



HODNOCENÍ BIODEGRADABILITY PLA KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKENNÝMI PLNIVY

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2303T002 – Strojírenská technologie
Autor práce: **Bc. Jan Průšek**
Vedoucí práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

BIODEGRADABILITY EVALUATION OF PLA COMPOSITES WITH NATURAL FIBER ADDITIVES

Diploma thesis

Study programme: N2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 2303T002 – Engineering Technology
Author: **Bc. Jan Průšek**
Supervisor: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld



Tento list nahradte
originálem zadání.

Prohlášení

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

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

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

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

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

Datum:

Podpis:

Hodnocení biodegradability PLA kompozitů s přírodními vláknennými plnivý

Biodegradability evaluation of PLA composites with natural fiber additives

Anotace

Tato diplomová práce se zabývá hodnocením biodegradability PLA kompozitů s přírodními vláknennými plnivý. Práce je rozdělena na dvě části. Část teoretickou a část experimentální. Teoretická část se zabývá rešerší biodegradabilních polymerů, biodegradačních procesů a přírodních vláken. Experimentální část se zabývá výrobou vzorků, aplikací rozdílných degradačních prostředí a hodnocení stupně degradace v závislosti na prostředí a typu vláken. Vzorky byly podrobeny vizuálnímu hodnocení, mikroskopickému hodnocení a hodnocení tvrdosti. Na závěr diplomové práce byla provedena diskuze a vyhodnocení získaných výsledků.

Klíčová slova: PLA, přírodní vlákna, biodegradace, biopolymer

Anotation

This thesis examines the biodegradability evaluation of PLA composites with natural fiber additives. The thesis is splitted into two parts. Theoretical section and experimental section. The teoretical section is dealing with literature search of biodegradabile polymers, biodegradation process and natural fibers. The experimental section is dealing with samples preparation, application of different degradation surroundings and evaluation of the degradation level according to surrounding and fiber type. The samples were subjected by visual evaluation, microscopic evaluation and hardness evaluation. At the end of the thesis discussion and evaluation of obtained results were made.

Key Words: PLA, natural fibers, biodegradation, biopolymer

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval jmenovitě především Prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi za vedení diplomové práce a Ing. Jiřímu Habrovi za jeho pomoc jako konzultanta diplomové práce. Dále pak všem, co mi pomohli, ať už fyzickou pomocí či radami. Na závěr bych chtěl poděkovat rodině za podporu při studiu.

Obsah

SEZNAM ZKRATEK.....	8
ÚVOD	9
1 TEORETICKÁ ČÁST	11
2 BIOPOLYMERY	11
2.1 BIOPOLYMERY PRODUKOVANÉ V PŘÍRODĚ	13
2.1.1 Polysacharidy	13
2.1.2 Proteiny	17
2.1.3 Polyestery produkované mikroorganismy.....	19
2.2 SPECIÁLNÍ BIOPOLYMERY	20
2.2.1 Kyselina polymléčná (PLA - polylactid acid).....	21
2.2.2 Kyselina polyglykolová - PGA	25
2.2.3 Triglyceroly (triglyceridy)	25
3 BIODEGRADACE	26
3.1 AEROBNÍ BIODEGRADACE	27
3.2 ANAEROBNÍ BIODEGRADACE	29
4 PŘÍRODNÍ VLÁKNA	30
4.1 BAVLNA	32
4.2 OVČÍ VLNA	32
4.3 LEN	33
4.4 JUTA	34
4.5 BUNIČINA.....	34
4.6 SÓJA.....	36
4.7 RAMIE	36
4.8 KONOPÍ	37
4.9 BAMBUS	38
4.10 BANÁNOVNÍK	39
4.11 KOKOS	40
5 PRAKTICKÁ ČÁST	41
5.1 MATRICE	41
5.2 VLÁKNA	42
5.3 PŘÍPRAVA VLÁKEN	42
5.3.1 Mletí	42
5.4 VÝROBA GRANULÁTU - KOMPAUNDACE	43
5.5 SUŠENÍ GRANULÁTU	46
5.6 VÝROBA VZORKŮ.....	46
5.6.1 Stroj.....	46



5.6.2	Forma.....	47
5.6.3	Parametry vstřikování.....	48
6	APLIKACE METOD A POSTUPŮ BIODEGRADABILITY.....	49
6.1	KOMPOSTOVÁNÍ	50
6.2	ROZTOKY BAKTERIÍ.....	51
6.3	KYSELINA OCTOVÁ (96%) - VARIANTA 1.....	53
6.4	KYSELINA OCTOVÁ (96%) - VARIANTA 2.....	53
7	METODY POUŽITÉ K VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ.....	54
7.1	HODNOCENÍ STUPNĚ DEGRADACE ZKOUŠKOU TVRDOSTI	54
7.2	VIZUÁLNÍ A MIKROSKOPICKÉ HODNOCENÍ STUPNĚ DEGRADACE	55
8	VYHODNOCENÍ A DISKUZE ZÍSKANÝCH VÝSLEDKŮ	56
8.1	KOMPOSTOVÁNÍ	56
8.2	ROZTOKY BAKTERIÍ.....	79
8.3	KYSELINA OCTOVÁ (96%) - VARIANTA 1.....	102
8.4	KYSELINA OCTOVÁ (96%) - VARIANTA 2.....	108
9	ZÁVĚR.....	109
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	111

Seznam zkratk

PLA	polylactid acid (polymléčná kyselina)
PGA	polyglykol acid (polyglykolová kyselina)
PHA	polyhydroxyalkanoát
PHB	polyhydroxybutyrát
PHV	polyhydroxyvalerát
PHH	polyhydroxyhexanoát
PHBV	polyhydroxybutyrát-valerát
PHBH	polyhydroxybutyrát-hexanoát

Úvod

Čím dál tím více věcí vyrobených člověkem je z plastu. Plasty nahrazují dříve používané materiály, jako jsou dřevo, sklo, kovy, porcelán již dlouhá léta. Zatím jsme pro ně nenašli uplatnění všude, ale tam, kde se dalo, jsme je uplatnili. Vyrábí se z nich vše od těch nejmenších věcí (mikrosítka, cévní náhrady), přes větší výrobky (hračky, láhve, notebooky), po ty největší díly (palubní desky, nárazníky, bazény). Od nejjednodušších tvarů (desky, fólie), po ty tvarově nejsložitější díly (filtry, mřížky chladičů).

Plasty našly své uplatnění díky svým výhodným vlastnostem. Jsou lehké, relativně levné, mají elektroizolační vlastnosti, tlumí chvění a rázy, mají výbornou korozní odolnost a jsou snadno zpracovatelné řadou technologií.[1] Naučili jsme se je modifikovat a upravovat jejich vlastnosti, aby byly stabilnější a odolnější.

Ale co se stane s plastovými výrobky po skončení jejich životnosti nebo po splnění funkce, ke které byly vytvořeny? Stane se z nich odpad. Spoustu z nich je možné recyklovat, ale co zbytek? Spálit? Umístit na skládky, kde se tyto materiály budou rozpadat stovky let? Dnešní doba je dobou, kdy nabídka produktů na trhu několikanásobně převyšuje poptávku. Technologický vývoj letí kupředu. Člověk je nucen, ať už samotným technologickým vývojem nebo módními trendy, kupovat stále další a nové produkty a tím produkuje daleko více odpadu, než by bylo nezbytně nutné.

Největší procento plastového odpadu tvoří výrobky s krátkou životností a výrobky na jedno použití. Jedná se například o kelímky, plastové přístroje, obaly, fólie, krabičky. U těchto výrobků je především snaha o změnu materiálu. Přejít ze syntetických polymerů na tzv. biopolymery. Biopolymery jsou získané z přírodních obnovitelných zdrojů a mají nenahraditelnou vlastnost a to, že jsou biodegradovatelné. Biodegradovatelné znamená, že jsou schopny se rozložit za pomoci přírodních vlivů od několika měsíců po desítky let. Nikoliv stovky let, jako je tomu u syntetických polymerů.

Bohužel se zde jedná o konflikt ekonomický a ekologický. Syntetické plasty jsou levné, ale představují do budoucna ekologický problém. Navíc pocházejí z ropy a ropa není obnovitelný zdroj. Biodegradovatelné plasty jsou sice biologicky a ekologicky odbouratelné a pocházejí z obnovitelných zdrojů, ale jejich cena převyšuje cenu syntetických plastů.

Nejedná se pouze o náhradu syntetických polymerů u výrobků s krátkou dobou životnosti, ale i o náhradu syntetických polymerů u výrobků s dlouhou dobou životnosti. Abychom s těmito polymery dosáhli vlastností syntetických polymerů pro běžné či průmyslové aplikace, je nutné je modifikovat či vyztuzit, ale přitom zachovat jejich biodegradovatelnost.

Jednou z nejpoužívanějších variant plastů pro aplikaci v průmyslu jsou kompozitní materiály. Jedná se o plasty vyztužené různými typy plniv. Může se jednat o plniva částicová (skleněné mikrokuličky, talek, koks, saze, práškové kovy aj.), vyztužující plniva (skelná vlákna, uhlíková vlákna, vlákna z nerezových ocelí, vláknité monokrystaly kovů, kysličníky kovů a karbidů, vlákna aromatických polyamidů atd.) nebo nanoplňiva (vrstvené jíly - montmorillonit).[2] Některé z těchto plniv, ale není možné použít u biodegradovatelných polymerů, pokud chceme zachovat jejich stoprocentní rozložitelnost.

Pro tyto účely zde můžeme využít celou škálu přírodních a tudíž biologicky odbouratelných vláken, ať už rostlinného či živočišného původu. Tato vlákna ve spojení s biodegradovatelným polymerem vytváří stoprocentně biologicky odbouratelný kompozitní materiál, který lze následně vhodně aplikovat.

Bioplasty hledají stále nová uplatnění v moderním světě. V závislosti na to byl určen cíl této diplomové práce. Cílem diplomové práce je hodnocení biodegradability PLA kompozitů s přírodními vlákennými plnivy.

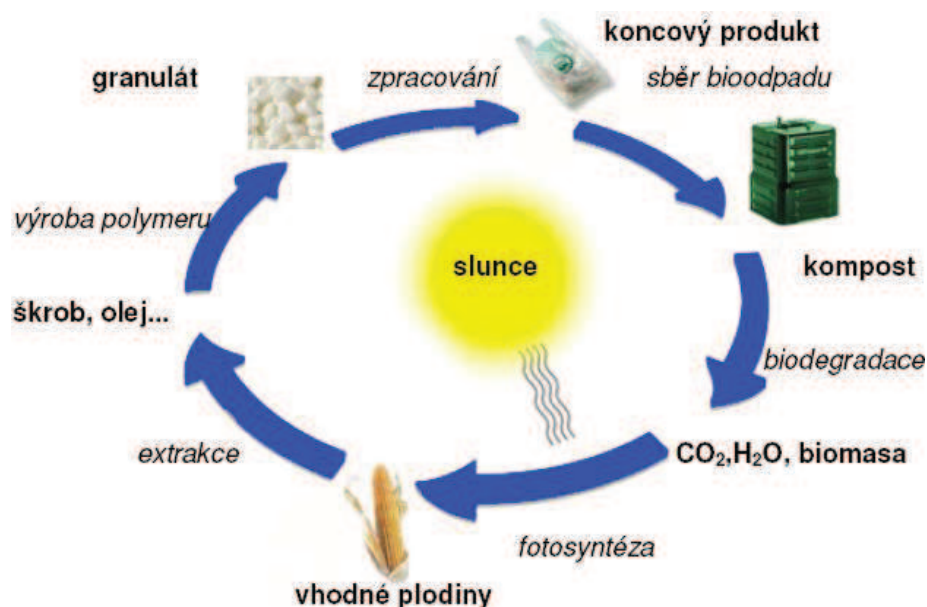
Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21005 ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

1 Teoretická část

Diplomová práce je zaměřena na hodnocení biodegradability PLA kompozitů s přírodními vláknennými plnivy. Teoretická část se zabývá rešerší biopolymerů, jejich charakteristikou, rozdělením a nejzákladnějšími představiteli. Polymeru PLA je věnována větší pozornost. Dále se teoretická část zabývá procesem biodegradace a na závěr rešerší přírodních vláken s podrobnějšími informacemi o těch vláknech, které byly použity v praktické části.

2 Biopolymery

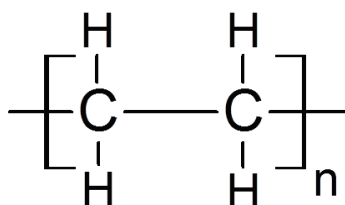
Biopolymery jsou makromolekulární organické látky, které jsou produkovány biochemickými reakcemi u rostlin, zvířat a mikroorganismů. Vzhledem k jejich struktuře je možné je biologicky rozložit a navrátit do přírodního cyklu. (Obr. 2.1) [3], [4].



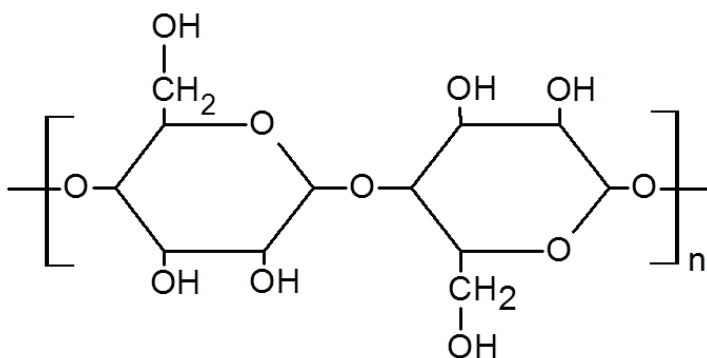
Obr. 2.1 Životní cyklus bioplastu [5]

Rozdíl mezi biopolymery a syntetickými polymery je v chemické stavbě základního polymerního řetězce. Zatímco syntetické polymery mají v

řetězci obsaženy atomy uhlíku (Obr. 2.2), biopolymery v něm mají vždy obsažen také kyslík a dusík (Obr. 2.3).



Obr. 2.2 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce syntetického polymeru - polyetylen [6]



Obr. 2.3 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce biopolymeru - celulóza [6]

Biopolymery přírodního původu, přesněji řečeno biologicky odbouratelné látky biologického původu (z obnovitelných zdrojů) lze dále rozdělit do několika skupin. První skupinou jsou biopolymery, které jsou už jako makromolekulární látky produkovány v přírodě samé. Druhou skupinou jsou biopolymery, které sice obsahují biomolekuly vyskytující se běžně v přírodě, ale je nutné je chemickými reakcemi dostat do stavu makromolekulární látky. Tyto polymery pak mají vlastnosti skutečných biopolymerů a v praxi jsou označovány jako syntetické biopolymery. [3]

2.1 Biopolymery produkované v přírodě

Tyto polymery lze rozdělit do několika podskupin:

- polysacharidy (celulóza, škrob, chitin, lignin, chitosan)
- proteiny (kolagen, želatina, gluten, zein)
- polyestery produkované mikroorganismy (PHA-PHB, PHV, PHH)

2.1.1 Polysacharidy

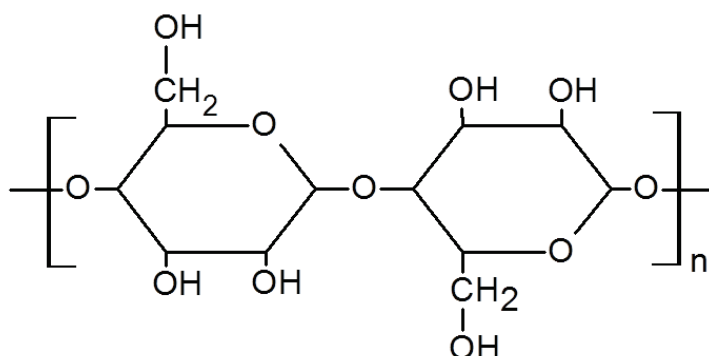
Polysacharidy jsou v přírodě velice rozšířené. Tvoří v ní přibližně 75 % veškeré organické hmoty. Lze je rozdělit podle jejich funkce na zásobní (škrob, glykogen, pektin, insulin), stavební (celulosa, hemicelulosa, lignin, chitin, hyaluronová kyselina), nebo plní funkci fyziologicky aktivních látek (např. heparin - zabraňuje srážení krve). Mezi nejčastěji používané patří, celulóza, hemicelulóza, škrob, chitin a chitosan [5].

2.1.1.1 Celulóza

Jedná se o nejběžnější polysacharid. Každý rok je na zemi vytvořeno cca 1,5 miliardy tun celulózy a zároveň je každým rokem i přibližně stejné množství rozloženo. Rozkládá se za pomoci enzymů (celuláz), které jsou produkovány především plísněmi a bakteriemi. V přírodě se celulóza nevyskytuje samostatně. Bývá nalezená ve spojení s látkami jako jsou např. hemicelulóza, lignin, pektin, vosk.

Produkce celulózy v přírodě je závislá na několika faktorech: ročním období, druhu rostlin a typu rostlinných buněk. Makromolekuly celulózy (Obr. 2.4) jsou nejjednodušším stavebním prvkem hierarchicky vytvářených strukturních vláken. Jsou to vyztužující prvky rostlinných buněčných stěn, které zajišťují jejich pevnost a celistvost. Největší koncentrace celulózy se nachází v bavlníkových vláknech, ve kterých tvoří přibližně 90 % hmotnosti. Za pomoci sulfátů nebo sulfitů se získává čistá celulóza ze dřeva (obsah celulózy ve dřevě je asi 50 %) nebo ze surové bavlny. [3]

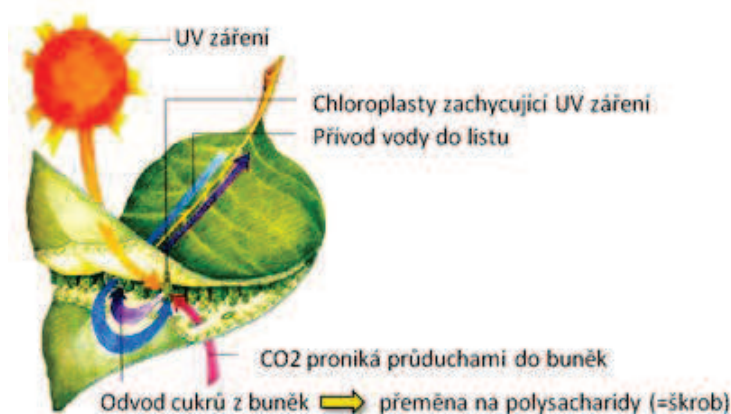
Složení celulózy je 44,4 % uhlíku, 6,17 % vodíku a 49,39 % kyslíku. Celulóza má bod tání v intervalu mezi 260 a 270°C ale rozkládá se už při teplotách 180°C. To značně omezuje její použití. Měrná hmotnost celulózy je při 20°C mezi 1530 a 1570 kg/m³. Pro úpravu vlastností je možné ji chemicky modifikovat. Různě modifikovaná celulóza se používá při výrobě barev, lepidel, textilních tkanin, kosmetiky, speciálních papírů apod. Samotná celulóza je velmi snadno biologicky odbouratelná. Některé chemické modifikace tuto biodegradabilitu snižují.



Obr. 2.4 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce celulózy [6]

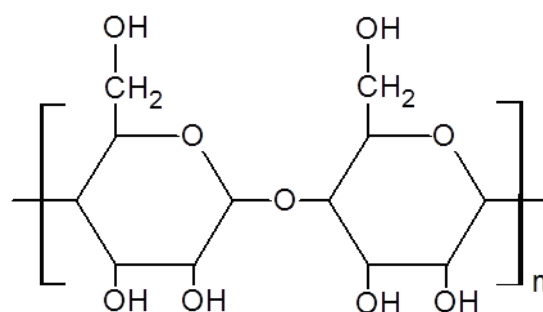
2.1.1.2 Škrob

Škrob je druhý nejrozšířenější rostlinný biopolymer. Jedná se o koncový produkt fotosyntézy (Obr. 2.5). Škrob se ukládá ve formě škrobových zrn v buňkách zásobních orgánů rostlin díky asimilačnímu procesu. Jde hlavně o kukuřici, rýži, obilí apod. Škrob slouží jako zdroj energie pro celou řadu rostlin a organismů. Skládá se ze dvou polymerních komponentů: amylozy a amylopektinu. Poměr těchto komponentů je závislý na druhu rostliny a značně ovlivňuje koncové vlastnosti daného škrobu. Amylóza je lineární polymer obsahující několik set glukózových jednotek. U amylopektinu se jedná o rozvětvený polymer obsahující tisícovky glukózových jednotek. [3], [4], [5], [7]



Obr. 2.5 Princip vzniku škrobu při fotosyntéze [4]

Škrob (Obr. 2.6) se z plodin získává mechanickým způsobem (škrobová zrnka jsou ve vodě nerozpustná). Surovina je rozdrčena a škrobová zrnka jsou z drtě separována vypíráním. Veliká část produkce škrobu ve světě je používána v potravinářském, farmaceutickém a textilním průmyslu. V surové formě se jedná o křehký sypký materiál, který je silně hydrofilní. Špatně odolává rozpouštědlům a olejům. Za působení horké vody dojde ke změně struktury, kdy se škrob mění na gel. Snadno podléhá hydrolýze, oxidaci, termickému a mechanickému odbourávání. V současné době se jedná o významnou surovinu používanou k výrobě biodegradovatelných materiálů. [3], [4], [5]



Obr. 2.6 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce škrobu [3]

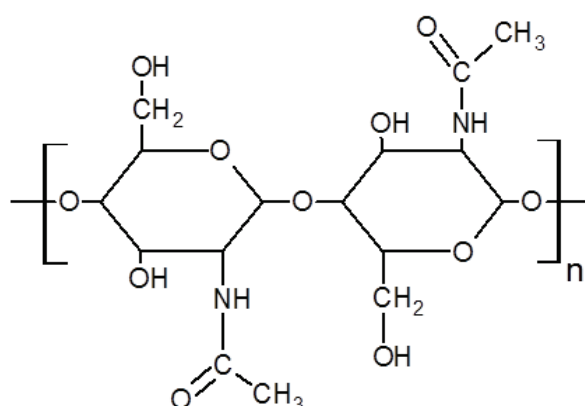
2.1.1.3 Chitin a chitosan

Dalším velmi rozšířeným polysacharidem je chitin. Vyskytuje se jak u živočichů (v krunýřích krabů - Obr. 2.7., humrů, měkkýšů apod.) či v buněčných stěnách hub, tak i ve tkáních hmyzu. Chitosan (Obr. 2.8) se průmyslově získává chemickou cestou právě ze schránek mořských tvorů. Má výhodnější vlastnosti než samotný chitin. Chitosan je rozpustný ve vodě a v některých organických rozpouštědlech, chitin jen velmi omezeně.



Obr. 2.7 Krab [8]

Oba tyto polysacharidy jsou biokompatibilní. Mají schopnost zastavovat krvácení a omezit srážlivost krve a snášejí se s lidskou tkání. To je jasný předpoklad pro uplatnění v lékařství. Po odpaření rozpouštědla z nich lze snadno vytvářet velmi tenké filmy, které propouštějí vzduch. Tenké fólie našly využití v potravinářském průmyslu. Polymery na bázi chitinu a chitosanu jsou dobře zpracovatelné extruzí. Produkci chitinu a chitosanu se zabývá více než 60 společností (polovina z nich v Asii).



Obr. 2.8 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce chitinu [7]

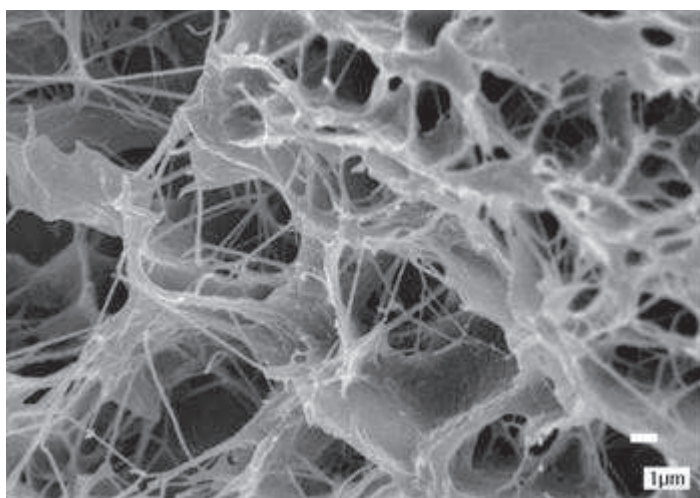
2.1.2 Proteiny

Proteiny jsou makromolekulární přírodní látky, které jsou tvořeny kombinacemi všech dvaceti známých aminokyselin, pospojované peptickou vazbou za vzniku polypeptických řetězců. Relativní molekulová hmotnost je 10^3 až 10^6 . Jejich biodegradace probíhá za působení enzymů, které štěpí proteiny na jednotlivé aminokyseliny.

Proteiny tvoří základ všech živých organismů a jsou konstruovány tak, aby v nich plnily celou řadu funkcí. Lze je rozdělit do několika různých skupin: stavební (kolagen, elastin, keratin), transportní a skladovací (hemoglobin, transferin), zajišťující pohyb (myosin, aktin) a další funkce (katalytické, regulační, řídící, ochranné a obranné).

Proteiny můžeme rozdělit podle jejich původu do dvou skupin. Živočišné (jsou kasein, keratin, kolagen, želatina) a rostlinné (z brambor, kukuřice, pšenice nebo sóji).

Kolagen (Obr. 2.9) a želatina patří k nejvýznamnějším živočišným proteinům. Kolagen, nerozpustný ve vodě, vykazuje relativně dobrou tuhost a tvoří 25 až 35 % proteinů v těle savců. Má dobrou odolnost vůči enzymům, vysokou mechanickou pevnost, neobsahuje toxické ani karcinogenní látky. Toto jsou vlastnosti, které se dají využít v biomedicínských aplikacích. Hydrolyzát kolagenu se používá pro výrobu biodegradovatelných filmů a obalů. [3], [4]

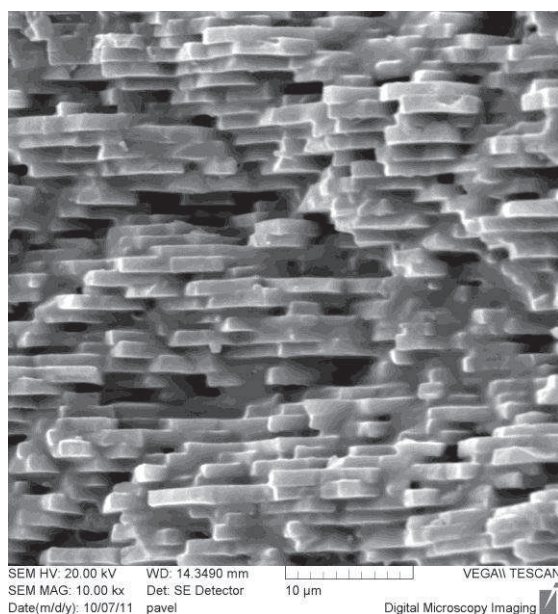


Obr. 2.9 Kolagen [9]

Želatina je získávána hydrolýzou z kolagenu. Vykazuje vysokou rozpustnost v horké vodě, ale má i další výhody, jako je resorbovatelnost přímo v organismu. Pro úpravu jejích fyzikálně chemických vlastností ji můžeme modifikovat. Želatina se v dnešní době nejvíce používá na zapouzdřování léků, ale i pro nejrůznější biomedicínské aplikace.

