar>
- [18] EUROPEAN BIOPLASTICS E.V. Bioplastics market data [online]. 2021 [vid. 2022-03-20]. Dostupné z: <https://www.european-bioplastics.org/market/>
- [19] PETRUŠ, Josef. Kyselina polymléčná nejen jako biodegradabilní polymer [online]. 2011. Dostupné z: <https://web.archive.org/web/20171117165348/http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlecna-nejen-jako-biodegradabilni-polymer>
- [20] Kyselina polymléčná [online]. 2018. Dostupné z: <http://cz.fancycoprinting.com/info/polylactic-acid-28434510.html>
- [21] GHANBARZADEH, Babak a Hadi ALMASI. Biodegradable Polymers. In: Rolando CHAMY, ed. *Biodegradation - Life of Science* [online]. B.m.: InTech, 2013 [vid. 2022-04-16]. ISBN 978-953-51-1154-2. Dostupné z: doi:10.5772/56230
- [22] Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices — A review. In: [online]. nedatováno. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.06.019>
- [23] HAW, Tan Ching, Azizan AHMAD a Farah Hannan ANUAR. Synthesis and characterization of poly(D,L-lactide)-poly(ethylene glycol) multiblock poly(ether-ester-urethane)s. In: *THE 2015 UKM FST POSTGRADUATE COLLOQUIUM: Proceedings of the Universiti Kebangsaan Malaysia, Faculty of Science and Technology 2015 Postgraduate Colloquium* [online]. 2015, s. 050025 [vid. 2022-04-16]. Dostupné z: doi:10.1063/1.4931304
- [24] AVÉROUS, L. Poly(lactic Acid): Synthesis, Properties and Applications. In: *Monomers, Polymers and Composites from Renewable Resources* [online]. B.m.: Elsevier, 2008 [vid. 2022-03-28], s. 433–450. ISBN 978-0-08-045316-3. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-045316-3.00021-1
- [25] AURAS, Rafael, ed. *Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.



- [26] KAPELSKI, Andreas. *Stereocontrolled ring-opening polymerization of lactide monomers by Lewis-acidic metal complexes*. Aachen: Shaker, 2013. Berichte aus der Chemie. ISBN 978-3-8440-1798-4.
- [27] HENTON, David E., Patrick GRUBER, Jim LUNT a Jed RANDALL. *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2005. ISBN 978-0-8493-1741-5.
- [28] PEREGO, Gabriele, Gian Domenico CELLA a Catia BASTIOLI. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 1996, **59**(1), 37–43. ISSN 0021-8995, 1097-4628. Dostupné z: doi:10.1002/(SICI)1097-4628(19960103)59:1<37::AID-APP6>3.0.CO;2-N
- [29] BALK, Maria, Marc BEHL, Christian WISCHKE, Jörg ZOTZMANN a Andreas LENDLEIN. Recent advances in degradable lactide-based shape-memory polymers. *Advanced Drug Delivery Reviews* [online]. 2016, **107**, 136–152. ISSN 0169409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.05.012
- [30] SUCHÁNEK, Jan. *Abrazivní opotřebení*. Praha: ČVUT v Praze, 2020. ISBN 978-80-01-06733-8.
- [31] XANTHOS, Marino, ed. *Functional fillers for plastics. 2.*, updated and enlarged ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 978-3-527-32361-6.
- [32] FIORE, V., T. SCALICI, G. VITALE a A. VALENZA. Static and dynamic mechanical properties of Arundo Donax fillers-epoxy composites. *Materials & Design* [online]. 2014, **57**, 456–464. ISSN 02613069. Dostupné z: doi:10.1016/j.matdes.2014.01.025
- [33] BLAŠKOVIČ, Pavel, Jozef BALLA a Marián DZIMKO. *Tribológia*. Bratislava: Alfa, 1990. ISBN 978-80-05-00633-3.
- [34] GATES, J.D. Two-body and three-body abrasion: A critical discussion. *Wear* [online]. 1998, **214**(1), 139–146. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1648(97)00188-9
- [35] STACHOWIAK, G. W. a A. W. BATCHELOR. *Engineering tribology*. Fourth edition. Oxford: Elsevier/Butterworth-Heinemann, 2014. ISBN 978-0-12-397047-3.
- [36] RABINOWICZ, E. a A. MUTIS. Effect of abrasive particle size on wear. *Wear* [online]. 1965, **8**(5), 381–390. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1648(65)90169-9
- [37] ABDELBAR, Ahmed. *Wear of polymers and composites*. Cambridge, MA: Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier, 2014. Woodhead publishing in materials. ISBN 978-1-78242-177-1.
- [38] SHIPWAY, P.H a N.K NGAO. Microscale abrasive wear of polymeric materials. *Wear* [online]. 2003, **255**(1–6), 742–750. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/S0043-1648(03)00106-6
- [39] SOEMANTRI, S., A.C. MCGEE a I. FINNIE. Some aspects of abrasive wear at elevated temperatures. *Wear* [online]. 1985, **104**(1), 77–91. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/0043-1648(85)90247-9



- [40] *TotalEnergies Corbion* [online]. [vid. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://www.totalenergies-corbion.com>
- [41] *PDS Luminy® L130* [online]. [vid. 2022-05-03]. Dostupné z: <https://www.corbion.com/media/442344/pds-luminy-l130.pdf>
- [42] SILVA, Jorge Puello, Glicerio Leon MENDEZ, Judith LOMBANA, Diana Gomez MARRUGO a Rafael CORREA-TURIZO. Physicochemical Characterization of Spent Coffee Ground (*Coffea Arabica* L) and its Antioxidant Evaluation. *Advance Journal of Food Science and Technology* [online]. 2018, **16**(SPL), 220–225. ISSN 20424868, 20424876. Dostupné z: doi:10.19026/ajfst.16.5958
- [43] CHANDRASEKHAR, S., K. G. SATYANARAYANA, P. N. PRAMADA, P. RAGHAVAN a T. N. GUPTA. Review Processing, properties and applications of reactive silica from rice husk—an overview. *Journal of Materials Science* [online]. 2003, **38**(15), 3159–3168. ISSN 00222461. Dostupné z: doi:10.1023/A:1025157114800
- [44] VALEŠ, Petr. *Studie struktury a vlastností polymerních kompozitů na bázi PLA a kávové sedliny*. B.m., 2019. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.
- [45] *Tiskové zprávy vydávané společností ARBURG* [online]. nedatováno [vid. 2022-05-04]. Dostupné z: <https://www.arburg.com/cs/cz/cast-pro-novinare/tiskova-zpravy/>
- [46] *Tribometr Pin-on-Disk: TRB³: Anton-Paar* [online]. [vid. 2022-05-02]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/cz-cs/produkty/detail/trb3-tribometr-pin-on-disk/>
- [47] ASTM G99. *Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus*. B.m.: ASTM International (ASTM), 2017.
- [48] ČSN EN 1071-13. *Speciální technická keramika - Metody zkoušení keramických povlaků - Část 13: Stanovení stupně opotřebení metodou dřík na disk*. Praha: Český normalizační institut, 2010. Třídící znak 727570.
- [49] CHAND, Navin, Prabhat SHARMA a M. FAHIM. Tribology of maleic anhydride modified rice-husk filled polyvinylchloride. *Wear* [online]. 2010, **269**(11–12), 847–853. ISSN 00431648. Dostupné z: doi:10.1016/j.wear.2010.08.014
- [50] VISHAL, K., K. RAJKUMAR, P. SABARINATHAN a V. DHINAKARAN. Mechanical and Wear Characteristics Investigation on 3D Printed Silicon Filled Poly (Lactic Acid) Biopolymer Composite Fabricated by Fused Deposition Modeling. *Silicon* [online]. 2022 [vid. 2022-05-12]. ISSN 1876-990X, 1876-9918. Dostupné z: doi:10.1007/s12633-022-01712-9
- [51] KUMAR, Santosh, Mahadevaswamy L., Hemaraju H.R. a Varadarajan Y.S. Experimental investigation of three-body abrasive wear behavior of rice husk filled polylactic acid (PLA) composites. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2022, **52**, 599–603. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2021.10.037
- [52] NOVÁK, Jan. *Biopolymerní kompozitní fólie PLA s částicovým plnivem na bázi kávové sedliny*. B.m., 2021. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci.



Seznam příloh

Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy L130	64
Příloha 2: Hodnoty koeficientů tření naměřené na tribometru	65



Příloha 1: Materiálový list biopolymeru PLLA Luminy L130

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 flatwise. 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 _{nozzle}	180-220°C
T _{rod amorphous}	20-30°C
T _{rod 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.

TCP-HDS-LUMINY(L130-V/0972-EN-10/2017)



Příloha 2: Hodnoty koeficientů tření daných biokompozitů naměřené na tribometru

	Koeficienty tření [-]				
	0 hm. %	5 hm. %	10 hm. %	15 hm. %	20 hm. %
PLLA	0,35 ± 0,04	-	-	-	-
PLLA / KSn	-	0,32 ± 0,03	0,29 ± 0,03	0,24 ± 0,03	0,22 ± 0,02
PLLA / KSm	-	0,35 ± 0,03	0,31 ± 0,02	0,26 ± 0,02	0,24 ± 0,01
PLLA / RS	-	-	0,38 ± 0,05	0,37 ± 0,04	0,38 ± 0,04