Dalším důležitým proteinem je kasein. Jedná se o termoplastický, ve vodě nerozpustný a proti mikrobiálnímu působení odolný polymer, který se získává extrakcí z mléčných proteinů či pšeničného glutenu. Vyrábí se z něj pevná vlákna odolná vůči tukům, která se mohou prát a barvit.

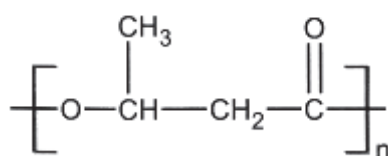
Proteiny se vyskytují také ve schránkách mořských živočichů. V nich slouží jako pojivo. Pojí k sobě uhličitanové destičky (Obr. 2.10), ze kterých jsou schránky vystavěny. Obsah proteinů je zde pouze několik procent, ale mají zásadní důležitost pro požadovanou houževnatost těchto kompozitů.



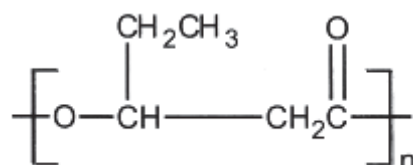
Obr. 2.10 Uhličitanové destičky [3]

2.1.3 Polyestery produkované mikroorganismy

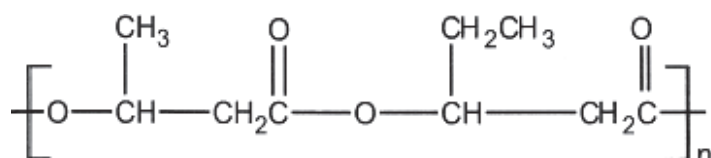
Polyestery jsou přírodní polymery produkované bakteriemi, které si touto formou uchovávají zásobní látky, nemají-li jiný zdroj obživy. Tyto zásoby vytvářejí, jestliže mají k dispozici nadbytek uhlíku a uchovávají je ve formě granulí v cytoplazmě. Zdroje pro tento nadbytečný uhlík mohou být sacharidy, tuky, živočišné oleje nebo organické kyseliny. Do kategorie polyesterů produkovaných mikroorganismy patří např. polyhydroxyalkanoáty (PHA), do kterých se řadí polyhydroxybutyrát (PHB) viz Obr. 2.11, polyhydroxyvalerát (PHV) viz Obr. 2.12, polyhydroxyhexanoát (PHH) a kopolymery polyhydroxybutyrát-valerát (PHBV) viz Obr. 2.13 a polyhydroxybutyrát-hexanoát (PHBH). [3]



Obr. 2.11 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce polyhydroxybutirátu (PHB) [3]



Obr. 2.12 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce polyhydroxyvalerátu (PHV) [3]



Obr. 2.13 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce polyhydroxybutirátu-valerátu (PHBV) [3]

Přírodní polyestery je možné vyrábět hned několika způsoby. Prvním je fermentační způsob v bio reaktorech. Tento způsob je však velice nákladný. Aby byl tento proces úspěšný, musí se totiž dodržet podmínky pro produkci, jako jsou teplota, stupeň pH, živiny apod. Dále je nutno získaný produkt z bakterií extrahovat a vyčistit. Všechny tyto věci značně navyšují cenu výroby. Další metodou je použití genového inženýrství. Bakteriální geny se touto metodou přenesou do transgenních rostlin (řepka olejná, brambory, sója), které pak samy produkují uhlíkatý substrát.

Nejvíce zajímavý a používaný je polyhydroxybutyrát. Tento polyester se svými vlastnostmi velice podobá polypropylenu. Až na to, že se jedná o biodegradabilní polymer. Polyhydroxybutyrát má teplotu tání 180°C , teplotu skelného přechodu 5°C a molární hmotnost až $1,3 \cdot 10^7$ g/mol. Je to materiál tuhý, odolný vůči UV záření i vůči oxidaci, je nerozpustný ve vodě a částečně odolný vůči hydrolýze. Problém nastává kolem teploty tání, jež je také bodem rozkladu tohoto polymeru. Tento problém se dá snadno vyřešit kopolymerizací s jiným polymerem. Přírodní polyestery našly své uplatnění v medicíně při výrobě kontrolovatelně uvolňovaných léčiv a při výrobě chirurgických nití. [3] [4]

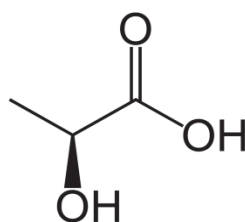
2.2 Speciální biopolymery

Jedná se o řadu polymerů, které se vyskytují v přírodě, ale ne jako polymerní látky, ale pouze ve formě monomerů. Tyto monomery je však možné syntetizovat do formy polymeru při zachování nejdůležitější vlastnosti monomeru a tou je biodegradovatelnost. Někdy jsou označovány jako „syntetické biopolymery“. Nejběžnějšími případy polymeryzovaných biomolekul jsou: PLA (polylaktidová kyselina), PGA (kyselina polyglykolová) a triglyceroly (triglyceridy). [3]

2.2.1 Kyselina polymléčná (PLA - polylactid acid)

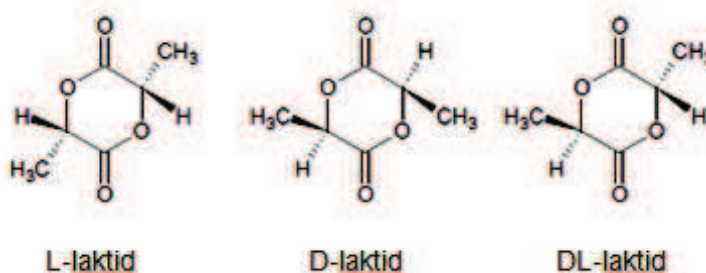
Polyaktidová (polymléčná) kyselina je alifatický polymer vyráběný z kyseliny mléčné. Chemický vzorec kyseliny mléčné je $C_3H_6O_3$. Při použití vhodného procesu výroby jsme schopni vyrobit jak vysokomolekulární polymer pro medicínské aplikace, tak polymer s molární hmotností 100000g/mol, který má srovnatelné vlastnosti s polymery pro běžné aplikace.

PLA je vyráběna z kyseliny mléčné (Obr. 2.14). Ta může být získána z přírodních zdrojů, nebo z ropných produktů. Z přírodních zdrojů se získává za pomoci enzymů nebo hydrolýzy cukrů například ze škrobů. Kvašením těchto jednoduchých sacharidů bakteriemi mléčného kvašení za anaerobních podmínek je konečně získána kyselina mléčná. Ideální podmínky pro kvašení jsou pH 5,4 až 6,4 a teplota mezi 38 a 42°C. [3], [5]



Obr. 2.14 Kyselina mléčná [4]

Kvašení může probíhat dvěma způsoby. Kontinuálně anebo dávkově v kvasných nádobách. K separaci kyseliny mléčné ze získaného kvasu je použita metoda destilace. Před samotnou polymerizací je kyselina mléčná ještě čištěna. Kyselinu mléčnou můžeme získat v několika formách. Pravotočivé formě (D), levotočivé formě (L) nebo ve variantě, kde poměr L:D je 50:50 (DL). Poměr těchto forem nám pak určuje konečné vlastnosti samotného polymeru. [5]



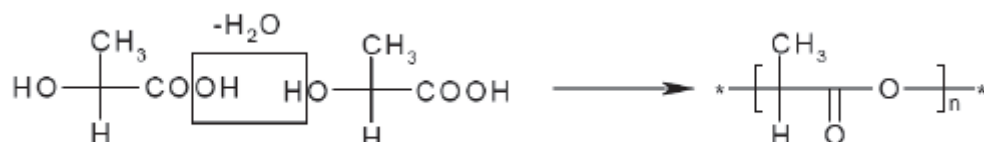
Obr. 2.15 Stereoisomery laktidů [10]

Jak je patrné z obrázku, isomery se liší prostorovým uspořádáním metylové skupiny. Nahodilé uspořádání metylové skupiny v polymeru se projeví poklesem krystalinity. Toto je patrné z hodnot získaných zkouškami mechanických vlastností polymeru. Při stejné hustotě obou polymerů (L-PLA a DL-PLA), která byla určena na 1,24 g/cm³ vykazuje L-PLA více jak 2,5 krát vyšší modul pružnosti než DL-PLA. Zato DL-PLA vykazuje až 2 krát větší mez pevnosti v tahu než L-PLA. Díky poklesu krystalinity vykazuje polymer DL-PLA charakter amorfního polymeru, zatím co L-PLA má vlastnosti semikrystalického polymeru. [3] [5] [12].

Z kyseliny mléčné je možné polymer (vysokomolekulární látku získanou polymerací) získat jednou ze dvou metod:

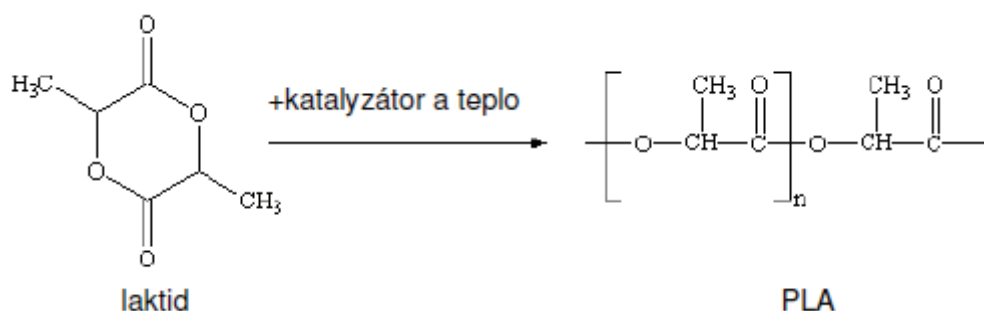
- Přímá metoda
- Nepřímá metoda

Při použití metody přímé se jedná o metodu výroby polymeru známou jako polykondenzace. Tato reakce probíhá reakcí hydroxilové skupiny jednoho monomeru s karboxylovou skupinou monomeru druhého. Pro průběh takovéto reakce jsou vyžadovány vysoké teploty, dlouhé reakční časy a stálý odvod vedlejšího produktu - kondenzátu (vody). Tento způsob výroby čistého PLA je značně nákladný vzhledem k užitým chemikáliím, vysokým teplotám nutných pro reakci a dlouhým časům výroby. [13]



Obr. 2.16 Mechanismus výroby PLA polykondenzací[4]

Nepřímá metoda výroby je zvláštním způsobem metody zvané polyadice. Je též nazývaná „ring-opening“ polymerace. Polyreakce probíhá přes dimér kyseliny mléčné zvaný laktid. Reakce probíhá za teplot mezi 140 a 180°C, nevznikají žádné vedlejší produkty a vzniká polymerní látka s molární hmotností větší než 100000g/mol. Pro nastartování tohoto typu reakce je nutné použití katalyzátoru. Většinou se jedná o organokovový katalyzátor na bázi zinku. [3]

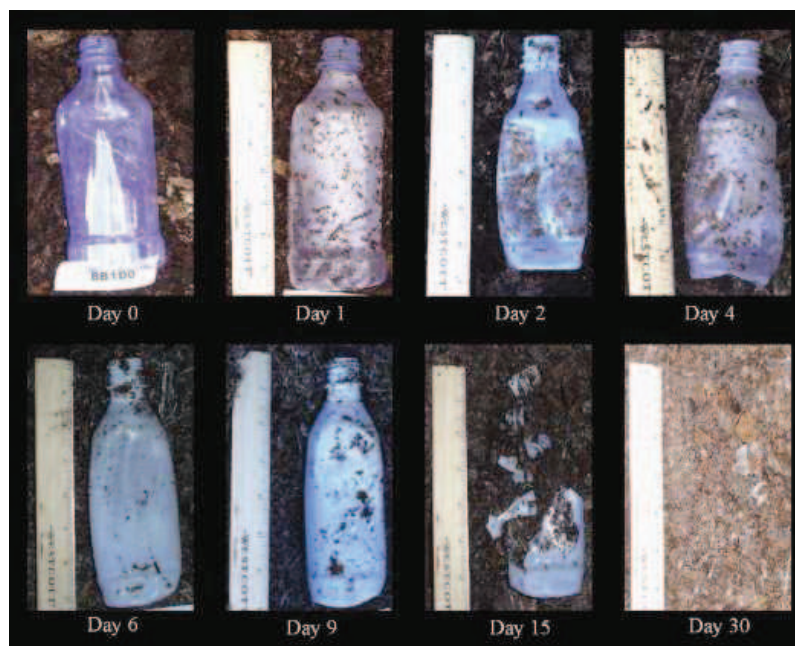


Obr. 2.17 Syntéza PLA z laktidu [4]

Polymer je nutné dále modifikovat, pokud chceme dosáhnout větší teplotní stability. U PLA je možné dosáhnout jak semikrystalické struktury, tak i struktury amorfní. Tento stav je silně závislý na rychlosti chlazení polymeru. Teplota krystalizace u PLA je mezi 80 a 100°C. Polymer je tuhý a křehký, ale přidáním plastifikačních činidel lze dosáhnout zvýšení houževnatosti a tažnosti. Mez pevnosti v tahu se pohybuje kolem 60MPa a tažnost kolem 8 %. Modifikováním polymeru můžeme dosáhnout hodnot pro tažnost až 300 % a snížení meze pevnosti v tahu na 40 MPa. [3], [4], [5]

PLA je plně biodegradovatelný polymer. Jeho biodegradace probíhá hydrolýzou esterových vazeb kyseliny mléčné. Ta je přeměňována

mikroorganismy na vodu a oxid uhličitý. Biodegradace probíhá za normálních okolních teplot velice pomalu. Navýšíme-li však teplotu nad teplotu skelného přechodu plastu (pro PLA je teplota skelného přechodu kolem 50°C), zvýšíme tak i rychlost degradace polymeru. Jako příklad lze uvést kompostování za teplot mezi 60 a 70°C, kde dochází k rozložení na oxid uhličitý, vodu a biomasu během jednoho až dvou týdnů. Zbytek biomasy je pak rozložen do jednoho měsíce. [3], [4], [5].



Obr. 2.18 Biodegradace láhve vyrobené z PLA v kompostu[7]

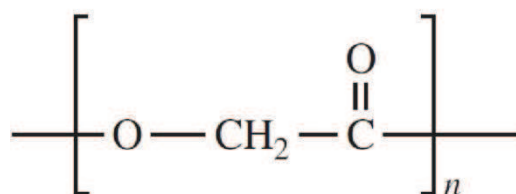
PLA se dá zpracovávat konvečními metodami pro zpracování plastů jako jsou vstřikování, vytlačování, lisování a vyfukování. Je však nutné nepřekračovat při jeho zpracování teplotu 200 °C, jinak by došlo k teplotní degradaci polymeru.

Vlastnosti PLA jsou srovnatelné s polymery pro běžné použití. Bohužel jeho cena je stále vyšší ve srovnání s cenou syntetických polymerů (PLA minimálně 2€/kg). Komerční výroba kyseliny mléčné se v dnešní době pohybuje kolem 100000 tun za rok. Tento polymer nachází uplatnění v mnoha různých odvětvích. V zemědělství se z něj vyrábějí kompostovatelné pytle a fólie. Díky svému lesku a průhlednosti je široce využíván v

potravinářském průmyslu, kde se z něj vyrábějí obaly. Další využití našel při výrobě talířů, příborů či kelímků na jedno použití. Materiály na bázi PLA a jejích kopolymerů jsou využívány v medicínských aplikacích (zapouzdřování léčiv, pro výrobu speciálních kostních implantátů či šroubů). Tyto náhrady umožňují soudržnost při hojení a přitom jsou postupně vstřebávány organismem. Doba jejich degradace je závislá na jejich velikosti, ale průměrně se pohybuje kolem 2 let. PLA se používá i při výrobě kompozitních materiálů při použití přírodních vláken. [3], [4].

2.2.2 Kyselina polyglykolová - PGA

Polyglykolová kyselina (Obr. 2.19) je termoplastický, lineární alifatický polyester, který se vyrábí z kyseliny glykolové. Kyselina glykolová se získává fermentací z cukrové třtiny. PGA se vyrábí polymerizací kyseliny glykolové. Má stupeň krystalinity mezi 45 až 75 % a hustotu 1,5-1,7 kg/m³. Teplota skelného přechodu je přibližně 36°C a teplota tání se nachází kolem 226°C. Odolává organickým rozpouštědlům, ale podléhá hydrolýze. Má výborné mechanické vlastnosti. Zvláště pevnost a modul pružnosti. Rychlost degradace je závislá na prostředí, stupni krystalinity, stupni pH apod. Biodegradace u PGA probíhá mnohem rychleji, než u PLA. [3], [5].



Obr. 2.19 Schematické znázornění konstituční jednotky makromolekulárního řetězce PGA [11]

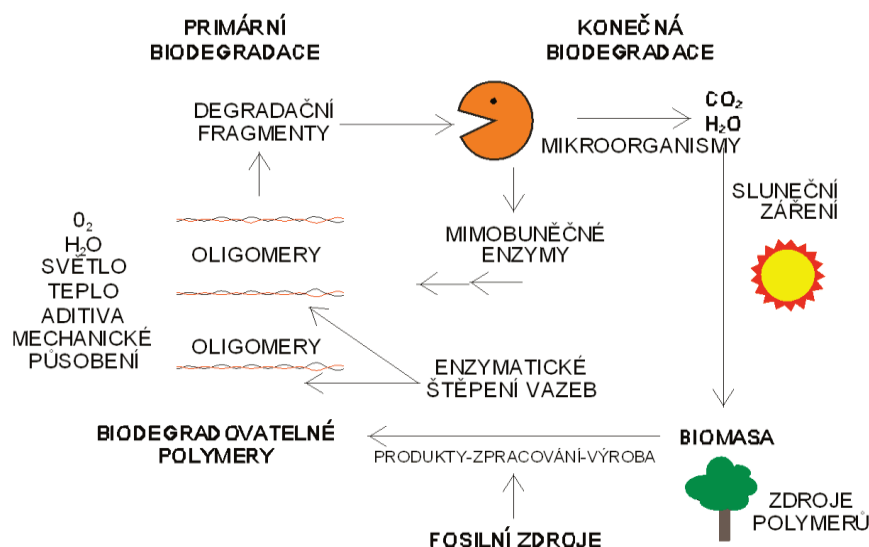
2.2.3 Triglyceroly (triglyceridy)

Nenasycené mastné kyseliny tvoří živočišné a rostlinné tuky. Jedná se o rozsáhlou skupinu biomolekul, která je zde jako možný zdroj pro výrobu biodegradovatelných polymerů. Některé z těchto produktů už jsou využívány

v nátěrových hmotách a kosmetice. Rostlinné oleje představují asi 80 % celosvětové produkce tuků. Tyto oleje, které jsou vyráběny z podzemnice, slunečnice, oliv, mandlí atd., se postupně stávají surovinou pro výrobu pryskyřic. Tyto pryskyřice se dále používají pro výrobu kompozitních materiálů s plnivý tvořenými přírodními vlákny. Takovéto kompozitní materiály mají velmi dobré mechanické vlastnosti, které se dají aplikovat například v automobilovém průmyslu. [3]

3 Biodegradace

Biodegradace je chemická degradace, při kterém dochází k rozkladu organické hmoty působením biologických organismů. Biodegradační proces se sestává ze dvou základních kroků. Prvním je depolymerizace či štěpení polymerního řetězce na kratší polymerní segmenty (oligomery) a druhým je mineralizace. Umístíme-li biodegradovatelné polymery do bioaktivního prostředí (do kompostu), působením mikroorganismů dojde k rozkladu na oxid uhličitý, vodu, případně organické zbytky (biomasu). Přeměna biomasy na plyny (oxid uhličitý, metan, sloučeniny dusíku), vodu, minerály a zbytkovou biomasu se nazývá mineralizace. Tento proces je dokončen, je-li všechen uhlík přeměněn na oxid uhličitý. Celková mineralizace znamená, že všechny vzniklé chemické prvky se začlení zpět do přírodního cyklu (Obr. 3.1). [3], [4]



Obr. 3.1 Cyklus biodegradace [3]

Mikroorganismy podílející se na biodegradačním procesu jsou bakterie, houby, plísně, řasy apod. Tyto mikroorganismy obsahují molekuly bílkovin (enzymy), které způsobují většinu degradačních procesů a urychlují chemické rozkladné reakce. Jsou to vysoce efektivní katalyzátory nezbytné pro živé organismy. Býložravci využívají tyto enzymy k rozložení rostlinné potravy při trávení. Tyto mikroorganismy vyžadují speciální podmínky pro vznik i pro jejich samotnou existenci. Jedná se o kombinaci prostředí, pH, živin, teploty, přítomnosti či nepřítomnosti kyslíku, přítomnost toxických látek, apod. Nejsou-li všechny tyto podmínky dodrženy, mikroorganismy odumírají a biodegradační proces se zpomaluje a může dojít i k jeho úplnému zastavení. [3], [4], [5]

Biodegradace může probíhat za přítomnosti kyslíku (aerobní degradace) a při absenci kyslíku (anaerobní degradace).

3.1 Aerobní biodegradace

Aerobní degradace probíhá při dostatečném množství kyslíku. Polymer se za působení mikroorganismů a organických látek rozkládá na vodu, oxid uhličitý, minerální soli a humus. Jasným představitelem aerobní degradace je kompostování. Kompost musí mít podmínky pro vznik mikroorganismů. Nejdůležitější je vlhkost a teplota. Dle velikosti a způsobu kompostování rozdělujeme komposty na tři základní typy:

- domácí kompostování
- komunitní kompostování
- průmyslové kompostování

Obr. 3.23) kompostování jsou jednoduché. Liší se pouze velikostí kompostu a počtem přispěvatelů. Provzdušnění zde probíhá přírodními fyzikálními pochody. V těchto kompostech je možné kompostovat jen některé z biodegradovatelných polymerů a pouze v omezeném množství. [3], [4].



Obr. 3.2 Domácí kompost [14]



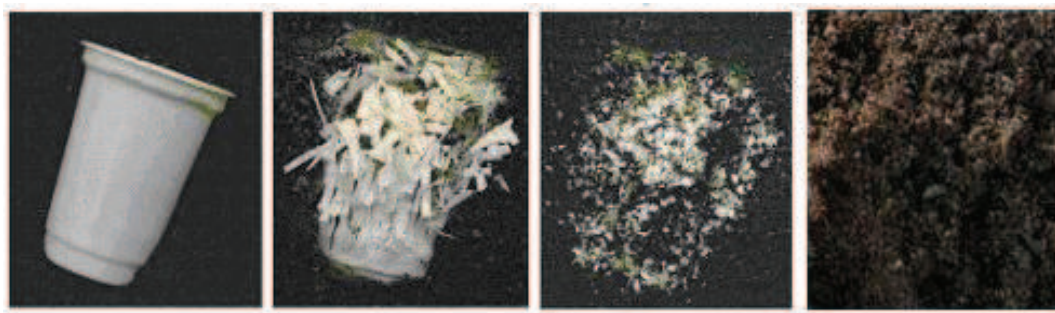
Obr. 3.3 Komunitní kompost [15]

Průmyslové kompostování je řízený proces (Obr. 3.4). Jsou zde hlídány a udržovány co nejideálnější podmínky pro průběh kompostování. Teplota je udržována kolem 60°C , provzdušnění je zde prováděno mechanicky a jsou sledovány i další faktory, jako je pH a obsah dusíku. Tímto způsobem je možné kompostovat většinu biodegradabilních polymerů. [4], [5].



Obr. 3.4 Průmyslové kompostování

Kompostování je jedním z hlavních způsobů likvidace biodegradabilních polymerů (Obr. 3.5). V případě domácího a komunitního kompostování se jedná o velmi levný způsob.



Obr. 3.5 Degradace kelímku v kompostu [6]

3.2 Anaerobní biodegradace

K anaerobní degradaci dochází v případě, že je zamezen přístup kyslíku. Tento případ může nastat například na skládce, kde dojde vlivem tíhy horních vrstev k zamezení přístupu kyslíku do vrstev spodních. V tomto případě se biodegradace účastní organismy, které pro své biologické pochody nevyžadují vzdušný kyslík. Energii potřebnou pro život jsou schopny získat z molekuly vody. Při anaerobní degradaci jako vedlejší produkt vzniká metan.

Příkladem pro anaerobní degradaci je právě skládkování. Během skládkování se rozložitelný materiál rozkládá na bioplyn (metan, oxid uhličitý) a minerální soli. Poměr zastoupení bioplynů je: oxid uhličitý 20-50 % a metan 50-80 %. Tento vzniklý metan, pokud je skládka na to vybavena, se dá skladovat a využít jako další zdroj energie. Anaerobní degradací nikdy nedojde k úplnému rozložení. Zbytkové prvky (biomasa) je pak nutné dále rozložit aerobním degradačním procesem [3], [4].

Schopnost anaerobní degradace se měří testem, ve kterém se sleduje množství vyloučeného metanu po dobu 100 dnů.

4 Přírodní vlákna

Přírodní vlákna jsou vlákna získávaná z přírodních zdrojů. Zdroji pro tato vlákna jsou rostliny a živočichové. Vlákna na konci procesu separace vláken mají nezměněnou chemickou strukturu. Struktura přírodních vláken se zakládá na monomerech tvořících molekulové řetězce s orientací kolem podélné osy. Řetězce jsou sestaveny do tzv. fibril, což jsou velmi jemná vlákenka, viditelná jen pod elektronovým mikroskopem. Spojením fibril lepkavou hmotou (např. pektiny nebo ligniny) pak vzniká vlákno. Takováto vlákna mají mnoho výhod oproti synteticky získávaným vláknům používaným v dnešní době. Výhody jsou: nízká cena, nízká hmotnost, biologická odbouratelnost, netoxičnost, spalitelnost a pocházejí z obnovitelných zdrojů. Tyto kladné vlastnosti se pak odráží i v samotném kompozitu. Použitím takovýchto vláken ve spojení s biodegradabilní matricí získáme 100% biodegradovatelný kompozitní materiál [6], [7].

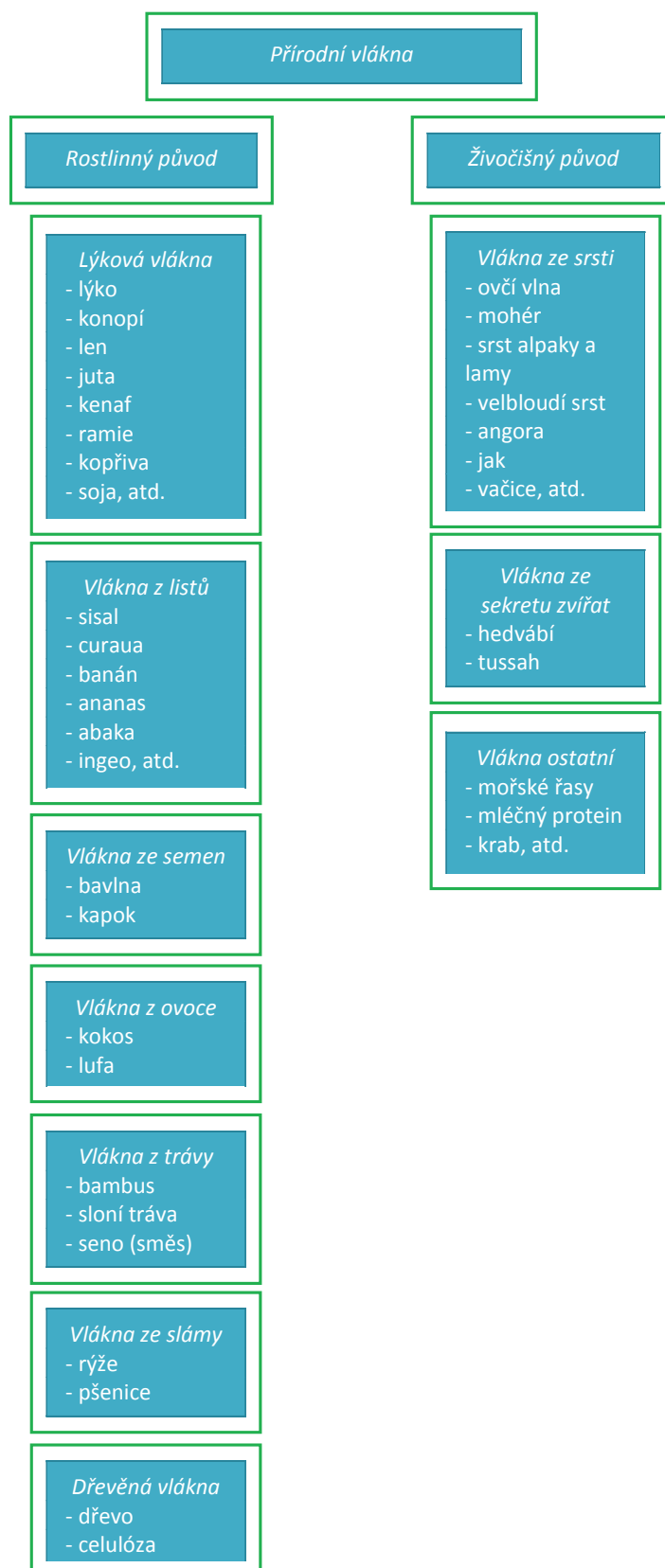
Přírodní vlákna lze rozdělit do skupin podle původu (Obr. 4.1):

- rostlinný původ
- živočišný původ

Vlákna rostlinného původu dále dělíme podle toho, z jaké části rostliny jsou vlákna získávána. Z lýka (lýko, konopí, len, juta, ramie atd.), z listů (sisal, banán, ananas apod.), ze semen (bavlna, kapok). Dále se pak může jednat o vlákna z ovoce (kokos), vlákna z trávy (bambus, sloní tráva), ze slámy (rýže, pšenice) či vlákna ze dřeva (dřevo, celulóza).

Vlákna živočišného původu lze rozdělit na vlákna ze srsti (ovčí vlna, mohér, srst lamy, velblouda, jaka apod.), vlákna získávaná ze sekretu (hedvábí, tussah) a na ostatní (mořské řasy, mléčný protein, krab aj.)

Protože se v praktické části diplomové práce zabýváme biodegradací materiálu PLA s přírodními vláknennými plnivý, jsou zde uvedeny podrobnější informace o vláknech, která byla v praktické části použita.



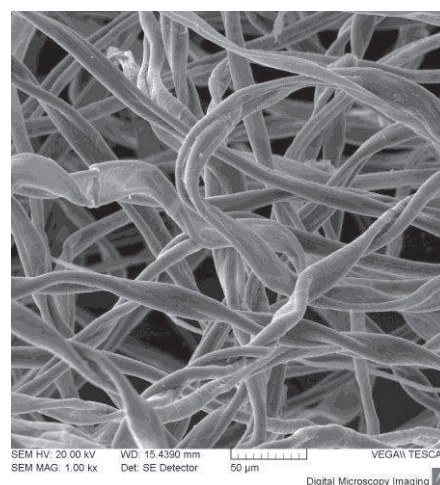
Obr. 4.1 Rozdělení přírodních vláken

4.1 Bavlna

Bavlna (Obr. 4.2) je nejdůležitější ze všech plodin pěstovaných pro výrobu textilního vlákna. Vlákná se získávají z plodu keře bavlníku. Bavlna má dobrou pevnost v tahu ($245\text{--}373\text{ mN/tex}$) a v oděru, která se za mokra dokonce asi o 20 % zvyšuje. Cena vláken je od 1,5 do 2,5 €/kg. Bavlněné vlákno (Obr. 4.3) je měkké, saje vlhkost, pružné a vykazuje vyšší pevnost za mokra, než za sucha. Degraduje vlivem slunečního záření a působením plísní [17].



Obr. 4.2 Bavlník [18]



Obr. 4.3 Mikroskopické snímky vláken bavlny (SEM)

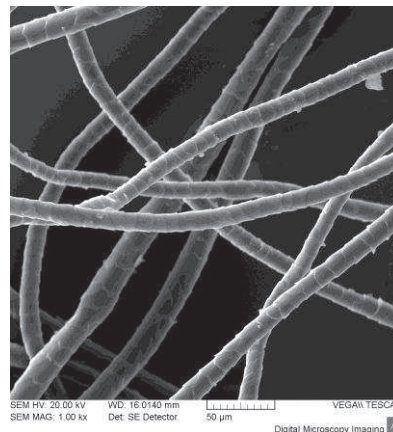
4.2 Ovčí vlna

Ovčí vlna (Obr. 4.5) se získává ze srsti ovce domácí (Obr. 4.4). Vlna se stříhá jednou nebo dvakrát do roka. Ostříhaná vlna se ukládá jako celistvé rouno dle kvality, ale i dle průměru. Surová vlna obsahuje v průměru jen méně než polovinu váhového množství vláken, 10–45 % je tuk a pot, 5–20 % jsou nečistoty. Mimo toho mohou vlákna pojmout až 20 % vlhkosti. Tuk a pot se odstraňuje praním a rostlinné příměsi se karbonizují. Pevnost vláken v tahu je 90 až 180 mN/tex, tažnost 25 až 35 %, modul pružnosti 0,34 N/tex, navlhavost 15 až 18 %. Čisté vlákno sestává z keratinu, pigmentu a chemicky vázané vlhkosti. Z chemických prvků je 50 % zastoupen uhlík, 40 % kyslík a dusík. Povrch vlákna je šupinovitý. Zvláštní struktura řetězcové

molekuly dává vláknu vynikající pružnost a ohebnost, ale tím je také méně pevná než jiná vlákna a za mokra ztrácí dalších 10–20 % pevnosti. Cena vláken se pohybuje kolem 0,8 €/kg [19].



Obr. 4.4 Ovce



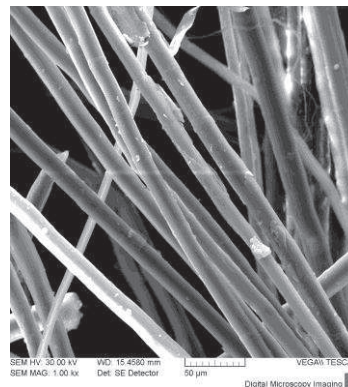
Obr. 4.5 Mikroskopické snímky vláken vlny (SEM)

4.3 Len

Lněné vlákno (Obr. 4.7) se získává ze stonku lnu setého (Obr. 4.7Obr. 4.6). V surovém lnu tvoří jednotlivá 20 – 50 mm dlouhá vlákna. Elementární vlákno je v průměru o něco delší a o 5 – 8 cN/dtex pevnější než například bavlna. Pevnost za mokra se zvyšuje až o 20 %. Vlákna mají malou pružnost a dobrou vodivost tepla. Vlákno je velmi pevné za mokra i za sucha. Vyznačuje se nízkou tažností, dobře saje vlhkost, snáší vysoké teploty, je hladké, tvarově nestálé [20], [21].



Obr. 4.6 Len [22]



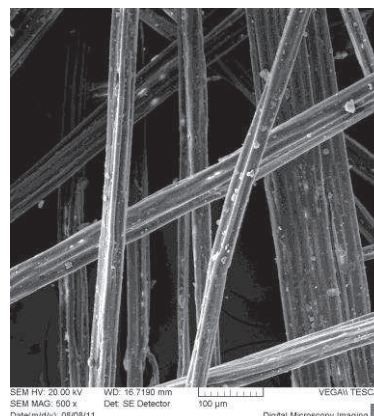
Obr. 4.7 Mikroskopické snímky vláken lnu (SEM)

4.4 Juta

Jutové vlákno (Obr. 4.9), zkráceně juta, se získává z různých druhů jutovníku (Obr. 4.8), který roste jen ve vlhkých tropických podmínkách. Roční světová produkce obnášela v roce 2007 asi 3,2 miliony tun. Technické vlákno je 150-400 cm dlouhé, elementární části mají délku 1-5 mm, průměr asi 18 μm a relativní pevnost 83-196 mN/tex (asi polovina pevnosti bavlny). Navlhavost dosahuje až 34 %, juta výborně odolává mikroorganizmům a velmi snadno se barví. Má malou pevnost (vlivem tepla a světla se snižuje), je málo pružná, velmi hrubá. Ve vlhkém prostředí rychle stárne až k úplnému rozkladu. Odolává plísni více než len a bavlna. K nevýhodám patří, že výrobky z juty značně práší (uvolňování elementárních vláken) a nepříjemně zapáchají. Juta je nejlevnější surovina pro textilní průmysl. Např. v roce 2008 se prodával 1 kg surových vláken za 0,30 € [23].



Obr. 4.8 Jutovník [24]



Obr. 4.9 Mikroskopické snímky vláken juty (SEM)

4.5 Buničina

Buničina (Obr. 4.11) je základní surovinou papírenského průmyslu. Buničina se vyrábí jak z jednoletých, tak i z víceletých rostlin (Obr. 4.10). Buničina obsahuje zhruba 85 % celulózy, 14 % hemicelulózy a 1 % ligninových podílů. Její vlastnosti se liší podle způsobu výroby, založené vždy na chemickém rozrušení dřevní hmoty ve vodném prostředí účinkem

chemických činidel. Jedná se o chemický proces, při kterém je hlavní snahou nepoškodit molekuly celulózy v rostlinném vlákne (obvykle tvořeném buněčnou stěnou) a naopak rozrušit látky, které způsobují pevnost rostliny (ve dřevě jde o lignin). Základními chemickými procesy jsou proces kyselý a zásaditý.

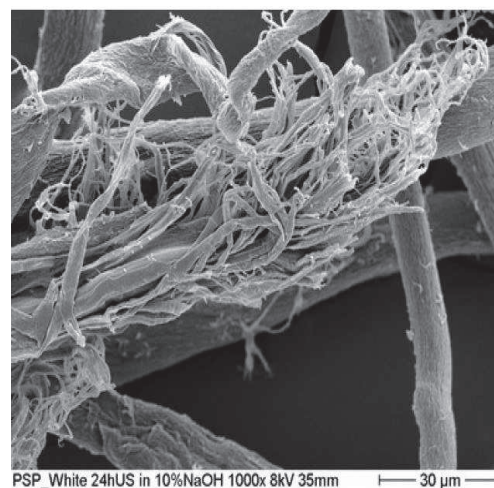
Kyselý (sulfitový) proces: základem je oxid siřičitý spolu s oxidem vápenatým či oxidem hořečnatým. Proces probíhá při pH 1-2 a až za teploty 140 °C. Vyrobená buničina má poměrně vysokou bělost, ale o něco nižší pevnost (ve srovnání se sulfátovou buničinou). Při procesu dochází ke kyselé hydrolyze celulózy i hemicelulóz, čímž vznikne množství jednoduchých cukrů.

Zásaditý (sulfátový) proces: jako základní chemikálie se používají sulfid sodný a hydroxid sodný. Varné pH se může blížit až hodnotě 13 a dosahuje se teplot až ke 170 °C. Vzniklá buničina vyniká výbornými pevnostními vlastnostmi.

V současné době se cena pohybuje kolem 0,45 €/kg dle nakupovaného objemu [25].



Obr. 4.10 Smrk [26]



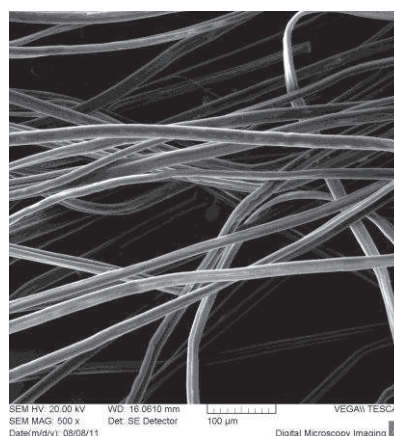
Obr. 4.11 Mikroskopické snímky vláken buničiny (SEM)

4.6 Sója

Sója (Obr. 4.12) je dvouděložná samosprašná rostlina pěstovaná komerčně ze semene. Sója může za vhodných podmínek dorůst až 1,5 m, běžné porosty dorůstají do výšky cca 1 m. Výnosy jsou závislé zejména na dostatku vody, po té na hnojení a řádkování. S umělým zavlažováním dosahují moderní kultivary sóji výnosů 2,5 až 3,5 t/ha, zatímco výnosy bez zavlažování se pohybují mezi 1,5 až 2,5 t/ha. Má podobné vlastnosti jako hedvábí. Cena vláken (Obr. 4.13) se pohybuje kolem 0,4 €/kg [27].



Obr. 4.12 Sója [28]



Obr. 4.13 Mikroskopické snímky vláken sóji (SEM)

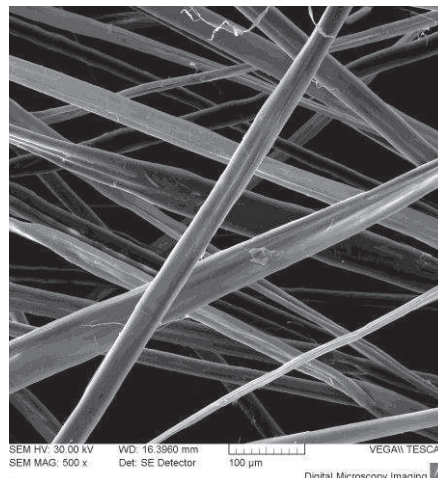
4.7 Ramie

Ramie (Obr. 4.14) je tropická rostlina listy podobná kopřivě. Rostlina dosahuje až 5 metrů výšky, stonek má tloušťku asi 2 cm, pěstuje se pro lýkové vlákno. Ze 100 kg nařezaných stonků dospělých rostlin se získá asi 1 kg vláken. Hektarový výnos obnáší při 3 sklizních za rok 3 tuny. Oddělování vláken od stonku se provádí chemickými prostředky (rosení jako u jiných lýkových vláken není možné, protože se zde pektiny nedají odbourávat bakteriemi). Svazek technických vláken je až 4 metry dlouhý. Elementární vlákna (Obr. 4.15) s jemností 15-50 μm dosahují délky 50-250 mm, až 90 cN/tex pevnosti. Mohou pojmout až 20 % vlhkosti, jsou jasně bílá, mají

hedvábný lesk, poněkud tvrdší omak než bavlna a nechají se snadno barvit. Cena vláken se pohybuje kolem 1,7 €/kg [21],[29].



Obr. 4.14 Ramie [30]



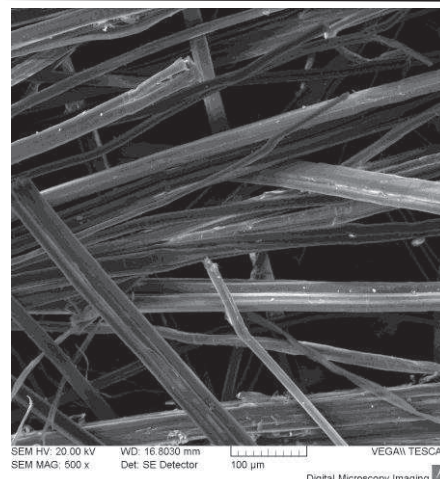
Obr. 4.15 Mikroskopické snímky vláken ramie (SEM)

4.8 Konopí

Konopná vlákna (Obr. 4.17) se získávají ze stonku konopí setého (Obr. 4.16.) Pevnost vlákna, která za sucha dosahuje až 690 mN/tex, je v průměru vyšší než u lnu a zvyšuje se za mokra až o 20 %. Konopí má ze všech přírodních vláken nejlepší odolnost proti povětrnostním vlivům. Rostlina může dosáhnout až 3,5 m délky. Výnos surové slámy se pohybuje mezi 5 a 11 t/ha, výrobní náklady na tunu konopné slámy se kalkulují, např. v Německu, na cca. 250 €. Konopné příze se vyrábí klasickým způsobem nebo z kotonizovaného konopí. Ze slámy se dá získat průměrně 28 % vláken pro textilní a technické účely a 55 % pazdeří na stavební materiál, slámu pro stáje, aj. [31].



Obr. 4.16 Technické konopí [32]



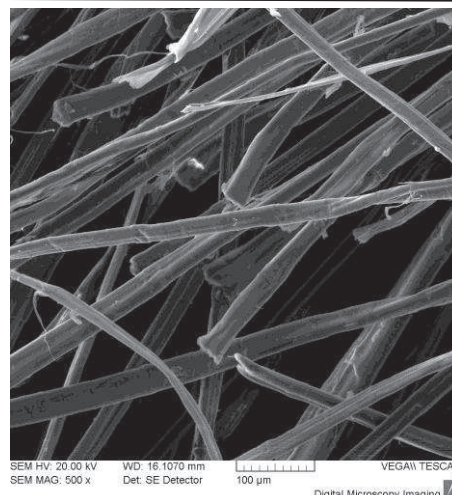
Obr. 4.17 Mikroskopické snímky vláken konopí (SEM)

4.9 Bambus

Bambusové vlákno (Obr. 4.19) má podobné vlastnosti jako vlákno ramie (kopřiva). Získává se z bambusu (Obr. 4.18), stálezelených dřevnatých trav z čeledi lipnicovitých. Užité vlastnosti jsou podobné jako u ramie. Bambusová vlákna mohou nasávat až čtyřikrát více vlhkosti než bavlna, dobře odolávají bakteriím a vynikají schopností neutralizovat zápach. Ve Švýcarsku byla vyvinuta technologie extrahování textilních vláken ze stonků bambusu s pomocí enzymů. Získaná vlákna byla velmi nestejněměrná, s povrchem podobným lnu, s průměrnou jemností 5,8 dtex v délkách 45 a 65 mm. Cenově jsou velmi levné, stojí cca 0,05 €/kg [33].



Obr. 4.18 Bambus [34]



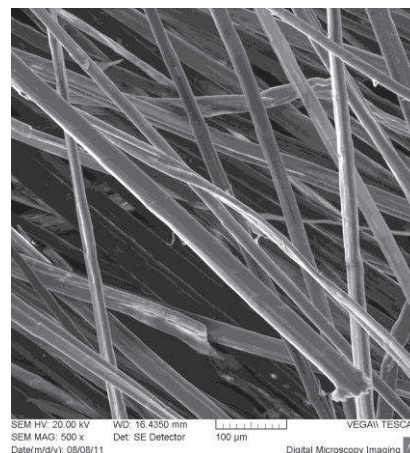
Obr. 4.19 Mikroskopické snímky vláken bambusu (SEM)

4.10 Banánovník

Vlákná z banánovníku (Obr. 4.21) textilního se také nazývají abaka nebo také manilské konopí (Obr. 4.20). Rostlina má kolem 20 listů, z jejichž žilek se získávají až dva metry dlouhá vlákna. Ze 100 kg listů se získá průměrně 13 kg vláken. Vlákno sestává ze 77 % z celulózy a 9 % ligninu (zbytek je voda). Vlákna z vnějších listů jsou hrubší a tmavší, vnitřní část je jemnější. Vyznačují se značnou odolností proti účinkům mořské vody a pevnost je až do 70 cN/tex (asi jako polyester). Cena vláken je kolem 0,3 €/kg [35].



Obr. 4.20 Banánovník [36]



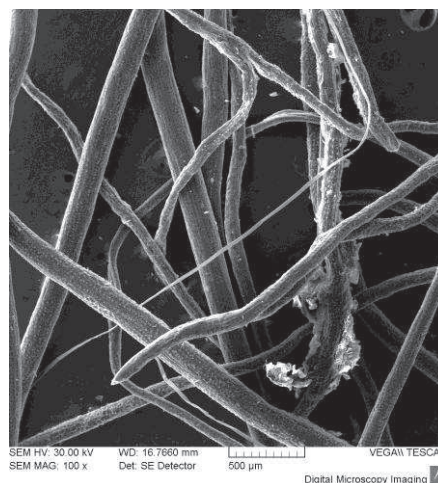
Obr. 4.21 Mikroskopické snímky vláken banánovníku (SEM)

4.11 Kokos

Kokosové vlákno (Obr. 4.23) pochází z kůry plodů (Obr. 4.22) kokosové palmy. Kvalitní, pružná vlákna se získávají z nedozrálých ořechů. Kůra plodů se několik měsíců máčí v mořské vodě, aby se svazky vláken uvolnily od pektinového obalu, a pak se rozvolňují na jednotlivá vlákna k dalšímu použití. Z jednoho ořechu (o průměrné váze 300 g) se získává cca 80 g vláken. Tloušťka vláken kolísá mezi 50 a 300 mm (průměr 40 tex), délka vláken bývá 10-30 cm. Pevnost 10 g/tex, hustota 1,25 g/cm³, tažnost 15-25 %, cena vláken 0,20 €/kg. Vlákno má vysokou pevnost v oděru, je pružné a odolné proti hnilobě a dobře izoluje proti hluku. [37].



Obr. 4.22 Kokos [38]



Obr. 4.23 Mikroskopické snímky vláken kokosu (SEM)

5 Praktická část

Cílem diplomové práce hodnocení biodegradability PLA kompozitů s přírodními vláknennými plnivý. Porovnání stupně degradace v závislosti na použitém plnivu (v tomto případě na použitém druhu vláken) a aplikovaném biodegradabilním prostředí. Praktická část obsahuje všechny kroky pro dosažení tohoto cíle. Od matrice, přípravu vláken, přípravu granulátu, výroby zkušebních těles, po aplikaci rozdílných metod a postupů biodegradability u vyrobených zkušebních vzorků. Vizuální, mikroskopické a za pomoci tvrdoměru zhodnocení stupně degradace u jednotlivých vzorků, v závislosti na použité metodě pro degradaci vzorků.

5.1 Matrice

Jako materiál matrice pro naše účely byl zvolen biodegradovatelný polymer PLA (polylactid acid - kyselina polymléčná) viz Tab 1. Polymer byl ve formě granulátu od výrobce NatureWorks LLC pod označením Ingeo Biopolymer 3052D. Jedná se o variantu biopolymeru PLA určenou a modifikovanou pro zpracování technologií vstřikování. V tabulce 1, získané z materiálového listu, lze najít fyzikální a mechanické vlastnosti biopolymeru 3052D (PLA) a v tabulce 2 je uveden profil procesních teplot a podmínek pro vstřikování.

Tab 1. Materiálové vlastnosti PLA

Materiálové vlastnosti		
Fyzikální vlastnosti	Hodnota	ASTM Metoda
Hustota (g/cm ³)	1,24	D792
MFR, g/10 min (210°C, 2,16kg)	14	D1238
Relativní viskozita	3,3	
Teplota tání (°C)	145-160	D3418
Teplota skelného přechodu (°C)	55-60	D3418
Čiřost	Transparentní	
Mechanické vlastnosti		
Napětí na mezi kluzu (MPa)	62	D638
Tažnost (%)	3,5	D638
Vrubová houřevnatost podle Izoda (J/m)	16	D256
Pevnost v ohybu (Mpa)	108	D790
Ohybový modul (Mpa)	3600	D790
Teplota tepelné deformace (°C)	55	E2092

5.2 Vlákna

Pro účely této diplomové práce bylo vybráno 11 druhů vláknenných plniv. Ve všech případech se jednalo o vlákna přírodního původu. V deseti z nich se pak jednalo o vlákna rostlinného původu a v jednom případě o vlákna zvířecího původu. Vlastnosti jednotlivých typů vláken jsou popsány v teoretické části rozšířené o snímky jednotlivých vláken pořízených metodou SEM (skenovací elektronové mikroskopie). Jedná se o vlákna bambusu, banánovníku, bavlny, buničiny, juty, kokosu, konopí, lnu, ovčí vlny, ramie, sóji a ovčí vlny. Vlákna byla dodána ve formě přírodních nezpracovaných surových nekrácených vláken.

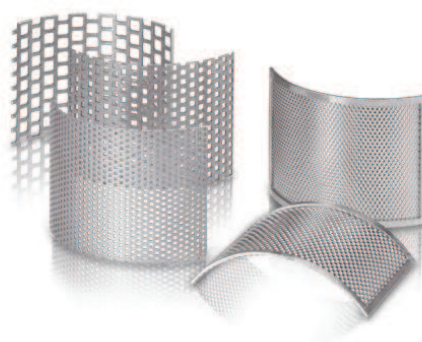
5.3 Příprava vláken

5.3.1 Mletí

Nejprve bylo nutné jednotlivá vlákna zkrátit na potřebnou délku. Optimální délka vláken se pohybuje v rozmezí 0,2 mm - 3 mm. K tomuto účelu byl použit střížný mlýn RETSCH SM 300 (Obr. 5.1). Tento mlýn obsahuje vyměnitelná síta (Obr. 5.2), díky kterým je možné získat potřebnou jemnost výchozího materiálu.



Obr. 5.1 Střížný mlýn RETSCH
SM 300 [39]



Obr. 5.2 Vyměnitelná síta [39]

K nasekání slouží paralelní sekční rotor o průměru 200 mm. Rychlost mletí byla nastavena na 3000 ot/min. Spodní síto s lichoběžníkovými otvory o velikosti 0,75 mm. Ke sběru namletých vláken bylo použito systému cyklónového odlučovače s průmyslovým vysavačem, který umožnil sběr namletých vláken do předem připravené nádoby.

5.4 Výroba granulátu - kompaundace

Pro účely smísení vláknitého plniva s polymerní matricí byl použit dvoušnekový vytlačovací stroj a metoda granulace za studena. Pro tyto účely byla použita granulační linka od firmy ZAMAK. Granulační linka se skládá ze tří částí.

První částí je dvoušnekový extrudér. Jedná se v podstatě o dvoušnekový kontinuální hnětič (Obr. 5.3).



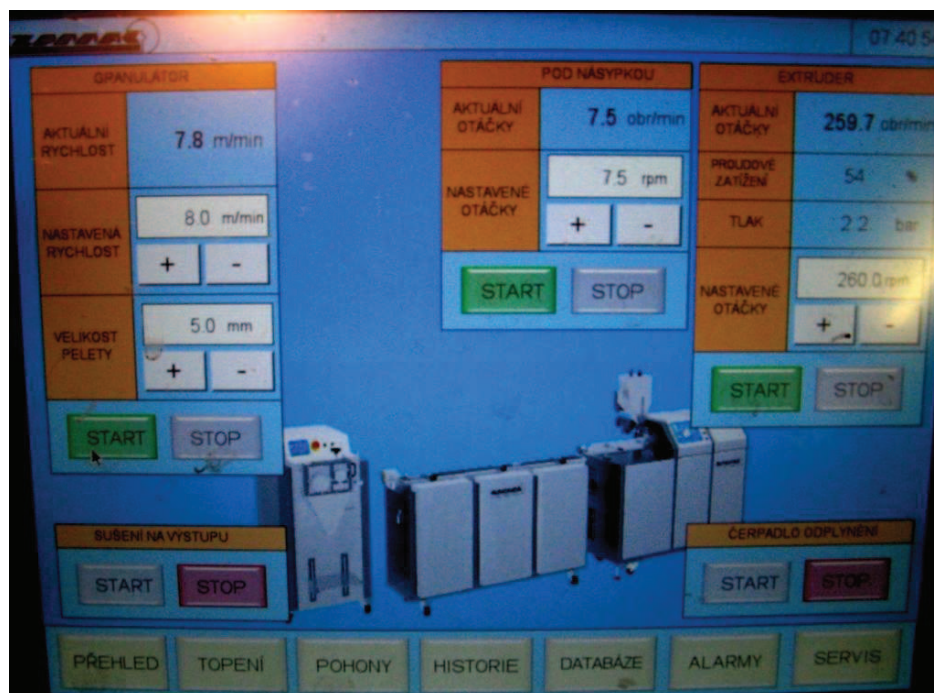
Obr. 5.3 Dvoušnekový extrudér firmy ZAMAK [40]

Do násypky dvoušnekového extrudéru byl nasypán PLA granulát. Vláčna byla nadávkována do tavící komory v přední části šneku extrudéru. Při průchodu materiálu komorou se šneky dojde vlivem přivedeného tepla a tepla vzniklého třením v granulátu a mezi granulátem, šnekem a stěnami komory k uvedení granulátu do plastického stavu. Ve chvíli, kdy je matrice v

plastickém stavu, dochází ke smísení vláken s matricí (ke kompaundaci). Výsledným produktem na konci procesu je kompozitní materiál v plastickém stavu. Hodnoty teplot v tavící komoře a parametry extrudéru jsou uvedeny na Obr. 5.4 a Obr. 5.5.



Obr. 5.4 Teploty v tavící komoře extrudéru



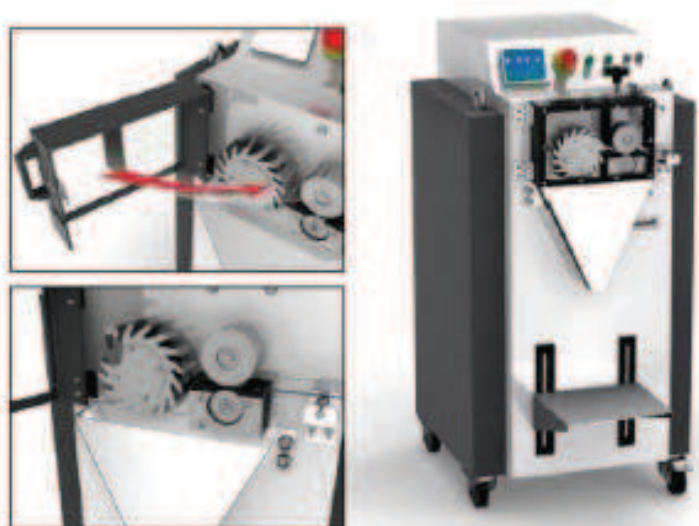
Obr. 5.5 Parametry extrudační linky

Druhým krokem je chladicí lázeň (Obr. 5.6). V chladicí lázni dochází ke zchlazení materiálu pod teplotu krystalizace. Teplota vody v chladicí lázni byla 15°C. Tím vznikla kontinuální struna kompozitního materiálu složeného z PLA a vláken, která byla vstupním produktem pro třetí krok.



Obr. 5.6 Chladicí lázeň [40]

Třetím krokem byla granulace vzniklého kompozitního materiálu. Granulace byla provedena za pomoci nožového mlýnu (Obr. 5.7). Rychlost sekání s ohledem na parametry vytlačovací hlavy byla stanovena na 8 m/min. Velikost výsledního granulátu byla 5 mm.



Obr. 5.7 Nožový mlýn s podavačem struny [40]

Všechny kompozitní materiály (PLA matrice a přírodní vláknenná plniva) obsahovaly po kompaundaci stejný procentuální objem přírodních plniv – 20%.

5.5 Sušení granulátu

Jelikož materiál prošel vodní lázní a vzhledem ke značné navlhavosti přírodních vláken, bylo nutné před dalším použitím granulát vysušit. Zbytková vlhkost by mohla ovlivnit konečné vlastnosti výsledných vzorků, použitých pro experiment. K vysušení byla použita atmosférická sušárna. Parametry sušení byly odzkoušeny na několika vzorcích podle použitého polymeru. Podmínky pro sušení polymeru PLA s přírodními plnivý byly následující: teplota sušení 50°C, doba sušení 3 hodiny.

5.6 Výroba vzorků

5.6.1 Stroj

Vzorky byly vyrobeny metodou vstřikování na vstřikovacím stroji Arburg 270 S (Obr. 5.8). Parametry stroje jsou uvedeny v Tab. 2.



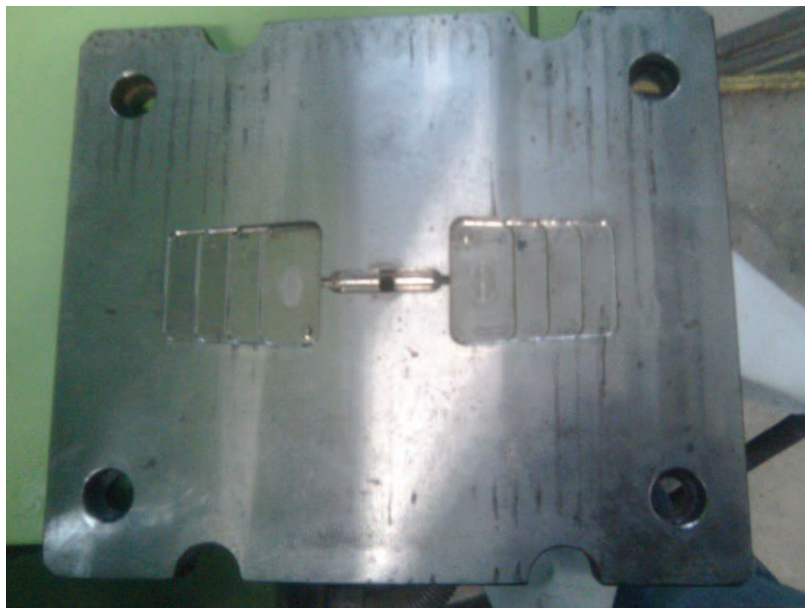
Obr. 5.8 Vstřikovací stroj Arburg 270 S [41]

Tab. 2 Parametry vstřikovacího stroje Arburg 270 S

Parametry				
Vstřikovací jednotka				
Průměr šneku	mm	20	25	30
Délka šneku	L/D	25	20	16,7
Zdvih dávkování	mm		100	
Otáčky šneku max.	m/min-1	28	35	42
Plastifikační výkon měřeno pro PS podle norem	kg/hod	5,5	8	9,5
Vstřikované množství teoretické hodnoty	cm ³ /s	64	100	146
Maximální objem zdvihu	cm ³	31	49	71
Max. hmotnost výlisku, vztaženo na PS (Euromap 19)	g	29	45	65
Specifický vstřikovací tlak	bar	2500	2000	1390
Instalovaný příkon topení plastifikačního válce	kW		4,9	
Počet topných pásů			4	
Uzavírací jednotka				
Uzavírací síla	kN		400	
Dráha otevření lisovacího nástroje	mm		350	
Vestavěná výška formy min	mm		200	
Max. otevření upínacích desek	mm		500	
Velikost upínacích desek horizontální × vertikální	mm		380 x 380	
Zvětšené upínací desky horizontální × vertikální	mm		380 x 380	
Vzdálenost mezi sloupky horizontální × vertikální	mm		270 x 270	
Šířka vypadávací šachty	mm		300	
Zdvih vyhazovače × síla vyhazovače	mm×kN		100 x 20	
Běh naprázdno dle Euromap 6 x zdvih	s x mm		1, 2 x 189	

5.6.2 Forma

K výrobě vzorků byla použita dvojnásobná forma s tunelovým vtokem (Obr. 5.9). Výrobek má tvar destičky s odstupňovanou tloušťkou stěny. Volba tělesa byla zvolena takto proto, aby bylo možné sledovat degradaci v závislosti na tloušťce stěny. Forma byla temperována temperačním agregátem TA3.



Obr. 5.9 Forma pro výstřik s odstupňovanou tloušťkou stěny

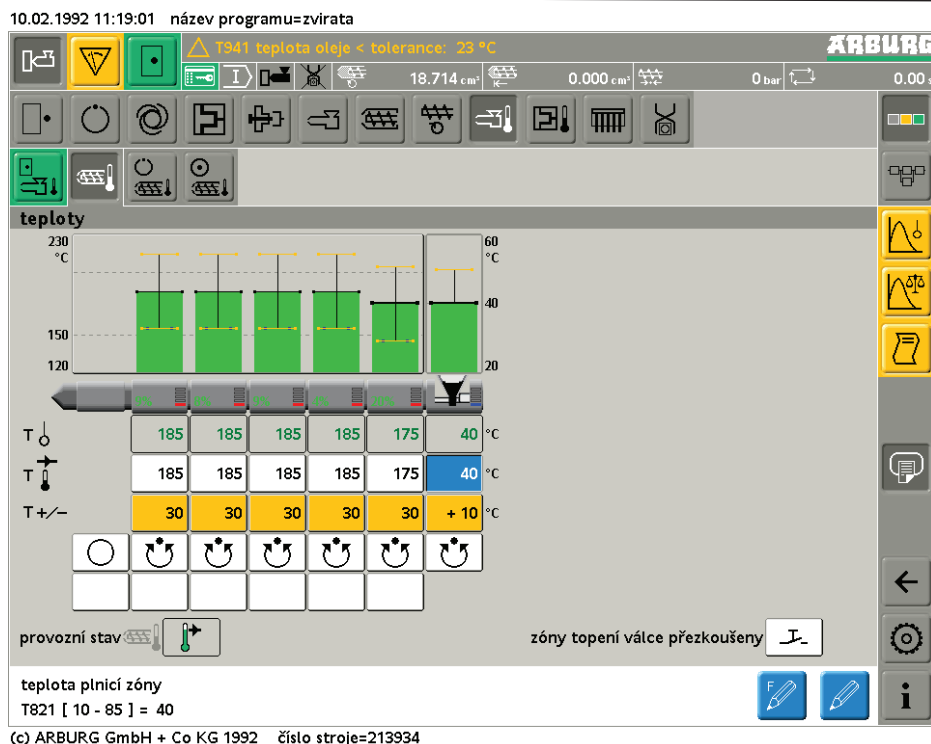
5.6.3 Parametry vstřikování

Doporučené parametry pro vstřikování polymeru PLA jsou uvedeny v Tab. 3. Jedná se o parametry doporučené výrobcem.

Tab 3. Doporučené parametry

Procesní teplotní profil	
Teplota taveniny	200°C
Teplota na násypce	20°C
Teplota pod násypkou	165°C
Kompresní sekce	195°C
Teplota na trysce	205°C
Rychlost šneku	100-175 ot/min
Protitlak	3,5-6,9 bar

Na „printscreenu“ (Obr. 5.10) jsou znázorněny nastavené teploty v jednotlivých zónách plastikační jednotky vstřikovacího stroje při výrobě jednotlivých kompozitních vzorků.



Obr. 5.10 Nastavené (skutečné) teploty na šneku

6 Aplikace metod a postupů biodegradability

Cílem této diplomové práce bylo hodnocení biodegradability PLA kompozitů s přírodními vláknennými plnivý v závislosti na použitém plnivu a na degradačním prostředí. Po výrobě vzorků bylo nutné zvolit několik typů degradačního prostředí. Biodegradace jako taková může probíhat jak v půdním prostředí, tak i ve vodním prostředí. Jako zástupce půdní biodegradace byla zvolena metoda domácího kompostování. Vodní degradační prostředí zde simulovaly tři roztoky obsahující bakterie pro biologický rozklad. Pro rozšíření práce byly přidány dvě varianty chemické degradace 96% kyselinou octovou. Vzhledem k charakteru zvolených (bio)degradačních prostředí bylo nutné sledovat procesy spojené s biodegradabilitou po delším časovém úseku (všechny vzorky byly řádně označeny, aby nemohlo dojít k jejich záměně).

6.1 Kompostování

V případě použití domácího kompostu (Obr. 6.1) jako biodegradačního prostředí, tudíž nijak nekontrolovaného prostředí (nekonstantní podmínky - vlhkost, teplota), byla očekávána delší doba pro proběhnutí degradačních procesů pro získání relevantních výsledků. Proto byly vzorky do kompostu umístěny již dne 23. 7. 2012. Od tohoto dne bylo 33 vzorků (3 od každého typu vlákenného plniva) zakopáno do kompostu a vystaveno účinkům biodegradace v půdním prostředí.



Obr. 6.1 Kompostér [42]

Kompost byl pravidelně provzdušňován, aby bylo umožněno aerobní degradaci v celém objemu kompostu. Kompost byl též kontrolován, zda obsahuje dostatečné množství vlhkosti pro průběh biodegradačních dějů. Pro zahájení a urychlení degradačního procesu byla při každém přidání další dávky vrstvy ke kompostování přidána dávka urychlovače kompostů. Vzorky byly průběžně kontrolovány (Obr. 6.2) a měřeny (viz Kapitola 8), zda a jak dochází k biodegradačním procesům. Již po několika týdnech byly na vzorcích znát patrné známky degradačního procesu.

Vzorky byly v tomto prostředí ponechány až do 18. 12. 2013 a poté byly vykopány a podrobeny závěrečným testům a hodnocením.



Obr. 6.2 Vzorky kontrolované v průběhu pokusu

6.2 Roztoky bakterií

Pro aplikaci biodegradace ve vodním prostředí byly namíchány tři odlišné bakteriální roztoky. Jednalo se o roztoky bakterií, které jsou určeny k ekologickému rozkladu organických látek. Vzorky byly do roztoků umístěny 24. 8. 2012. V každém roztoku byl ponechán jeden vzorek od každého typu použitých vláken. Vzorky byly průběžně kontrolovány a měřeny, zda dochází k biodegradačnímu procesu. V roztocích byly vzorky ponechány do 18. 12. 2013, kdy byly vyňaty z roztoků a podrobeny závěrečným testům a hodnocení.

První roztok obsahoval urychlovač kompostů značky Agro (Obr. 6.3 Urychlovač kompostů). Zvolený urychlovač kompostů obsahuje směs nezávadných, užitečných bakterií a enzymů, které přirozenou cestou rozkládají odpad organického původu. Roztok byl namíchán ve 4x větší koncentraci (4 odměrky na litr), než je



koncentrace roztoku pro urychlení kompostu. Vyšší koncentrace byla zvolena z důvodu, že se biodegradace účastnily pouze vzorky (nebyl přidán žádný další biodpad).

Obr. 6.3 Urychlovač kompostů
[43]

Druhý roztok obsahoval bakterie určené k biologickému čištění odpadů značky BioLine (Obr. 6.4). Jedná se o směs ekologicky nezávadných, nepatogenních užitečných bakterií a enzymů, které ekologicky rozkládají veškerý organický odpad usazený v potrubích a sifonech (usazeniny z mýdla, tuků z kuchyně, vlasy, vousy, apod.). Přípravek neobsahuje žádné agresivní chemické látky - funguje na základě přírodních principů rozkladu. Zde byla opět zvolena 4x větší koncentrace (100g/l), než je koncentrace určená pro čištění.



Obr. 6.4 Čistič odpadů [44]

Pro třetí a poslední roztok byly zvoleny bakterie určené do žump, septiků a čističek odpadních vod (Obr. 6.5). Skládá se ze směsi nezávadných, nepatogenních užitečných bakterií a enzymů do septiků a žump, které ekologicky rozkládají organické látky v septicích či žumpách. Vytváří a udržuje přírodní proces rozkladu v septiku či žumpě. V tomto případě byla zvolena pouze 2x větší koncentrace než doporučená dávka (samotné doporučené dávkování bylo menší, proto zde byl předpoklad agrasivnějších bakteriálních kultur.



Obr. 6.5 Bakterie do žump a septiků [45]

6.3 Kyselina octová (96%) - varianta 1

V této variantě chemické degradace bylo 11 vzorků (jeden od každého typu použitých vláken) ponecháno v 96% kyselině octové v časovém rozmezí od 16. 11. 2013 do 18. 12. 2013. Po ukončení testu byly vzorky vyjmuty z kyseliny octové a podrobeny závěrečným testům a hodnocení.

6.4 Kyselina octová (96%) - varianta 2

V druhé variantě chemické degradace kyselinou octovou šlo o urychlenou degradaci touto kyselinou. Vzorky (11 vzorků - jeden od každého typu použitých vláken) byly ponořeny do nádoby s 96% kyselinou octovou a ta byla následně přivedena k varu (Obr. 6.6). Ve vroucí kapalině byly zkušební tělesa ponechána po nutnou dobu, potřebnou k absolutnímu rozpuštění všech vzorků.



Obr. 6.6 Pohled na var vzorků v kyselině octové

7 Metody použité k vyhodnocení výsledků

7.1 Hodnocení stupně degradace zkouškou tvrdosti

Všechny vzorky (77 vzorků) byly podrobeny zkoušce tvrdosti podle Shore. Cílem tohoto experimentu bylo zjistit, zda je tvrdost v průběhu času degradace závislá jednak na době biodegradace a jednak na typu použitých vláken jako plniva. Tvrdost jednotlivých vzorků byla stanovena podle normy ČSN EN ISO 868:2003 která stanovuje podmínky určení tvrdosti podle Shore (Obr. 7.1 Tvrdoměr Shore D).



Obr. 7.1 Tvrdoměr Shore D [4]

Zkušební těleso (vzorek) je umístěno na vodorovné podložce a pro určení hodnoty tvrdosti je do něj vtlačován hrot. Sílu vtlačování hrotu charakterizuje rovnice $F=445 \times H_D$ (F -síla v milinewtonech, H_D -hodnota tvrdosti naměřením tvrdoměrem). Pro vzorky zkoumané v této práci se jednalo o použití hrotu typu D. Vzhledem k použití hrotu D byl pro větší přesnost použit stojan s 5 kg závažím vycentrovaném v ose hrotu pro zajištění

dostatečného přitlaku. Norma udává, že neměříme-li počáteční tvrdost, tak se tvrdost odečítá na stupnici přístroje po uplynutí 15s.

Všechny naměřené hodnoty pro vyrobená zkušební tělesa byly zaznamenány a následně vyhodnoceny. Hodnoty tvrdosti jsou pouze orientační, protože se nejednalo o normalizovaná tělesa pro tuto technologickou zkoušku.

7.2 Vizuální a mikroskopické hodnocení stupně degradace

Vizuální hodnocení stupně degradace bylo použito proto, že umožňuje prozkoumání a zhodnocení vzorku prakticky v celém jeho objemu. Umožňuje vypořádat povrchové vady, praskliny, celistvost vzorku. Tedy provést porovnání vzorku, který se zúčastnil procesu biodegradace se vzorkem v původním stavu (barva, celistvost) a určit tak, zda je rychlost biodegradace závislá na typu použitého plniva v rámci použitých biodegradačních prostředí.

Cílem mikroskopického snímání povrchu vzorků bylo identifikovat, zda dochází ke změnám na povrchu vzorku vlivem degradačních procesů. K tomuto účelu byl použit mikroskop značky Leica s označením DM 2500 P (Obr. 7.2).



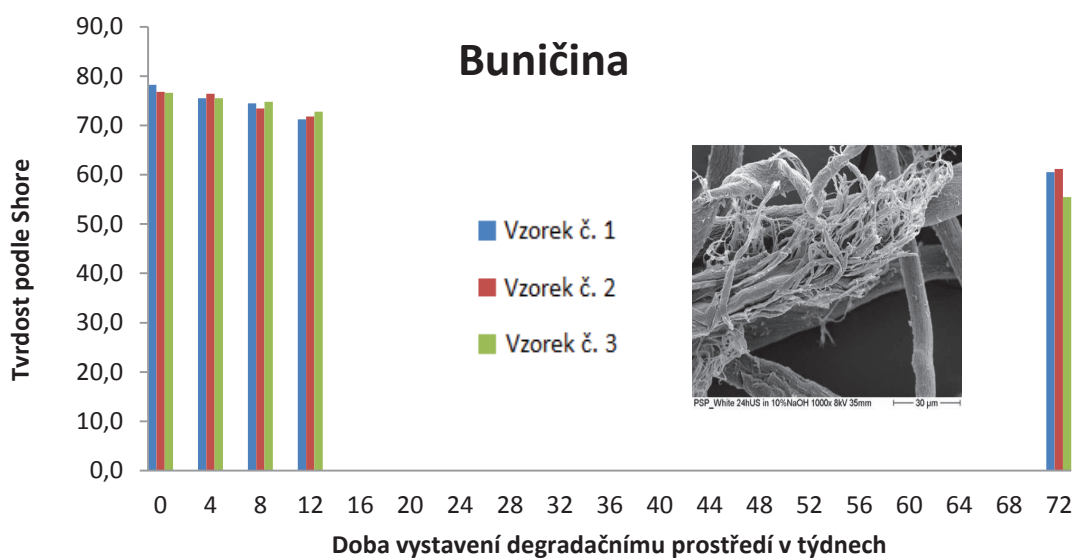
Obr. 7.2 Leica DM 2500 P

8 Vyhodnocení a diskuze získaných výsledků

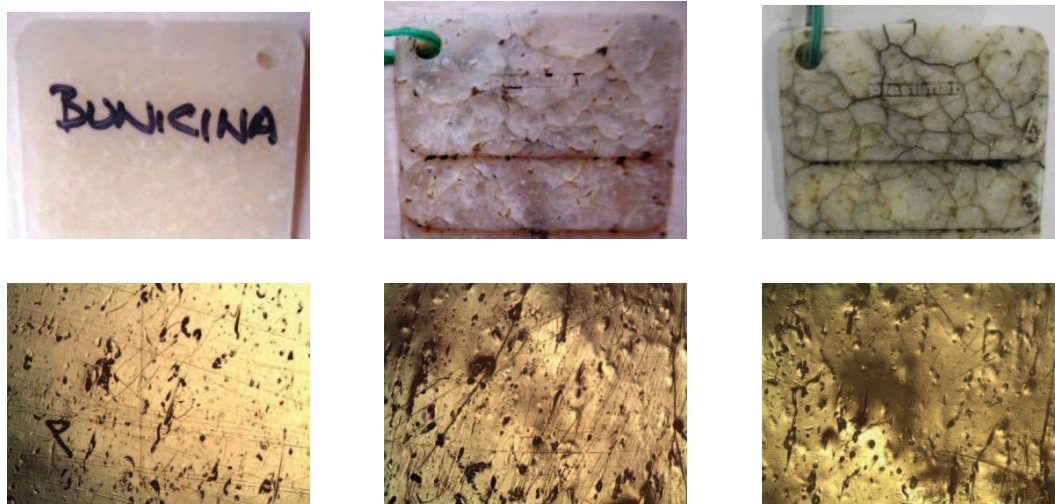
Zkušební tělesa byla hodnocena podle jednotlivých typů degradačních prostředí. Nejprve bylo provedeno vyhodnocení údajů získaných zkouškou tvrdosti a posléze vyzuální a mikroskopické vyhodnocení vzorků. Tvrdost byla zaznamenána do grafů a vyjádřena procentuálním poklesem. Vyzuálně bylo hodnoceno, zda li došlo k narušení struktury a jak veliké toto narušení bylo. Na snímcích pořízených mikroskopem je možné pozorovat změny na povrchu vzorků v průběhu degradace.

8.1 Kompostování

Jako důkaz, že v kompostéru při kompostování proběhly biologické procesy slouží více než 250 litrů kompostu, který vznikl během experimentu z kompostovaných rostlinných zbytků.



Obr. 8.1 Tvrdost podle Shore vzorku s vlákny z buničiny

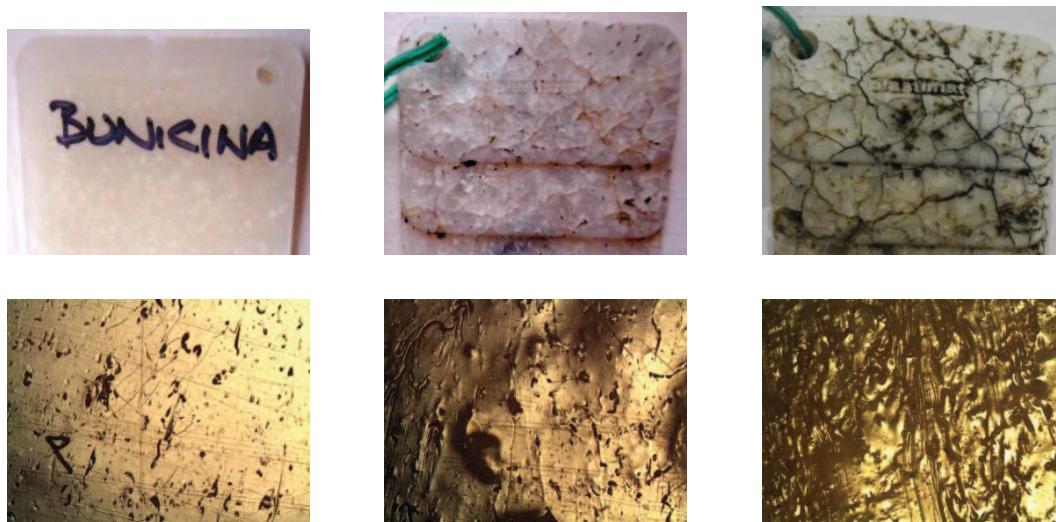


Obr. 8.2 Buničina - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

..

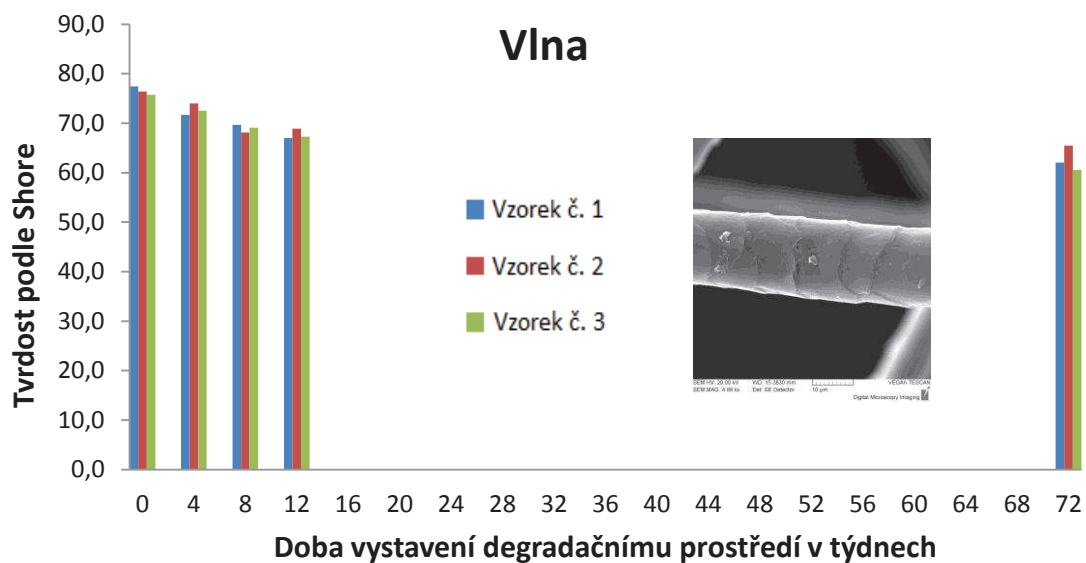


Obr. 8.3 Buničina - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

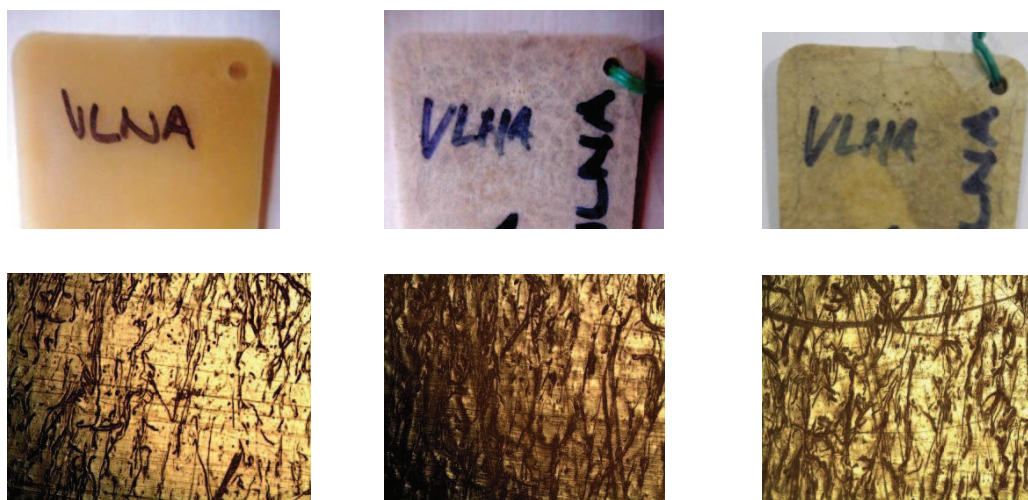


Obr. 8.4 Buničina - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

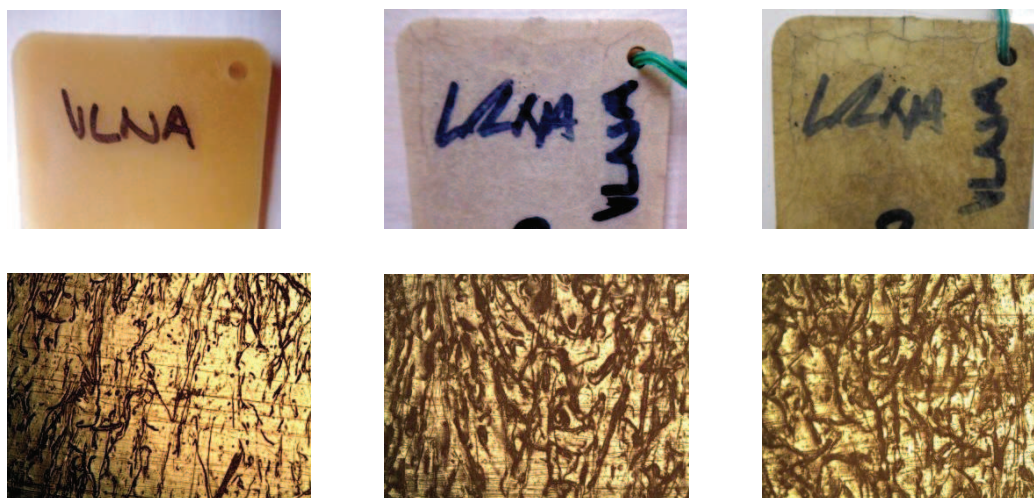
Na vzorcích plněný vlákny z buničiny (Obr. 8.1 Tvrdost podle Shore vzorku s vlákny z buničiny - Obr. 8.4) se značně projevila degradace vlivem prostředí. Tyto vzorky vykazovaly značné narušení struktury vzorků v celém jejich objemu. Velikost degradace byla u všech tří vzorků přibližně stejná. Degradace se projevila poklesem tvrdosti vzorků. Tento pokles byl v průměru 25 %.



Obr. 8.5 Tvrdost podle Shore vzorku s vlněnými vlákny



Obr. 8.6 Vlna - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

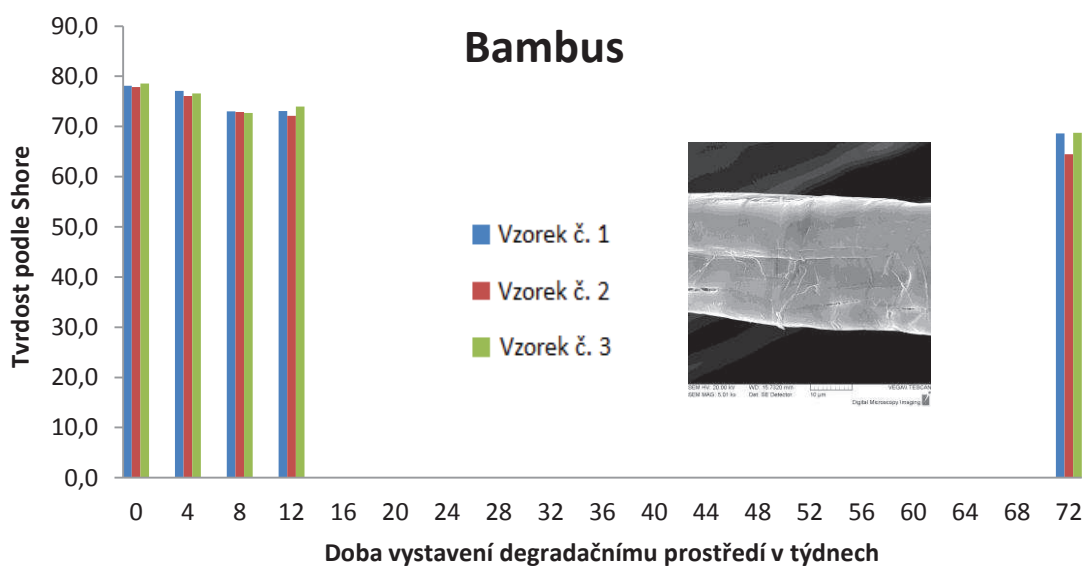


Obr. 8.7 Vlna - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

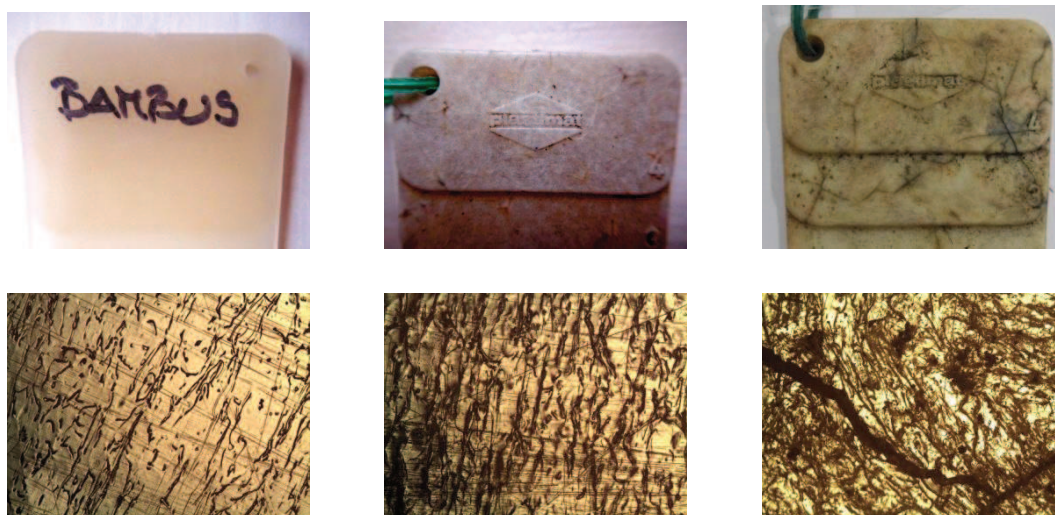


Obr. 8.8 Vlna - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

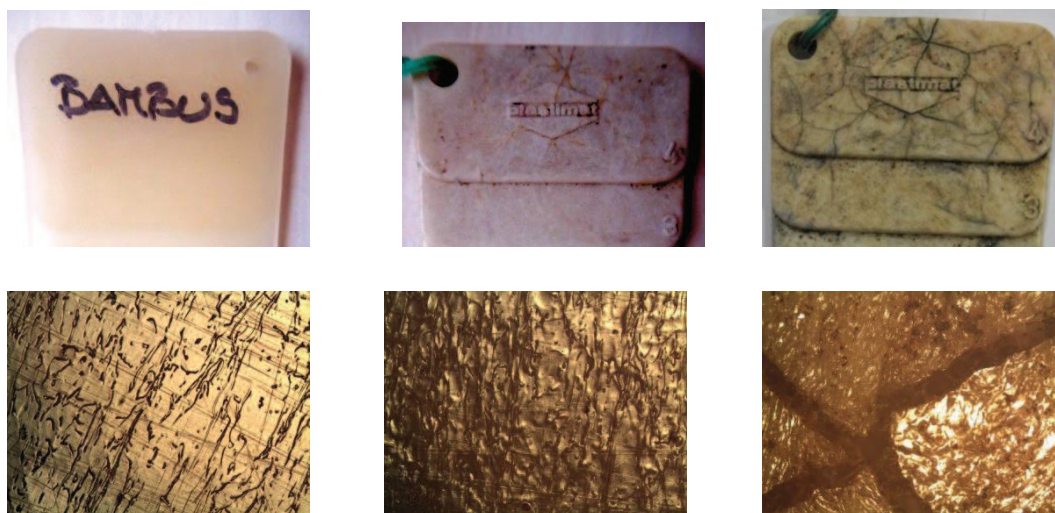
Vzorky plněné vlněnými vykazaly narušení struktury v pouze nejtlustší části vzorků (místo největšího objemu vláken) (Obr. 8.5 - Obr. 8.8). Pokles tvrdosti u těchto vzorků dosahoval v průměru 20 %.



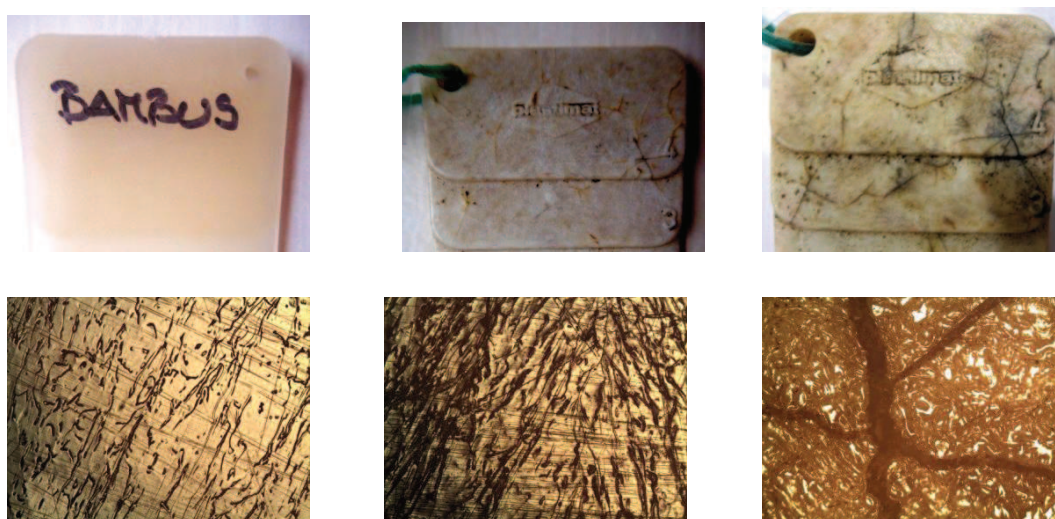
Obr. 8.9 Tvrdost podle Shore vzorku s bambusovými vlákny



Obr. 8.10 Bambus - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

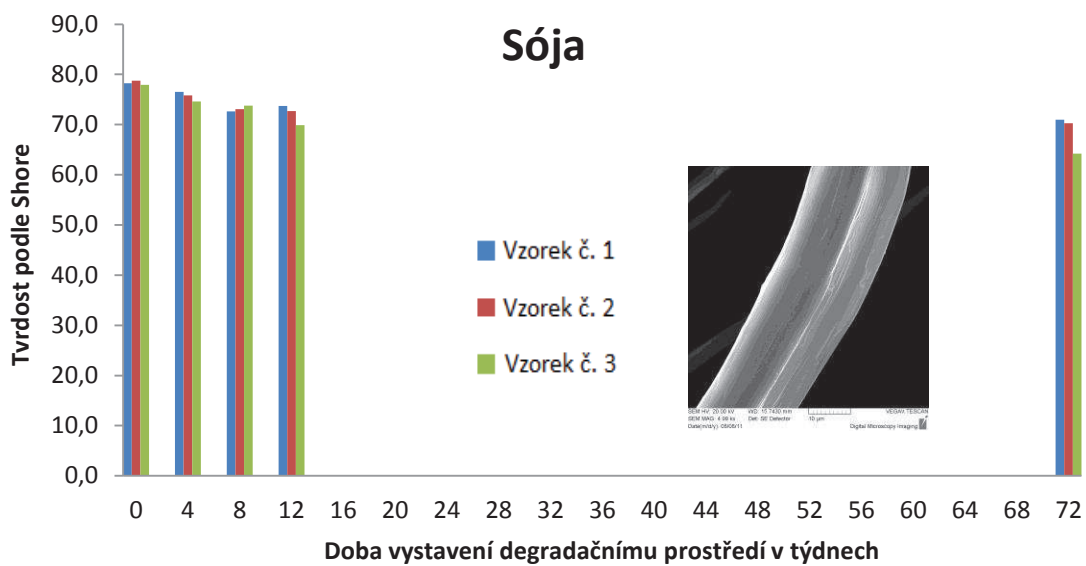


Obr. 8.11 Bambus - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.12 Bambus - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Vzorky plněné bambusovými vlákny ukázaly narušení struktury v nejtlustší části vzorku. Pokles tvrdosti u vzorků s bambusem byl průměrně 14 %. (Obr. 8.9 - Obr. 8.12)



Obr. 8.13 Tvrdost podle Shore vzorku se sojovými vlákny



Obr. 8.14 Sója - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

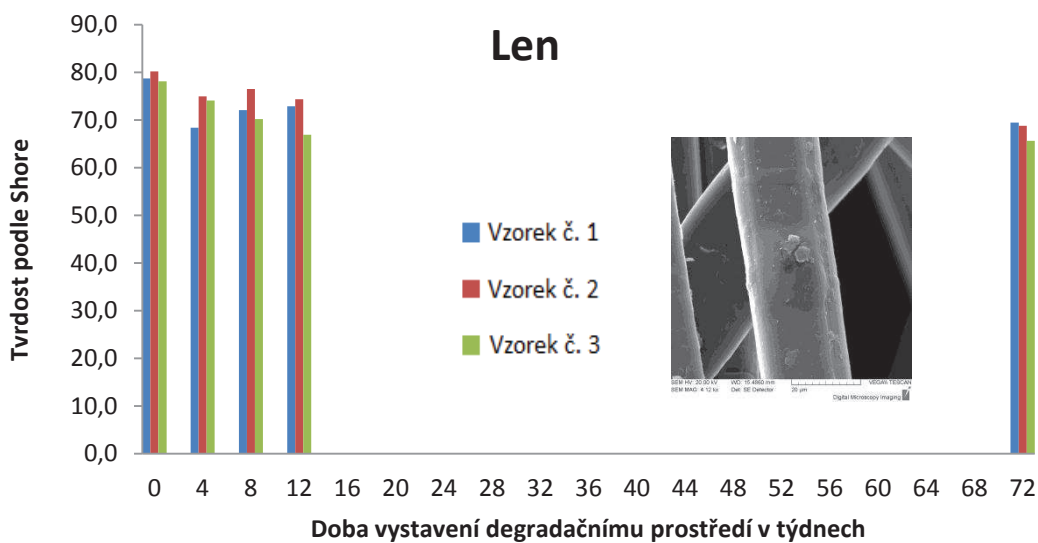


Obr. 8.15 Sója - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

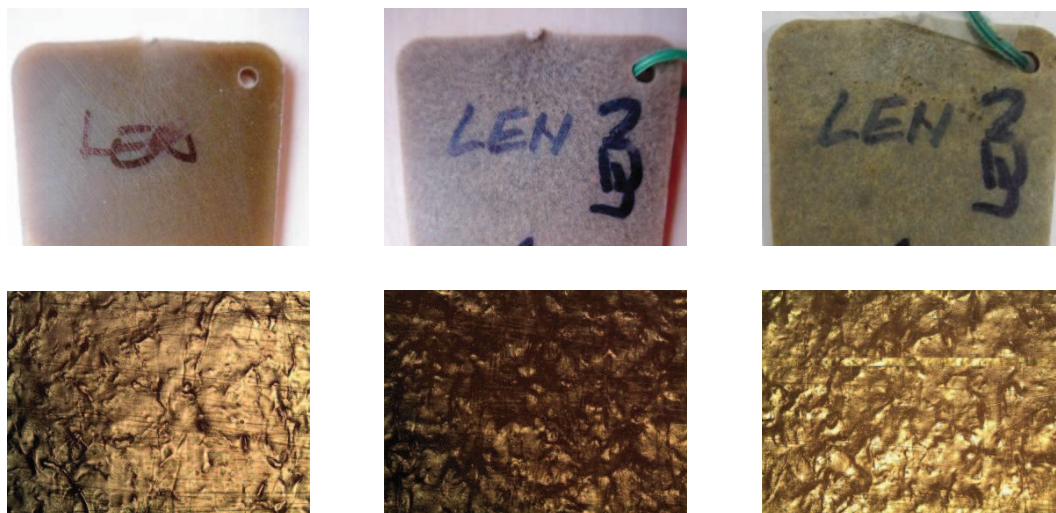


Obr. 8.16 Sója - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Vzorky plněné sojovými vlákny ukázaly náznak narušení struktury ve formě malých prasklin. Pokles tvrdosti u těchto vzorků byl v průměru 10 %. (Obr. 8.13 - Obr. 8.16)



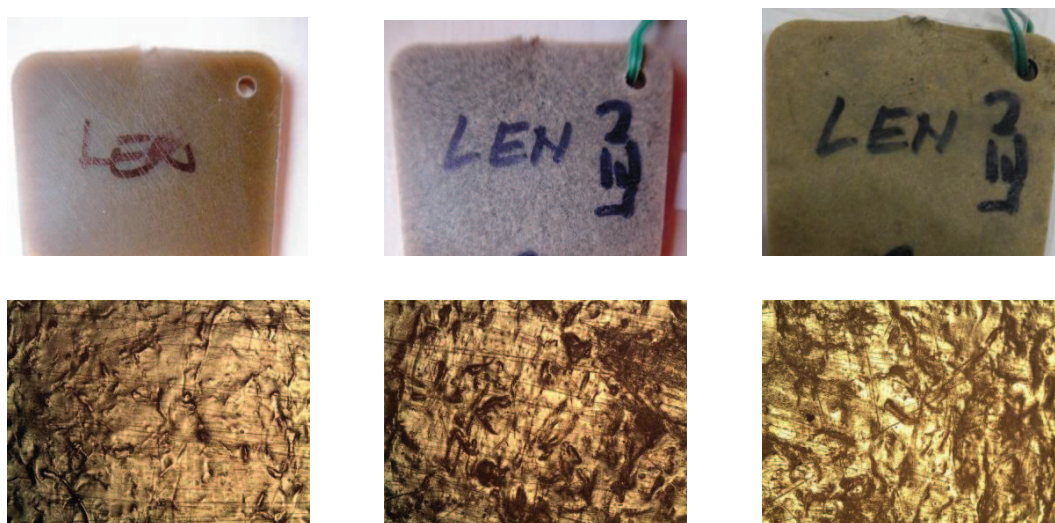
Obr. 8.17 Tvrdost podle Shore vzorku se lněnými vlákny



Obr. 8.18 Len - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

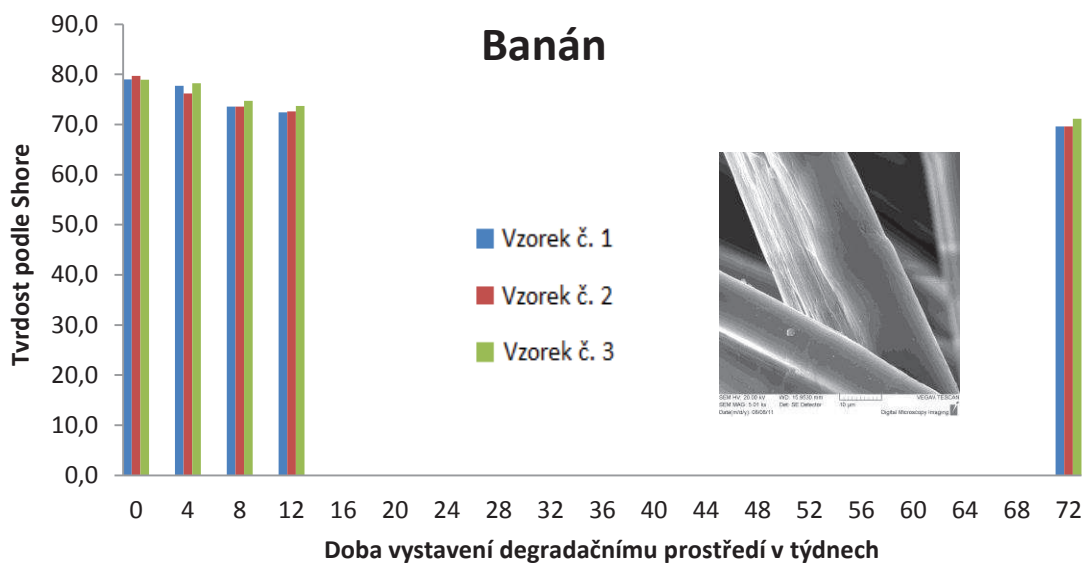


Obr. 8.19 Len - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.20 Len - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Na vzorcích plněných lněnými vlákny se neprojevovalo žádné narušení struktury. Pokles tvrdosti dosahoval v průměru 14 %. (Obr. 8.17 - Obr. 8.20)



Obr. 8.21 Tvrdost podle Shore vzorku s banánovými vlákny



Obr. 8.22 Banán - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

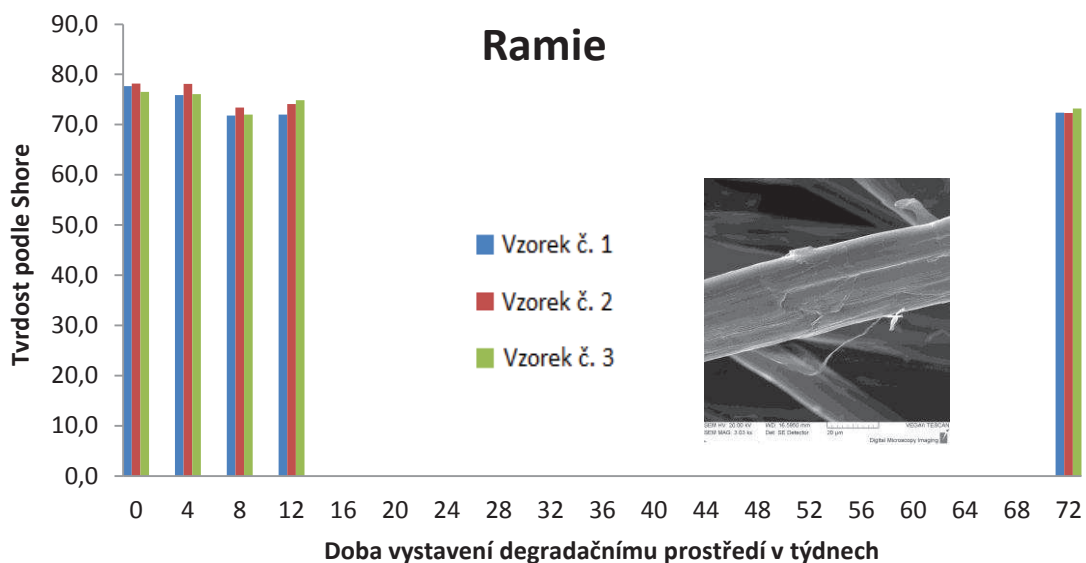


Obr. 8.23 Banán - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.24 Banán - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Na vzorcích plněných banánovými vlákny se neukázalo žádné narušení struktury. Pokles tvrdosti se u těchto pohyboval v průměru 11 %. (Obr. 8.21 - Obr. 8.24)



Obr. 8.25 Tvrdost podle Shore vzorku s vlákny z ramie



Obr. 8.26 Ramie - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

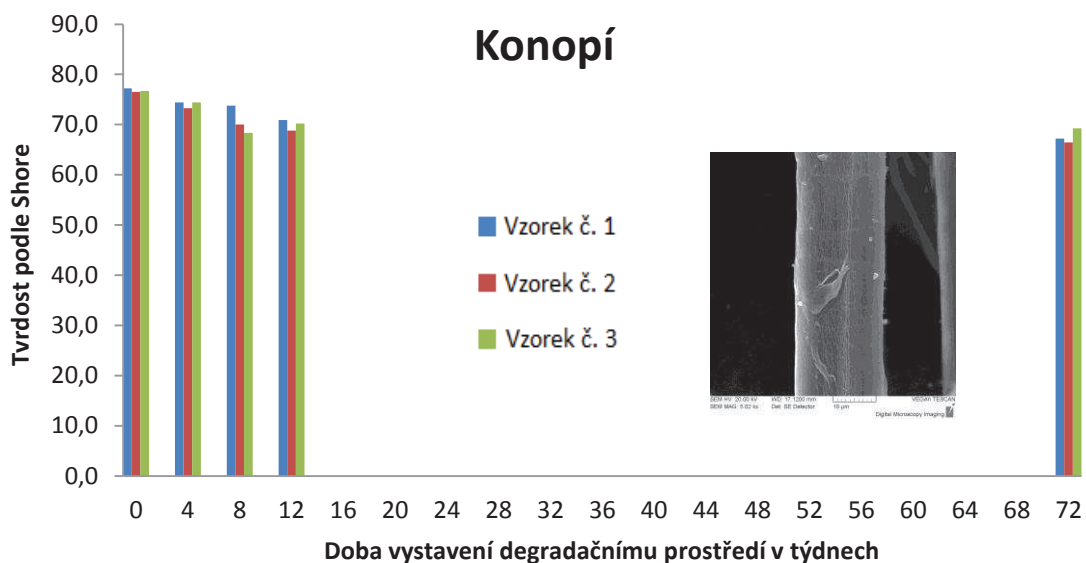


Obr. 8.27 Ramie - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.28 Ramie - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Vzorky plněné vlákny z ramie neukázaly žádné počátky rozpadu. U těchto vzorků se ukázal pokles tvrdosti v průměru pouhých 6 %. (nejmenší pokles tvrdosti ze všech testovaných vzorků), viz Obr. 8.25 - Obr. 8.28.



Obr. 8.29 Tvrdost podle Shore vzorku s konopnými vlákny



Obr. 8.30 Konopí - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

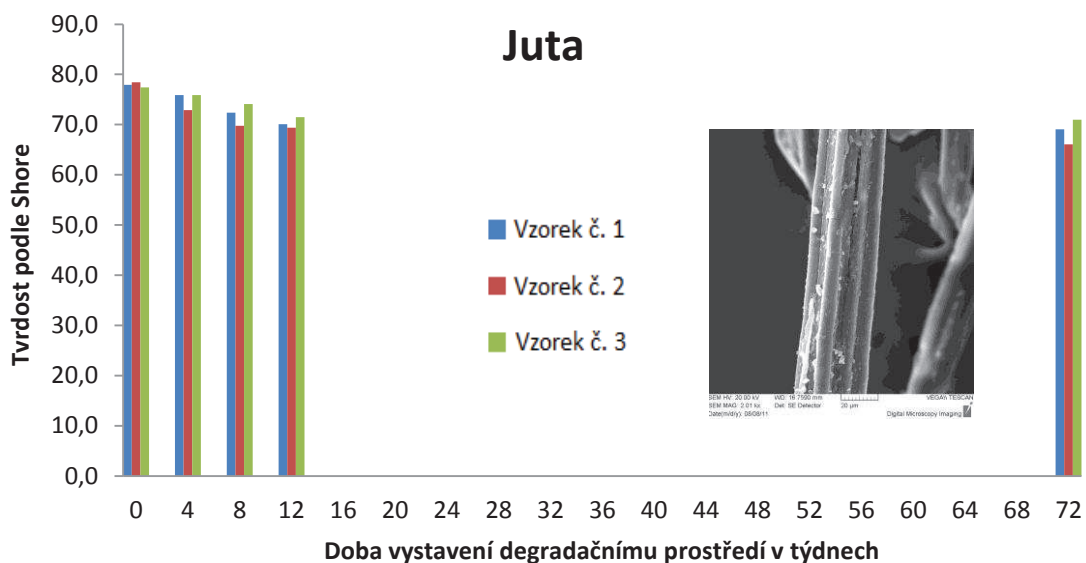


Obr. 8.31 Konopí - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.32 Konopí - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

U vzorků plněných konopnými vlákny se ukázaly poze malé prasklinky. Žádné další narušení struktury nebylo pozorováno. Pokles tvrdosti u těchto vzorků byl v průměru 12 %. (Obr. 8.29 - Obr. 8.32)



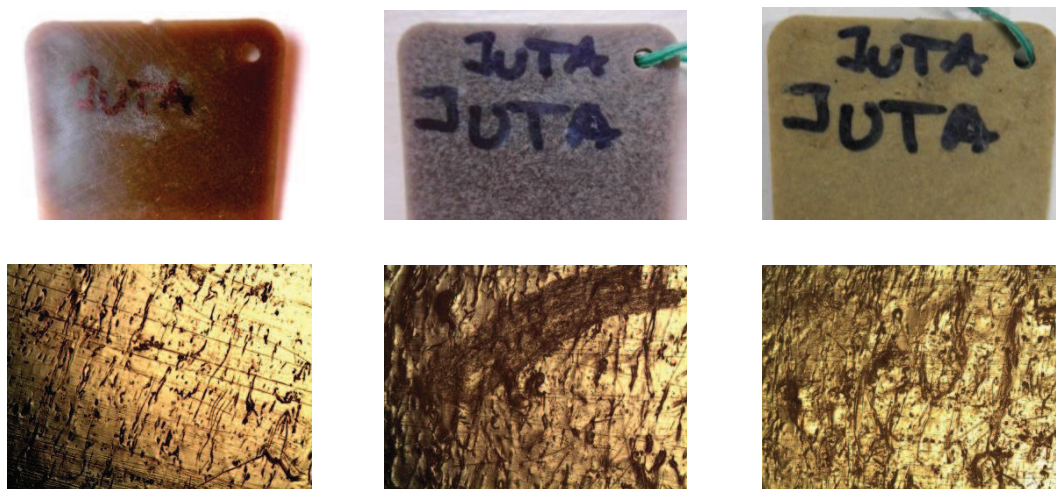
Obr. 8.33 Tvrdost podle Shore vzorku s jutovými vlákny



Obr. 8.34 Juta - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

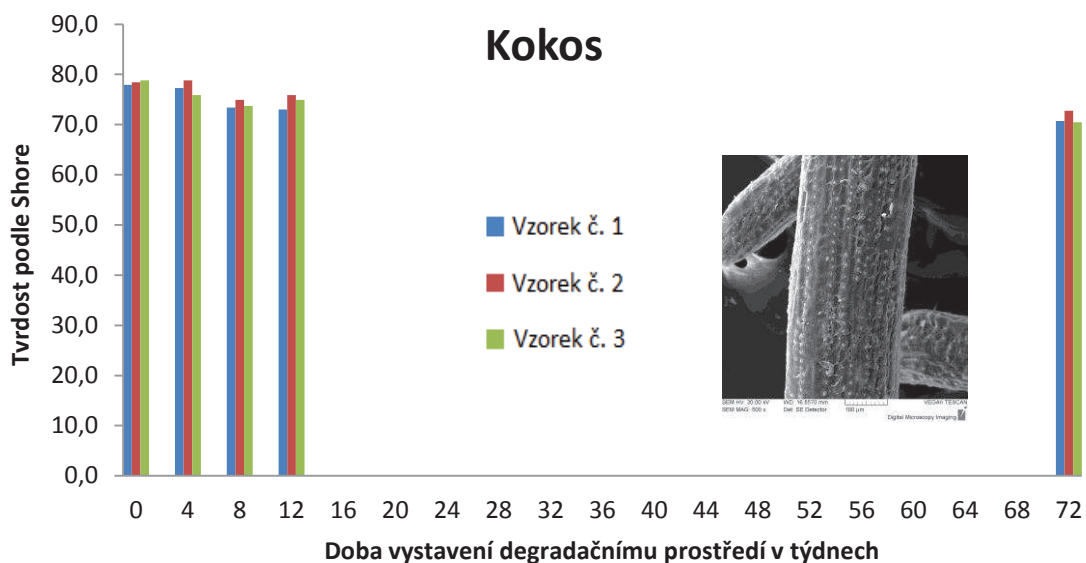


Obr. 8.35 Juta - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

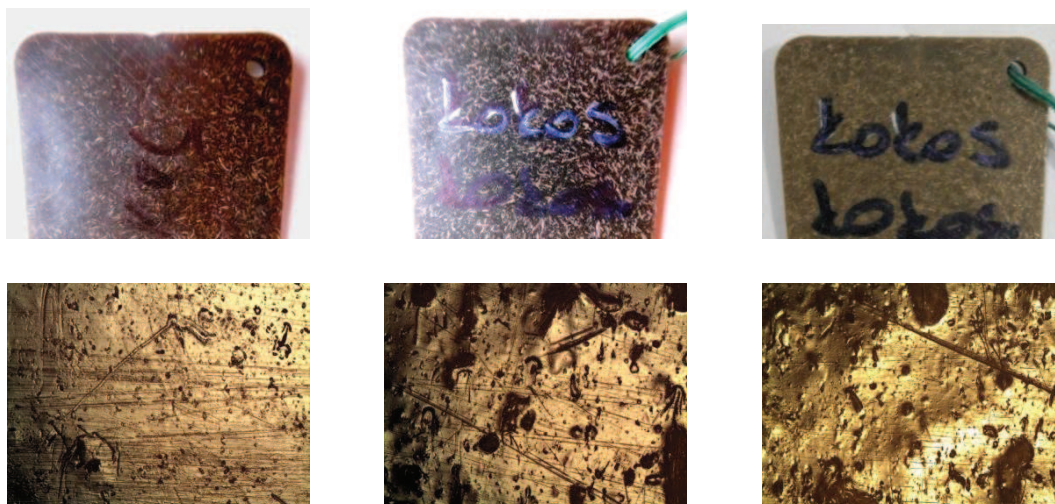


Obr. 8.36 Juta - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

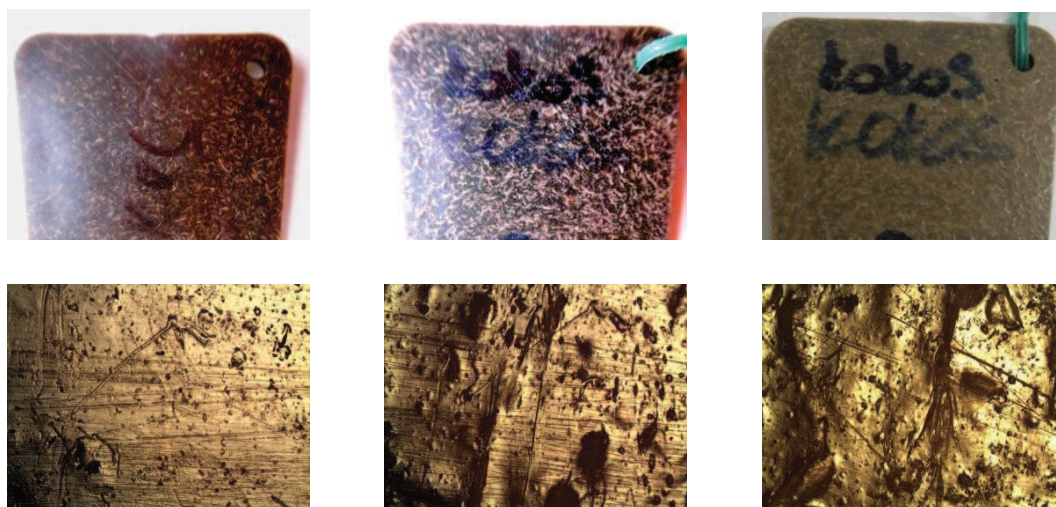
Na vzorcích s jutovými vlákny se neukázalo žádné narušení struktury. Tvrdost u těchto vzorků kleskla v průměru o 12 %. (Obr. 8.33 - Obr. 8.36)



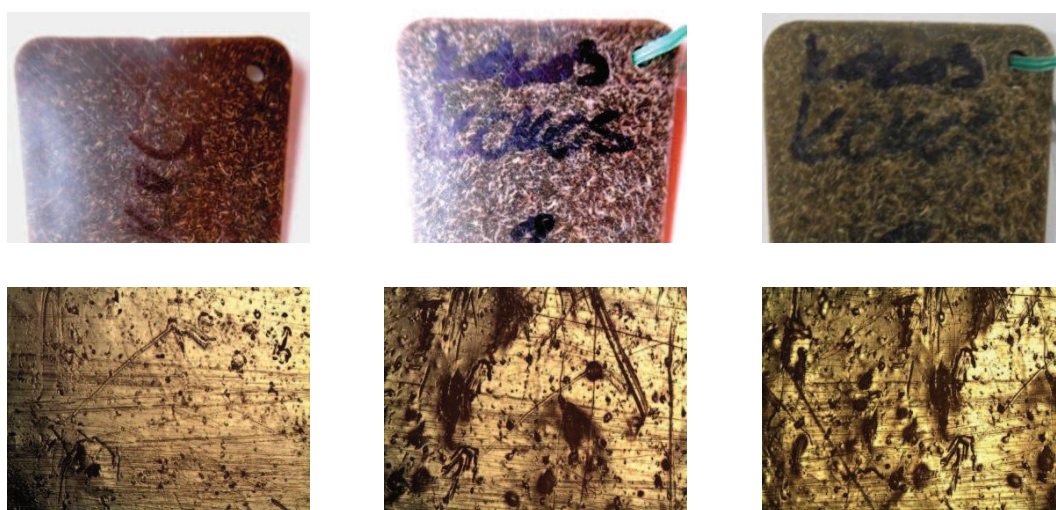
Obr. 8.37 Tvrdost podle Shore vzorku s kokosovými vlákny



Obr. 8.38 Kokos - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

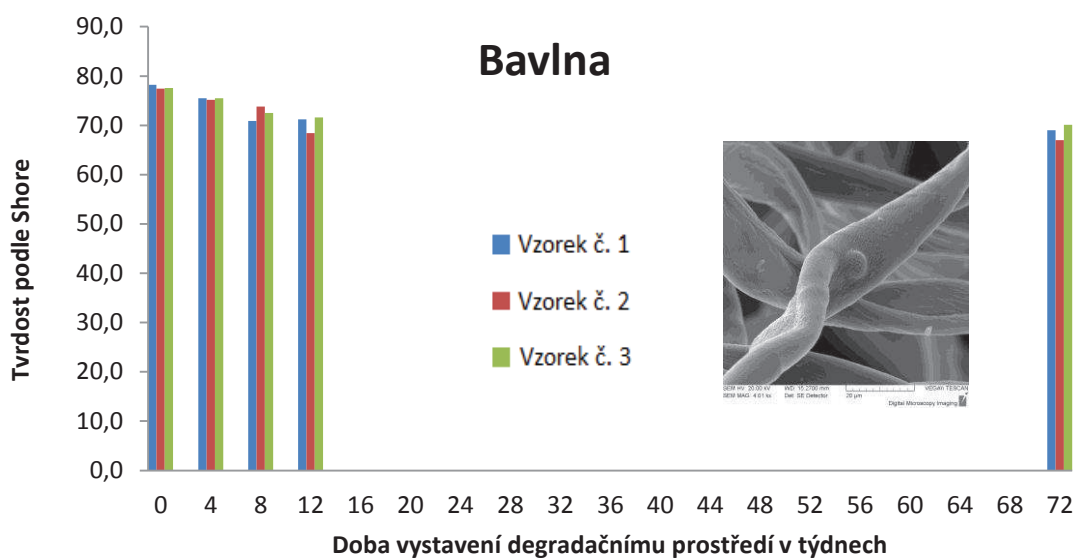


Obr. 8.39 Kokos - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.40 Kokos - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Vzorky plněné kokosovými vlákny neukázaly ani minimální narušení struktury. Pokles tvrdosti byl u těchto vzorků v průměru 9 %. (druhý nejnižší pokles tvrdosti u testovaných vzorků) (Obr. 8.37 - Obr. 8.40)



Obr. 8.41 Tvrdość podle Shore vzorku s bavlněnými vlákny



Obr. 8.42 Bavlna - vzorek číslo 1 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.43 Bavlina - vzorek číslo 2 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.44 Bavlina - vzorek číslo 3 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Vzorky s plnivem z bavlněných vláken neukázaly náznaky rozpadu vlivem degradace. U těchto vzorků byl pokles tvrdosti v průměru 12 %. (Obr. 8.41 - Obr. 8.44)

8.2 Roztoky bakterií

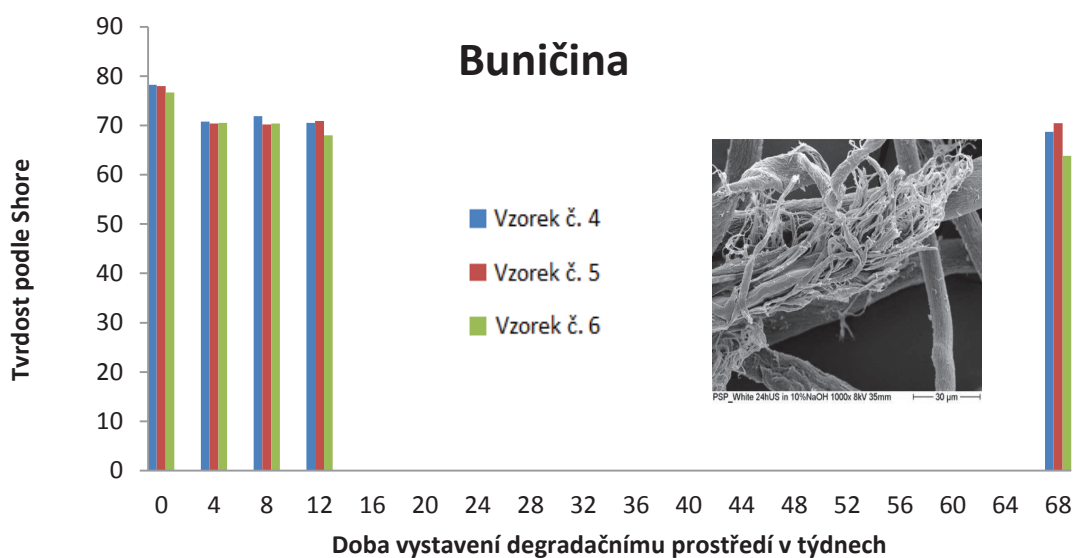
Ve všech roztocích byl prokázán průběh biologických procesů tím, že byl zaznamenán vznik „kalu“ a dalších prvků prokazujících činnost bakterií (Obr. 8.45).



Obr. 8.45 Roztok v láhvi

Biologické procesy vzniklé v roztocích působily na vzorky. Degradace vzorků v roztocích byla ovšem pomalejší než degradace v kompostu. Dle zkoumání jednotlivých vzorků bylo zjištěno, že ve všech třech typech bakteriálních roztoků probíhala biodegradace přibližně stejnou rychlostí.

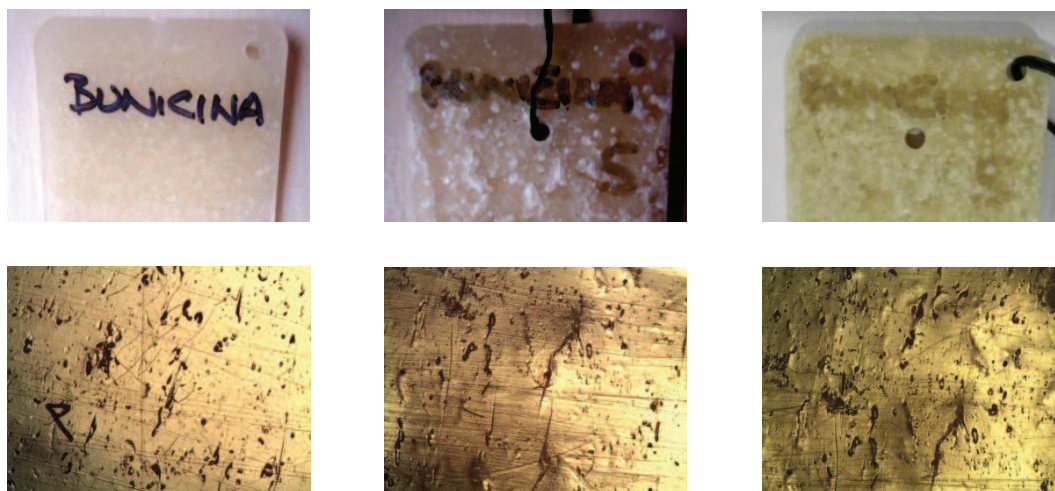
Přes to, že většina vzorků vykazovala větší pokles tvrdosti, než vzorky kompostované, tak k narušení struktury vzorku ve větším měřítku došlo jen v případě vzorků s vlákny z buničiny.



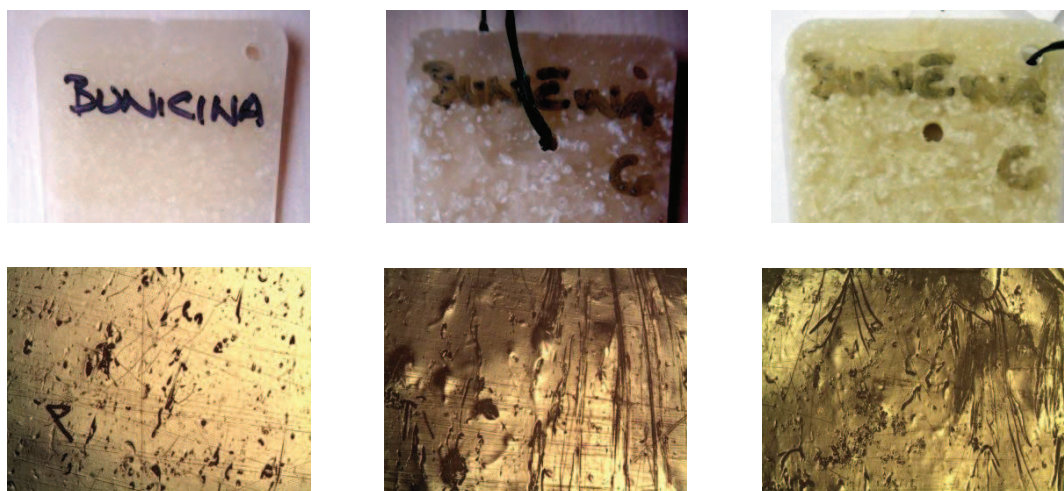
Obr. 8.46 Tvrdost podle Shore vzorku s vlákny z buničiny



Obr. 8.47 Buničina - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

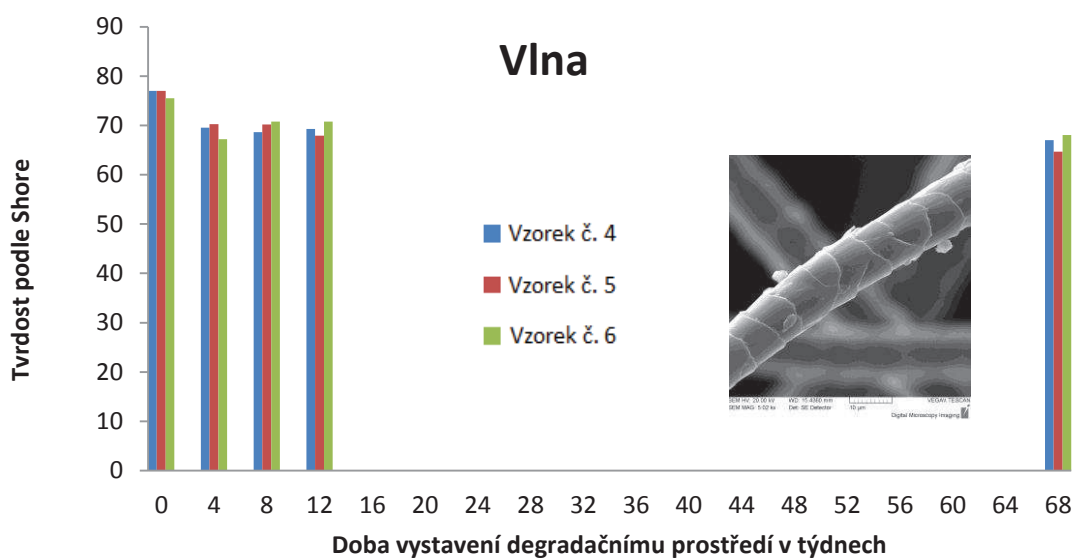


Obr. 8.48 Buničina - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.49 Buničina - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

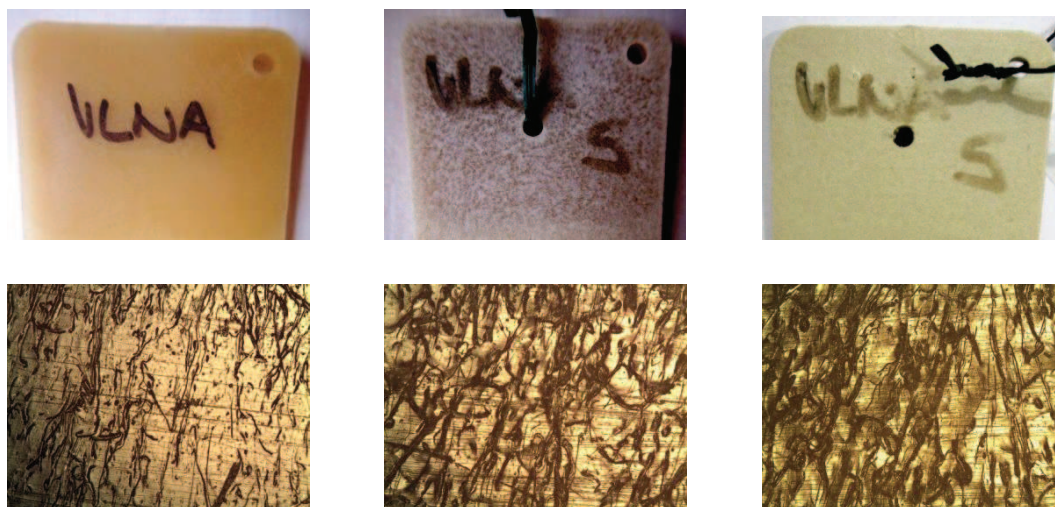
Vzorky plněné vlákny z buničiny vykazaly výraznou degradaci povrchu jako jediné ze vzorků, které byly vloženy do bakteriálních roztoků. Narušení vzorků se ukázalo v celém objemu vzorků. Pokles tvrdosti u těchto vzorků byl v průměru 20 %. (Obr. 8.46 - Obr. 8.49)



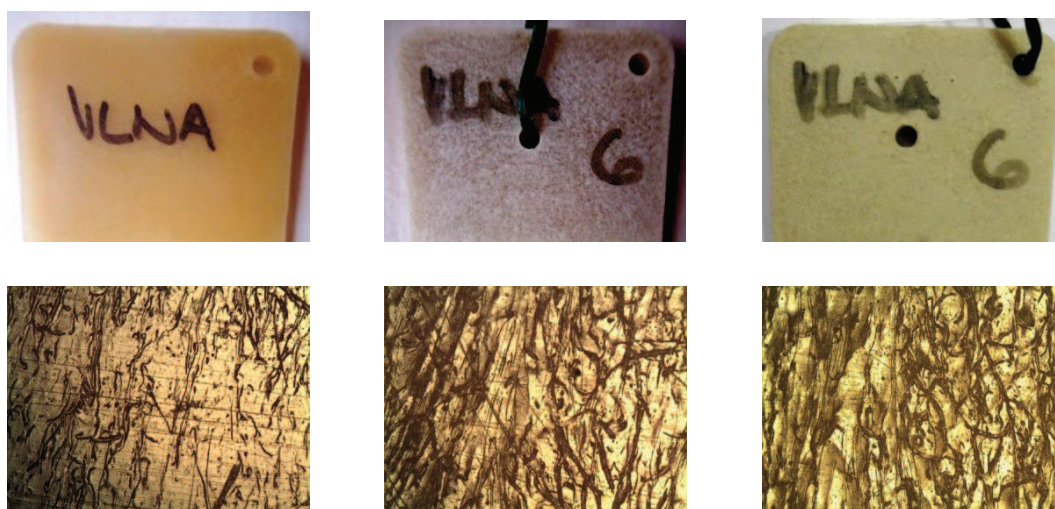
Obr. 8.50 Tvrdost podle Shore vzorku s vlněnými vlákny



Obr. 8.51 Vlna - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

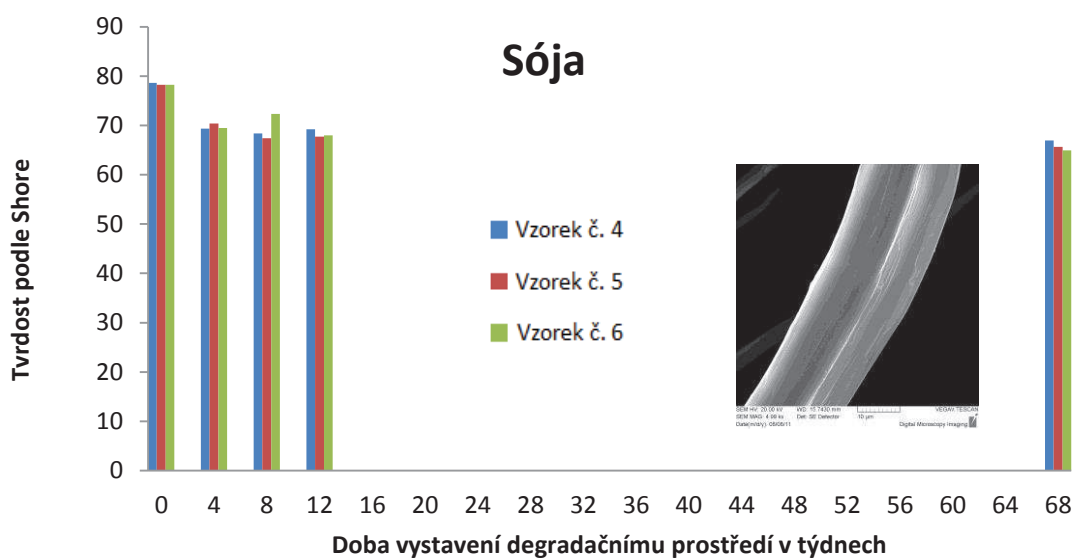


Obr. 8.52 Vlna - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.53 Vlna - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

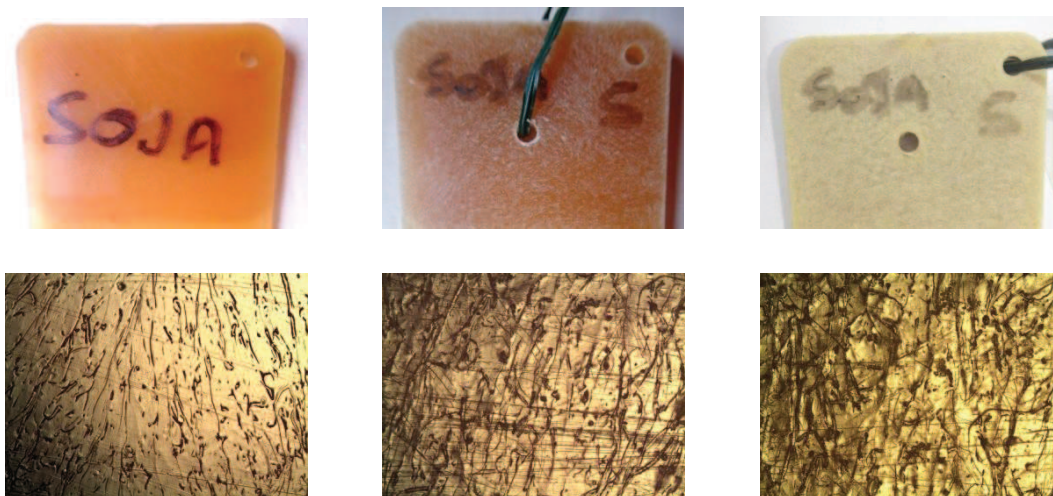
Na vzorcích plněných vlákny z vlny se neukázalo žádné narušení struktury vzorku. Pokles tvrdosti byl u těchto vzorků v průměru 15 %. (Obr. 8.50 - Obr. 8.53)



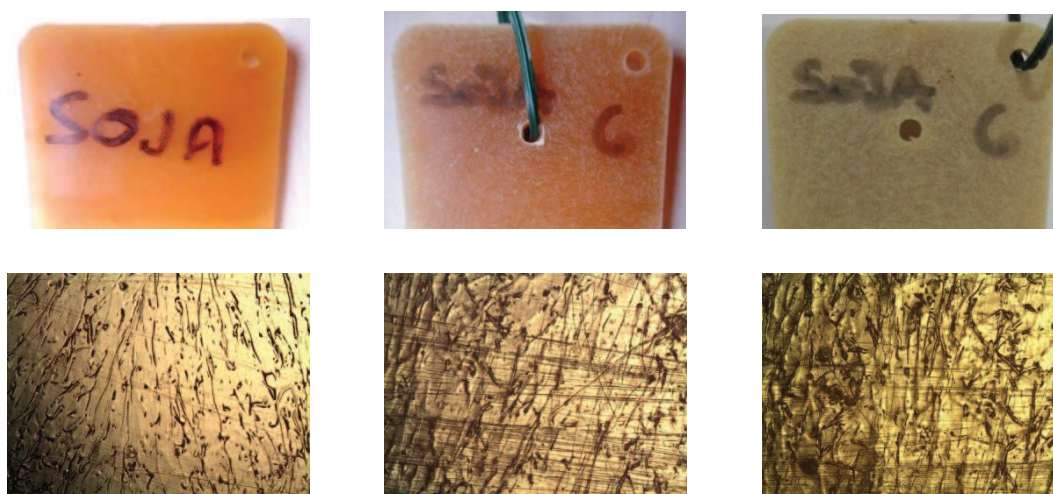
Obr. 8.54 Tvrdość podle Shore vzorku se sójovými vlákny



Obr. 8.55 Sója - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

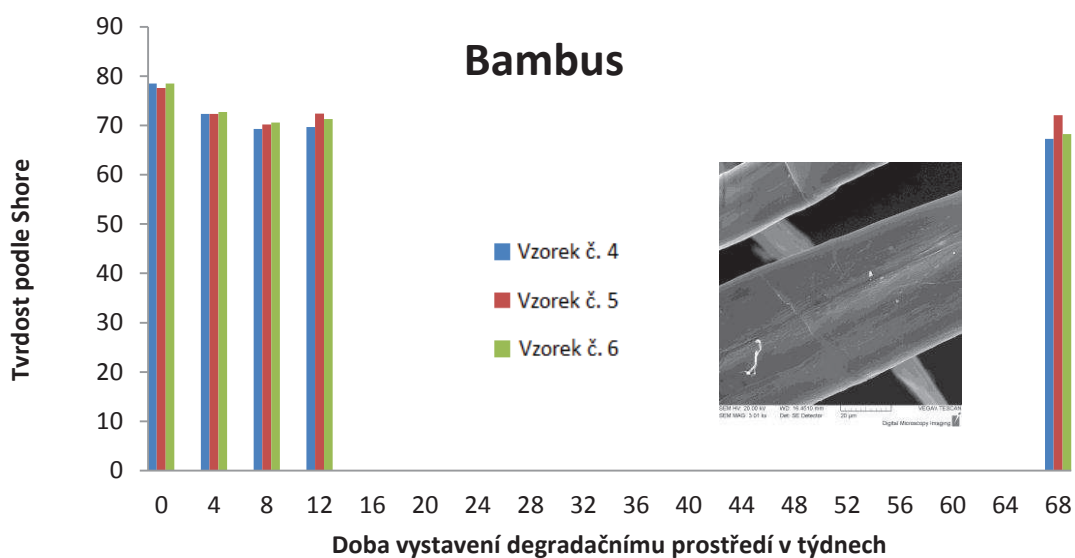


Obr. 8.56 Sója - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

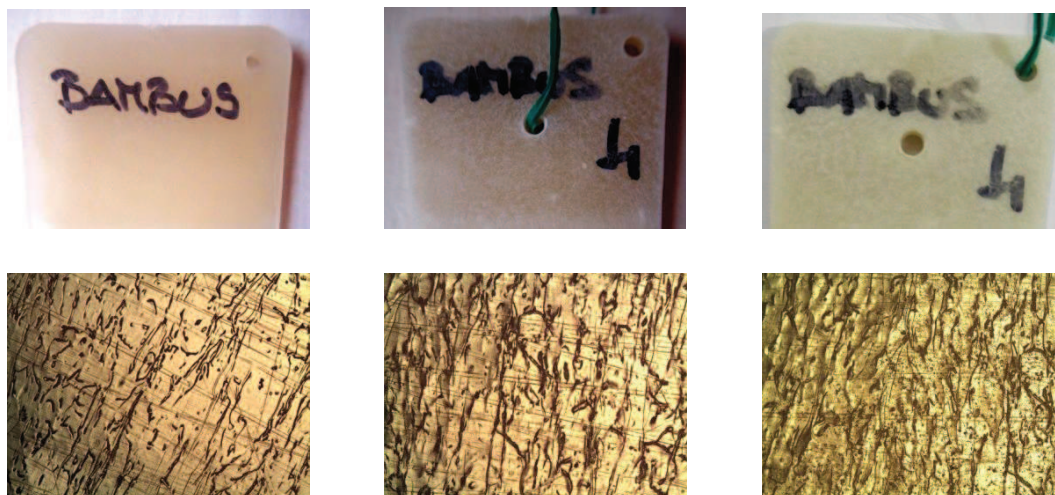


Obr. 8.57 Sója - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

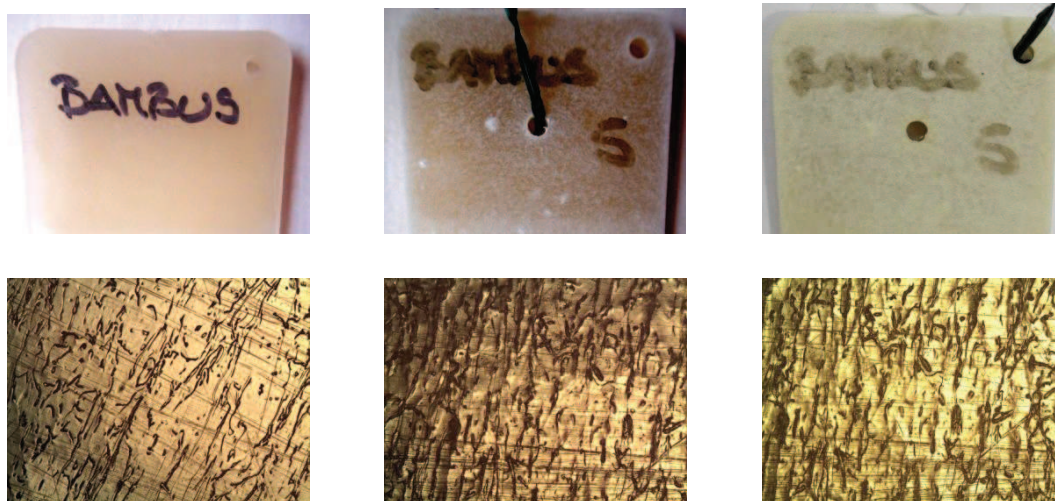
Vzorky plněné vlákny ze sóji nevykazovaly žádné narušení struktury. Tvrdost se u těchto vzorků snížila průměrně o 19 %. (Obr. 8.54 – Obr. 8.57)



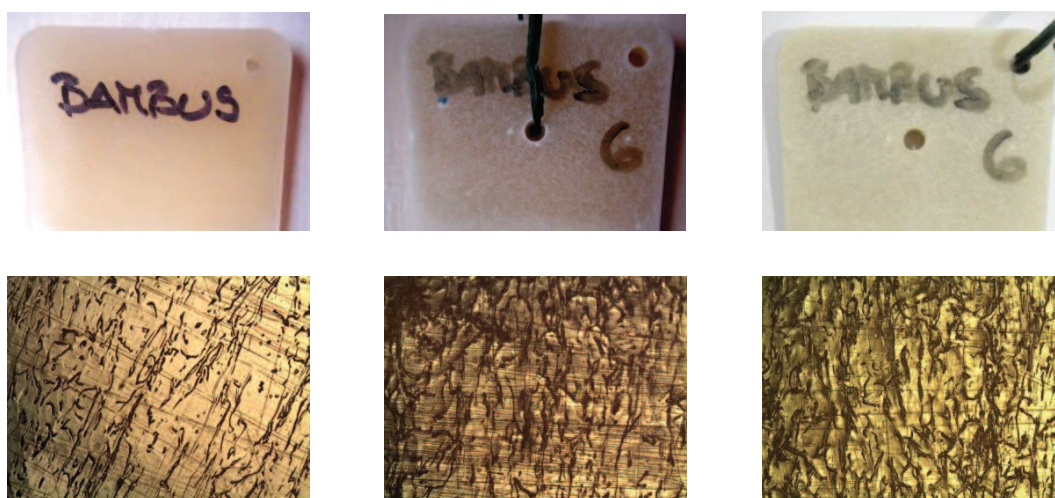
Obr. 8.58 Tvrdość podle Shore vzorku s bambusovými vlákny



Obr. 8.59 Bambus - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

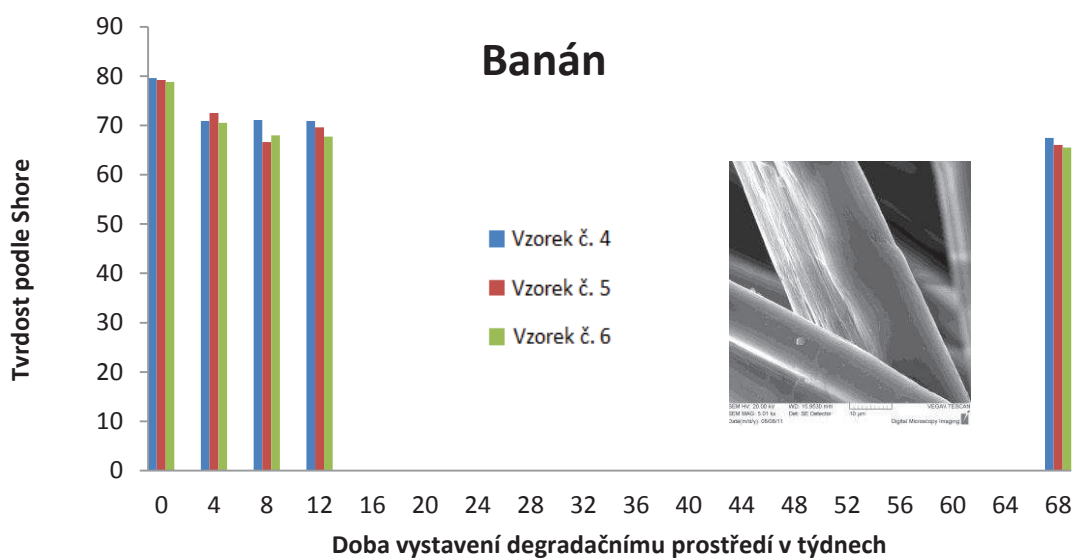


Obr. 8.60 Bambus - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.61 Bambus - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

U vzorků s bambusovými vlákny se na povrchu ukázalo pouze lokální narušení ve formě „bublin“. Žádné větší narušení nebylo pozorováno. Tvrdost vzorků klesla v tomto případě v průměru o 25 %. (Obr. 8.58 – Obr. 8.61)



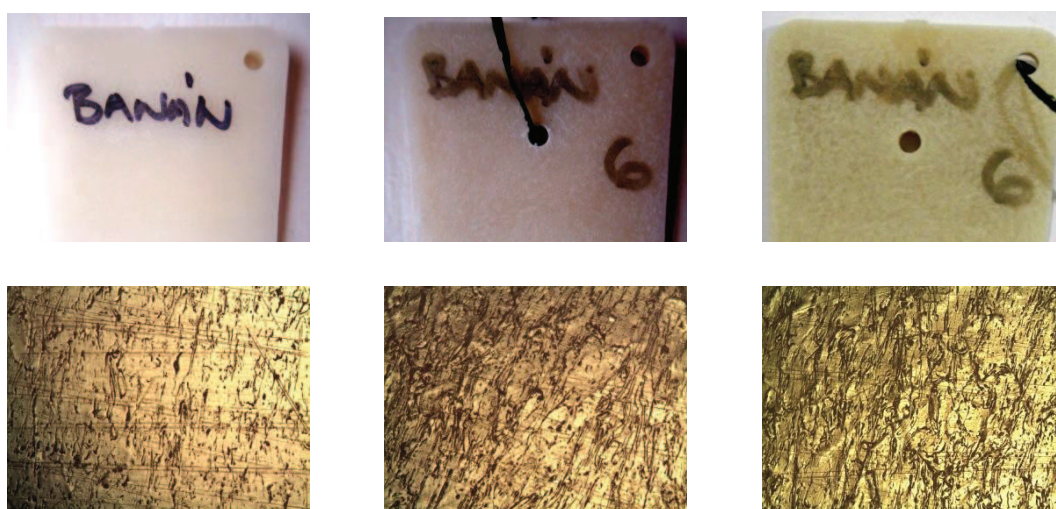
Obr. 8.62 Tvrdost podle Shore vzorku s banánovými vlákny



Obr. 8.63 Banán - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

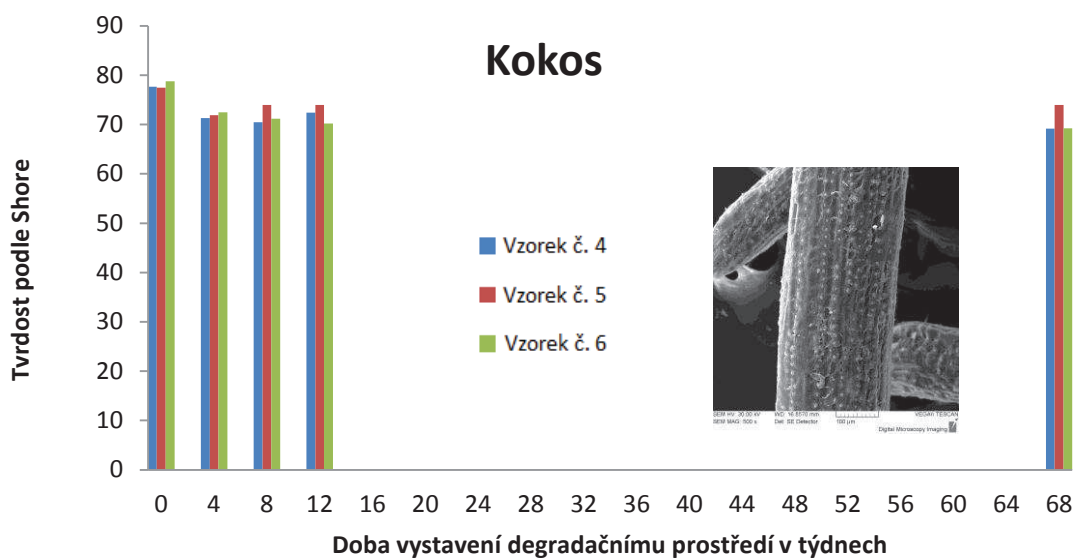


Obr. 8.64 Banán - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

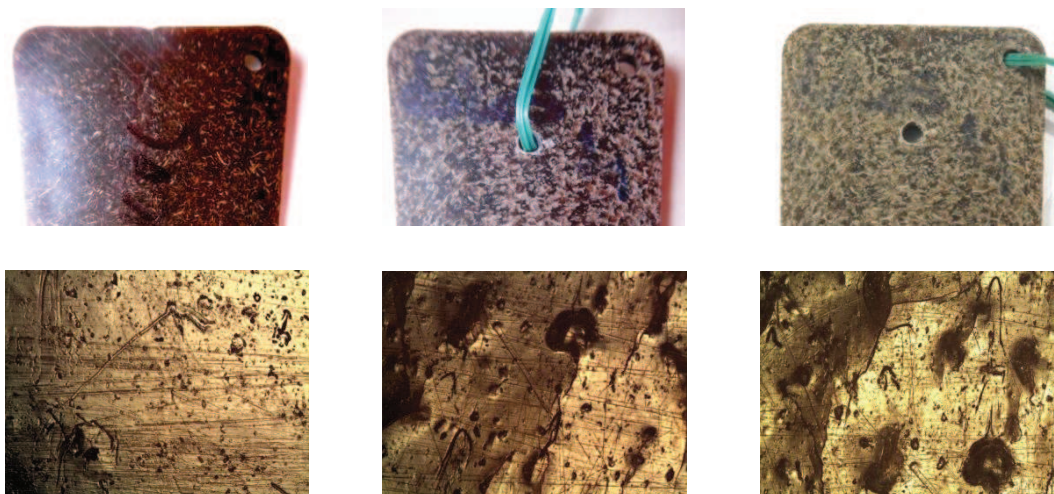


Obr. 8.65 Banán - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

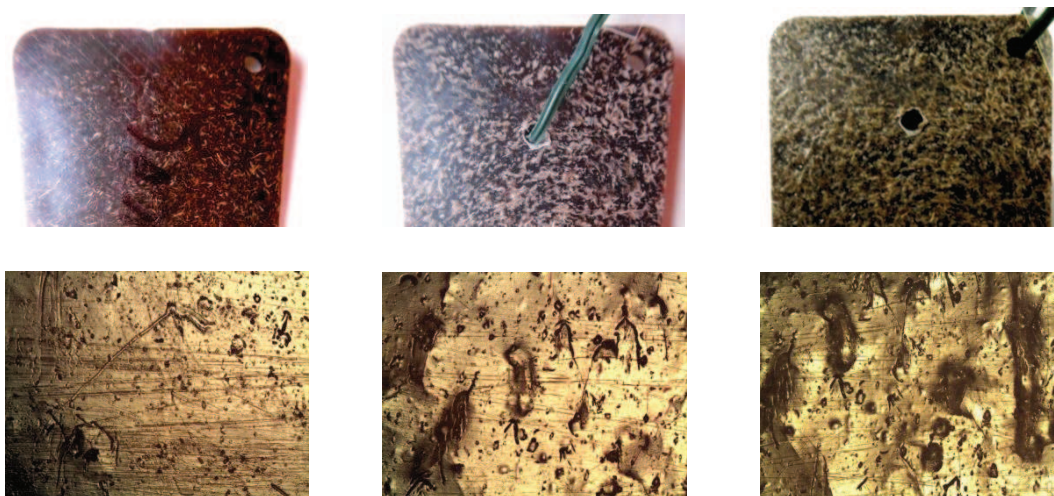
Na vzorcích s banánovými vlákny bylo zpozorováno pouze lokální narušení ve formě malých „bublin“. K žádné větší degradaci vzorku nedošlo. Tvrdost byla u těchto vzorků v průměru 19 %. (Obr. 8.62 – Obr. 8.65)



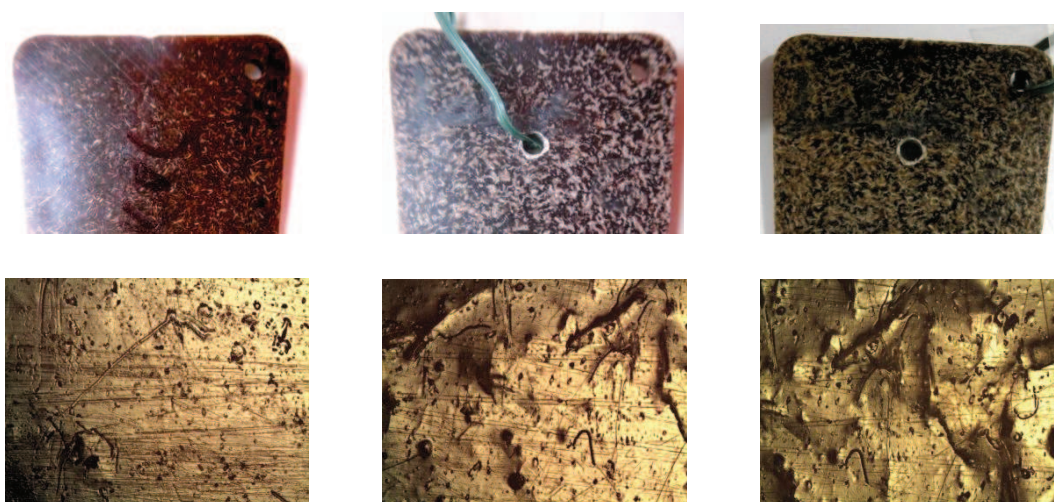
Obr. 8.66 Tvrdość podle Shore vzorku s kokosovými vlákny



Obr. 8.67 Kokos - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

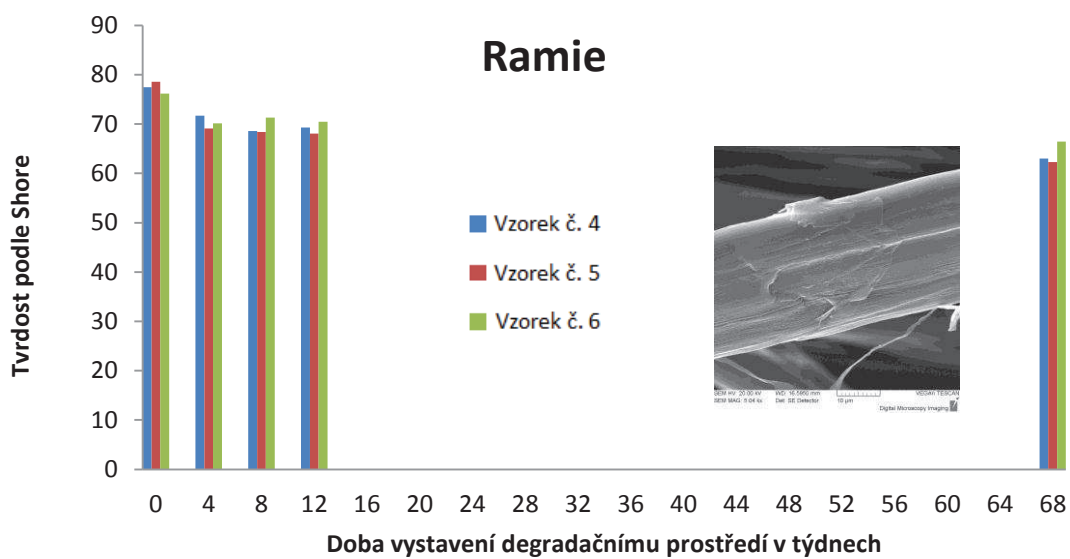


Obr. 8.68 Kokos - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

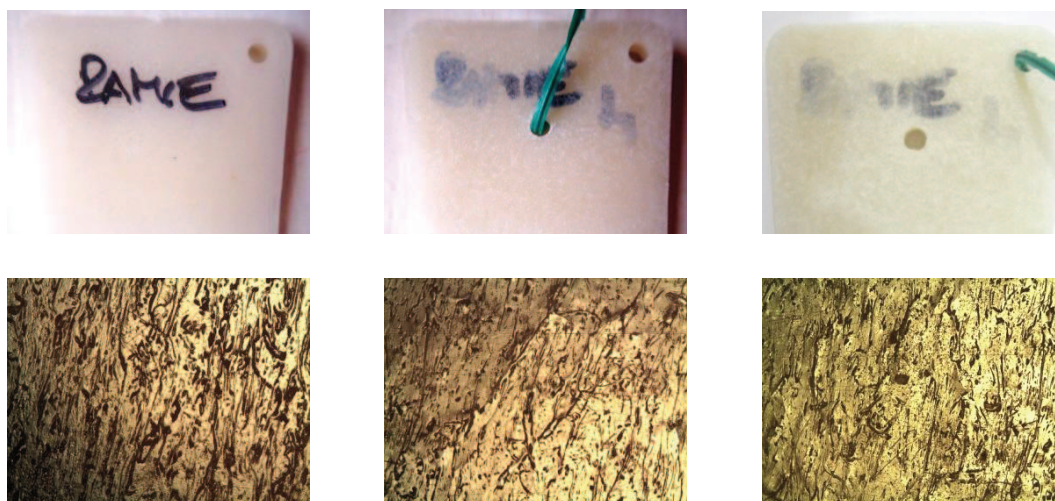


Obr. 8.69 Kokos - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

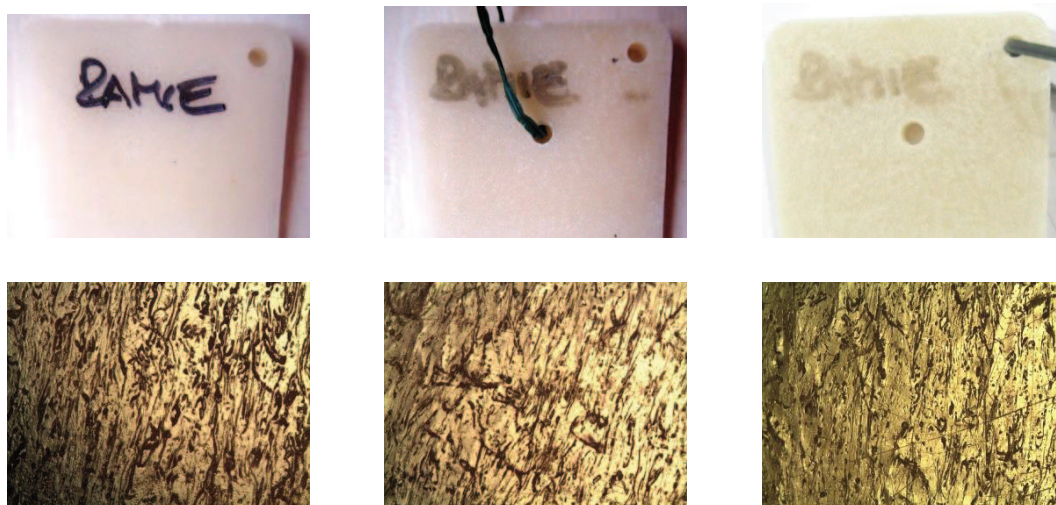
Na vzorcích s kokosovými vlákny se neukázalo žádné porušení vlivem působení degradačního prostředí. Pokles tvrdosti u těchto vzorků byl průměrně 14 %. (Obr. 8.66 – Obr. 8.69)



Obr. 8.70 Tvrdost podle Shore vzorku s vlákny z ramie



Obr. 8.71 Ramie - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

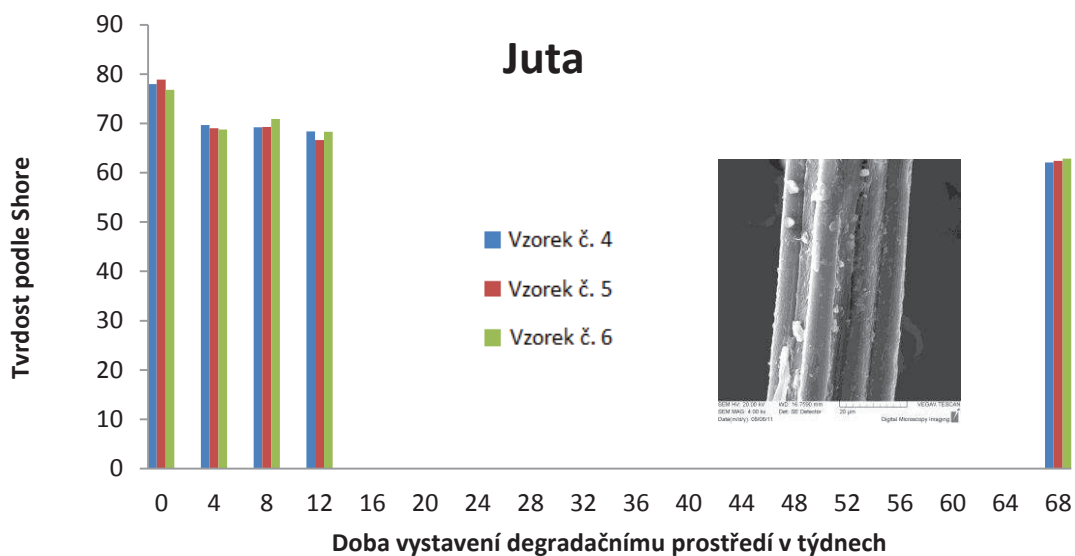


Obr. 8.72 Ramie - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

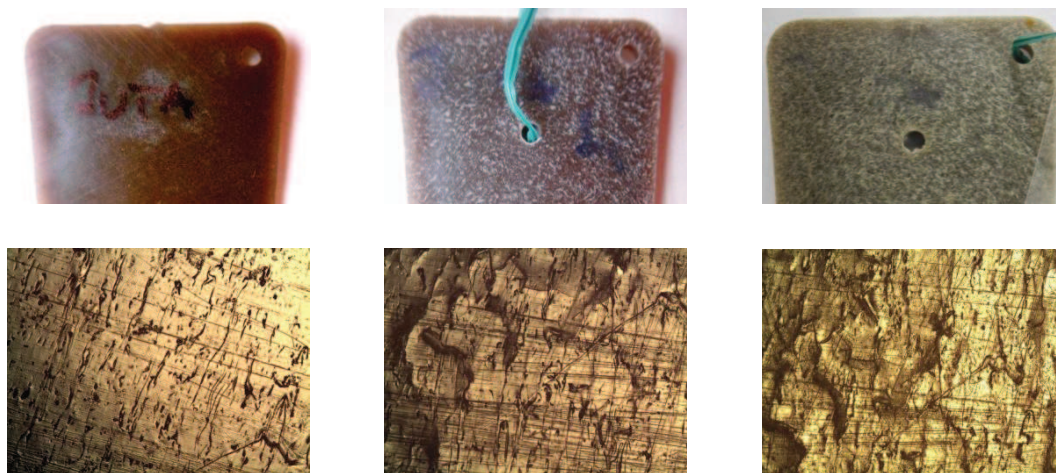


Obr. 8.73 Ramie - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

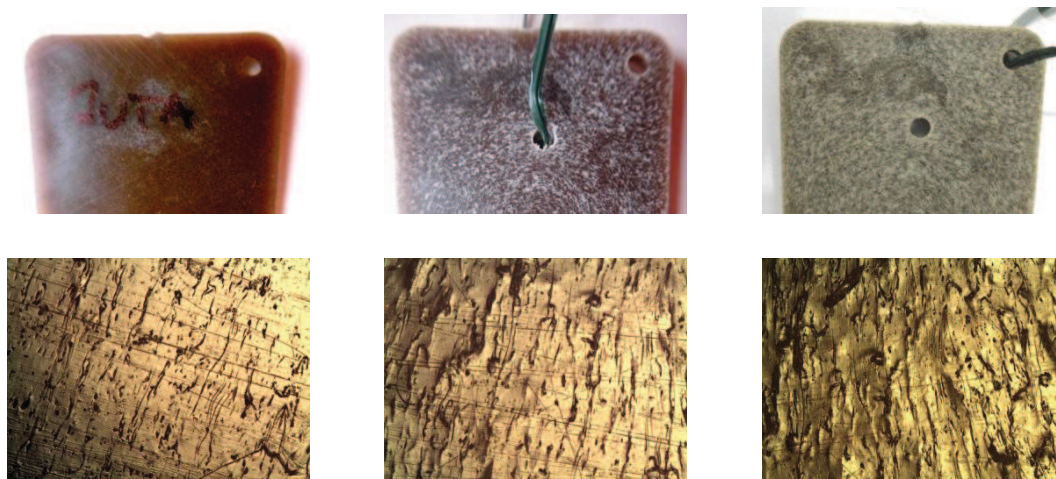
Na vzorcích plněné vlákny ramie se neprojevily ani lokální narušení struktury. Trvdost vzorků klesla průměrně o 15 %. (Obr. 8.70 – Obr. 8.73)



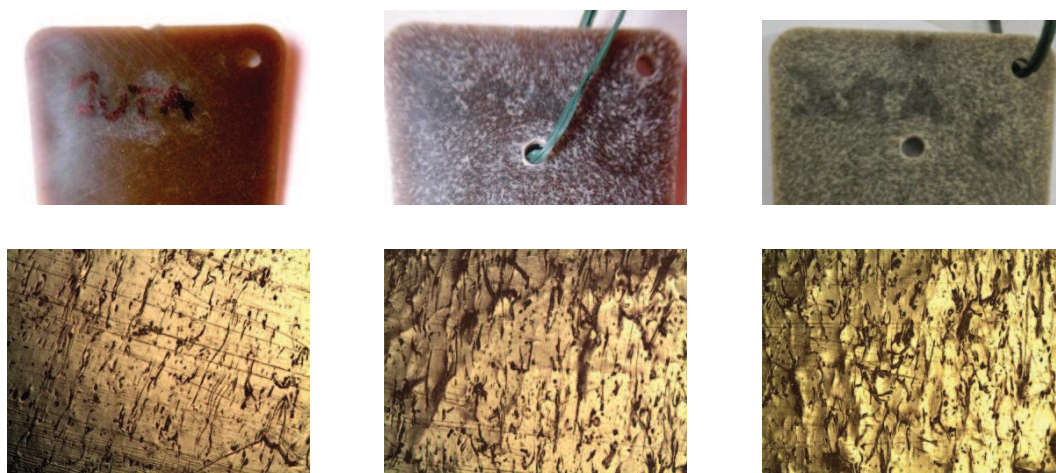
Obr. 8.74 Tvrdost podle Shore vzorku s jutovými vlákny



Obr. 8.75 Juta - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

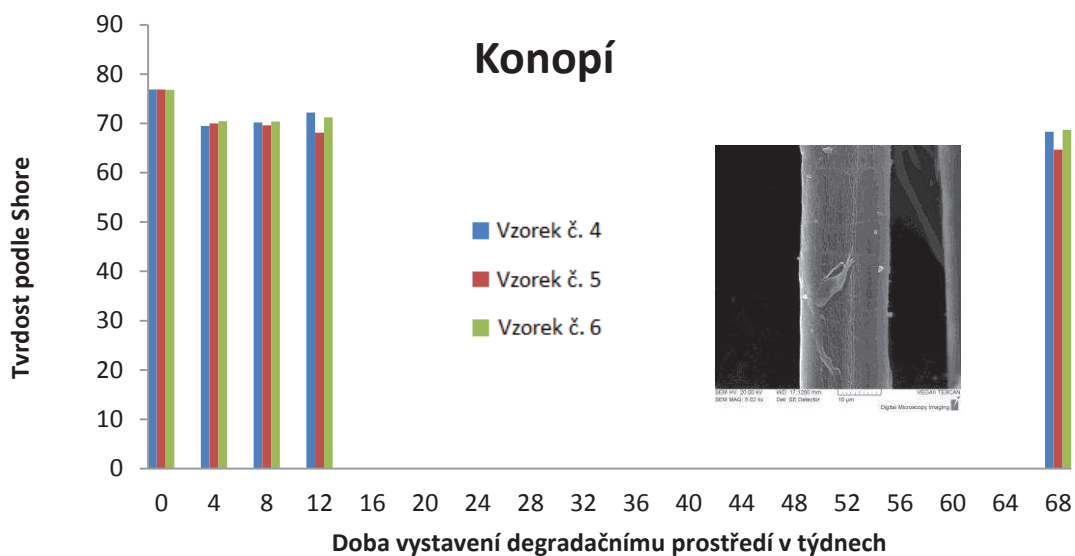


Obr. 8.76 Juta - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

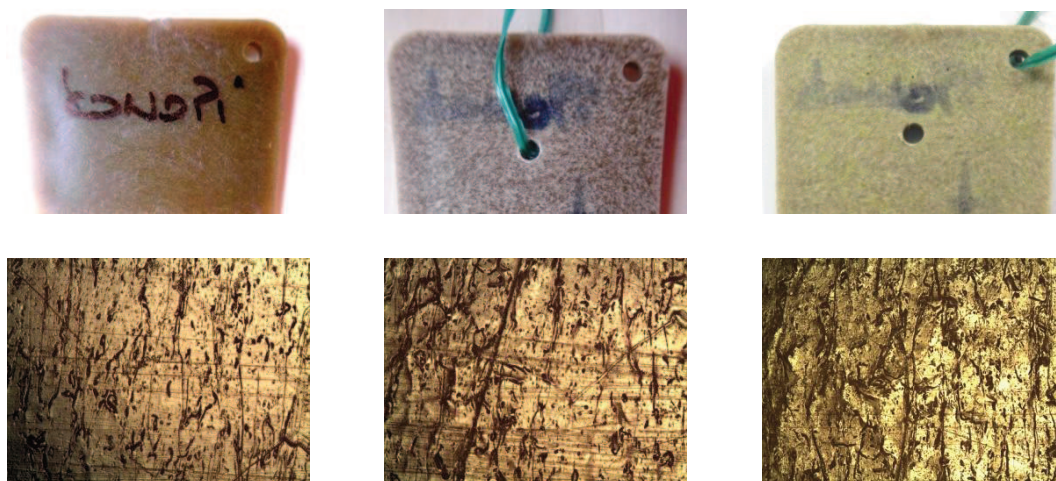


Obr. 8.77 Juta - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

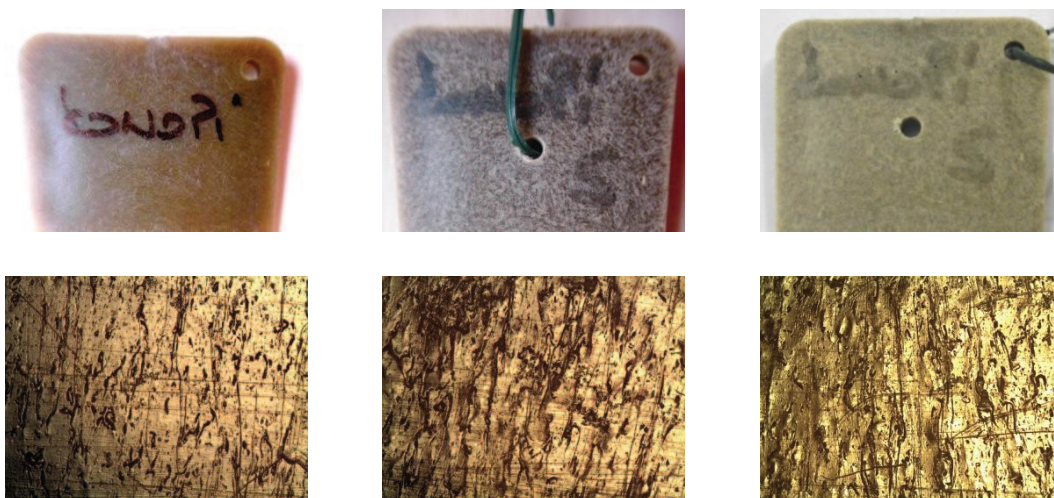
Vzorky plněné jutovými vlákny neukázaly žasný stupeň rozkladu vzorku. Tvrdost těchto vzorků klesla v průměru o 21 %. (Obr. 8.74 – Obr. 8.77)



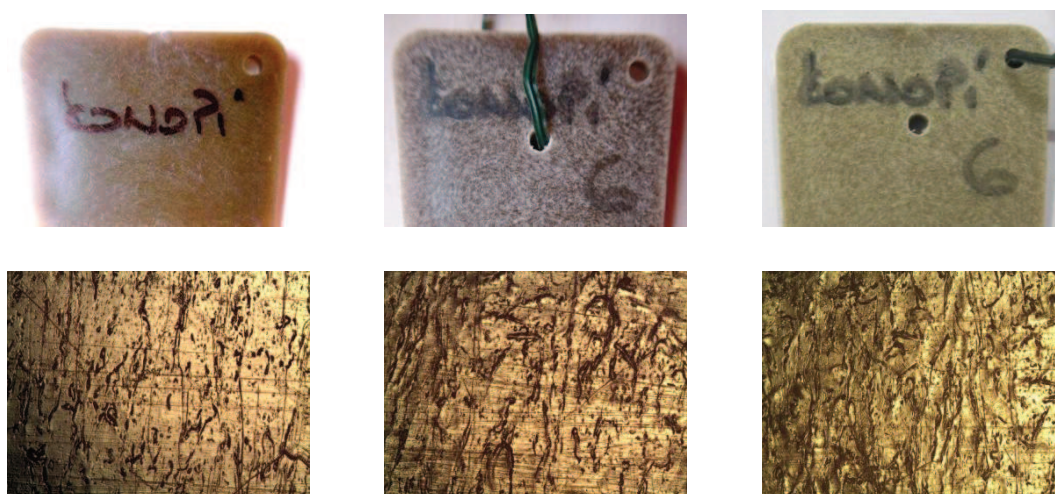
Obr. 8.78 Tvrdost podle Shore vzorku s konopnými vlákny



Obr. 8.79 Konopí - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

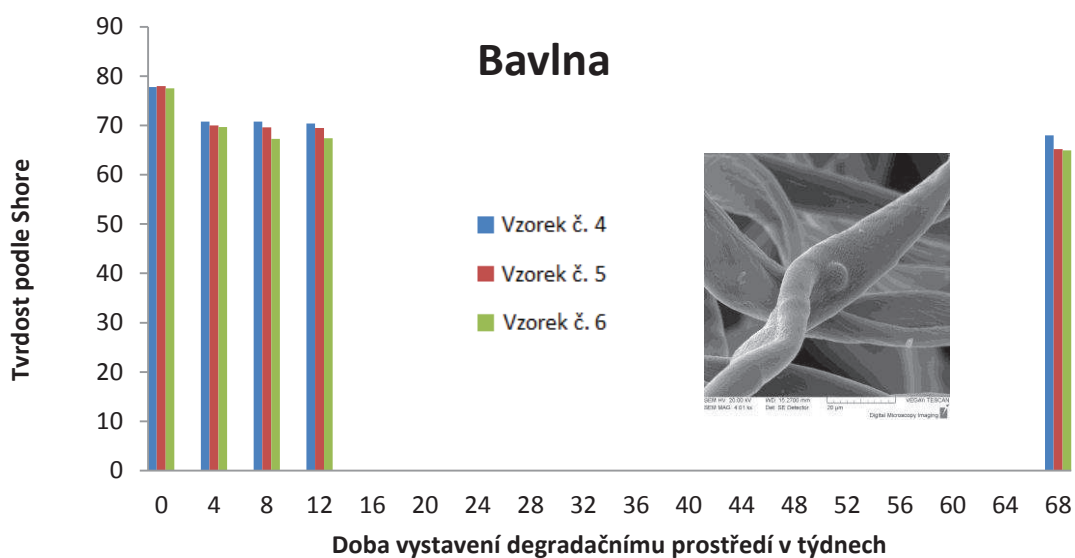


Obr. 8.80 Konopí - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

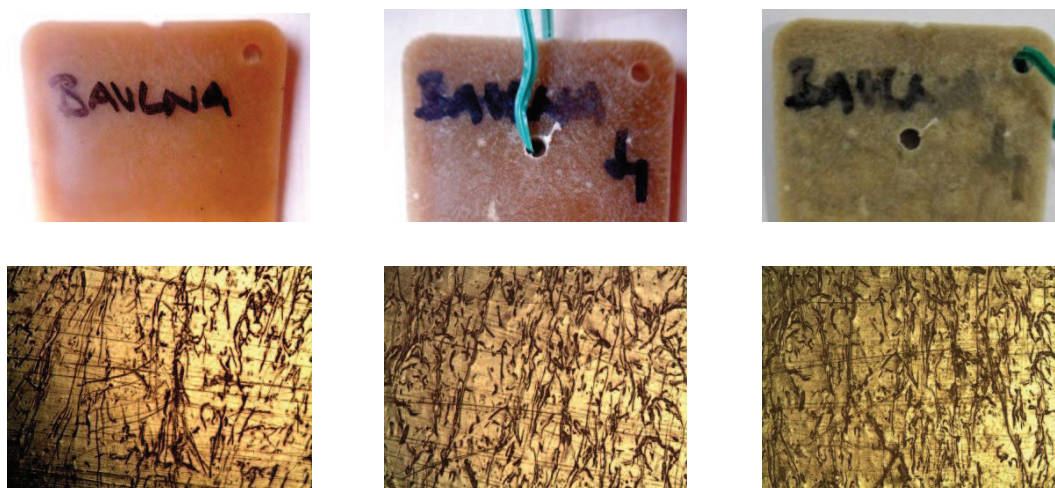


Obr. 8.81 Konopí - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

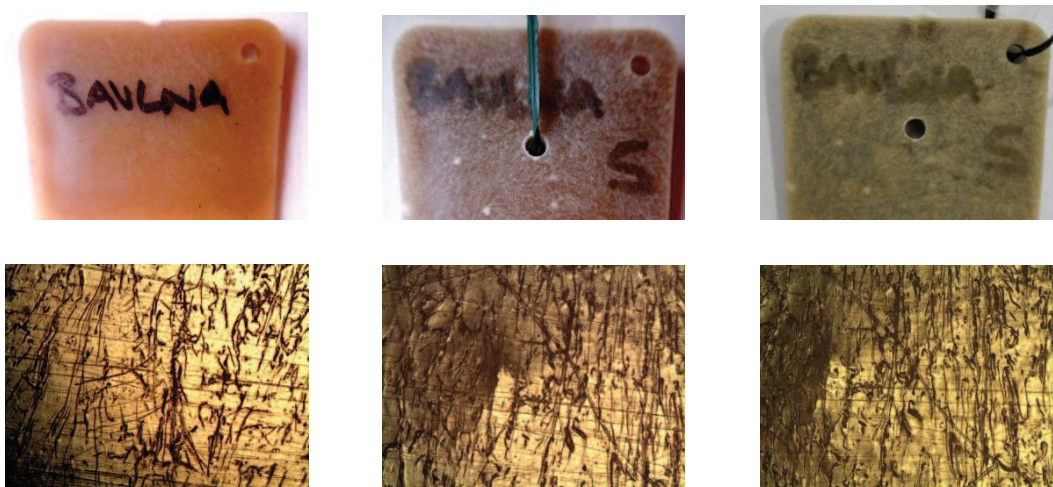
Vzorky plněné konopnými vlákny odolaly prostředí bez náznaku narušení struktury vzorku. Tvrdost konopných vzorků klesla v průměru o pouhých 10 %. (Obr. 8.78 – Obr. 8.81)



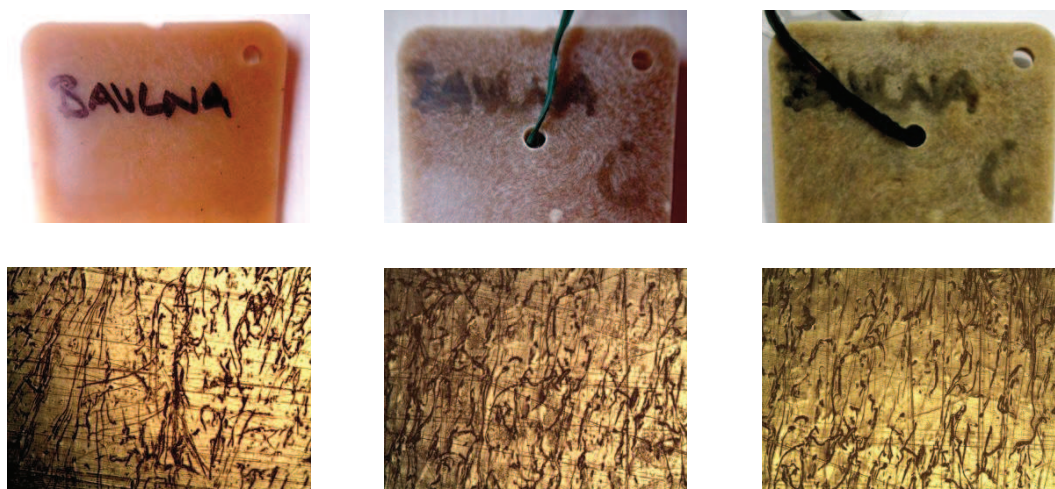
Obr. 8.82 Tvrdość podle Shore vzorku s bavlněnými vlákny



Obr. 8.83 Bavlna - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

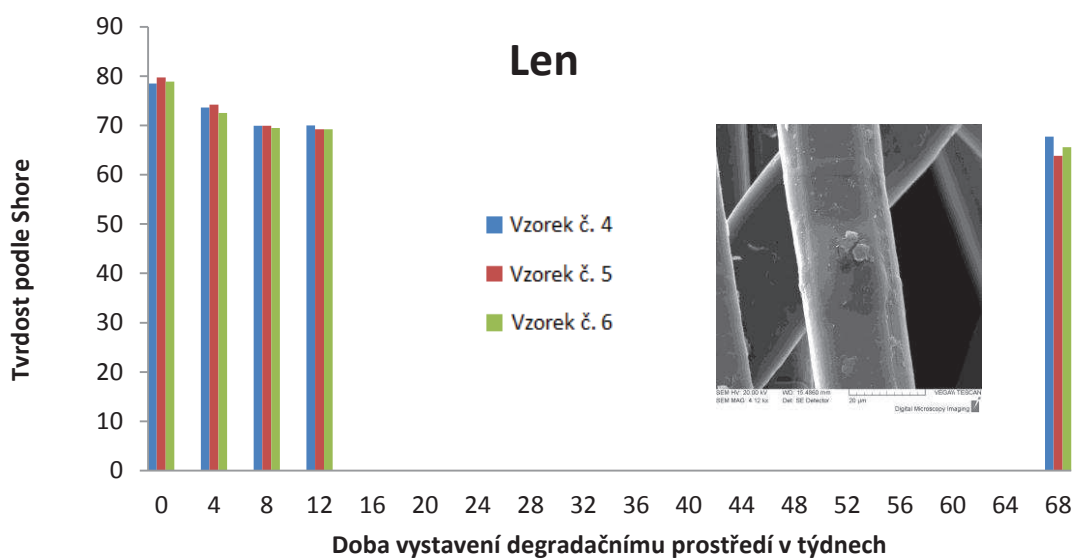


Obr. 8.84 Bavlna - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

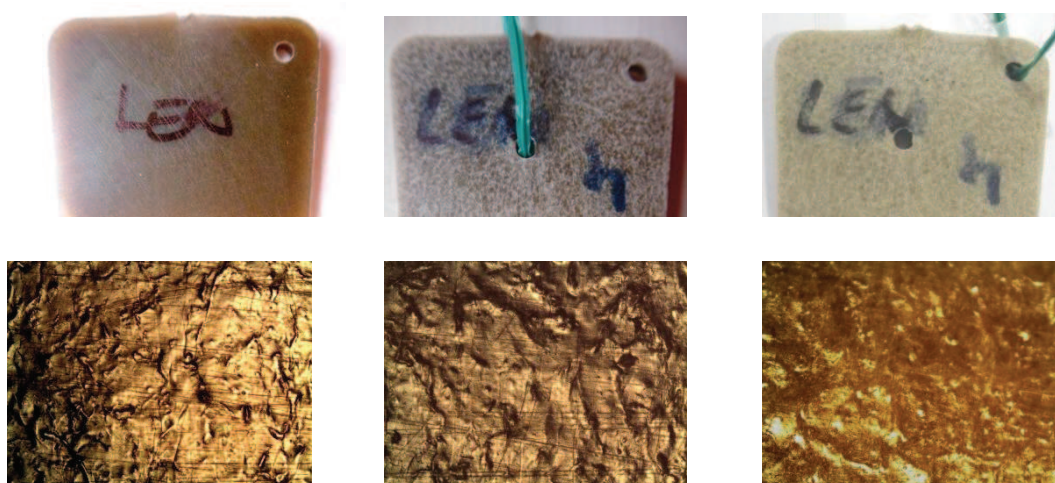


Obr. 8.85 Bavlna - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

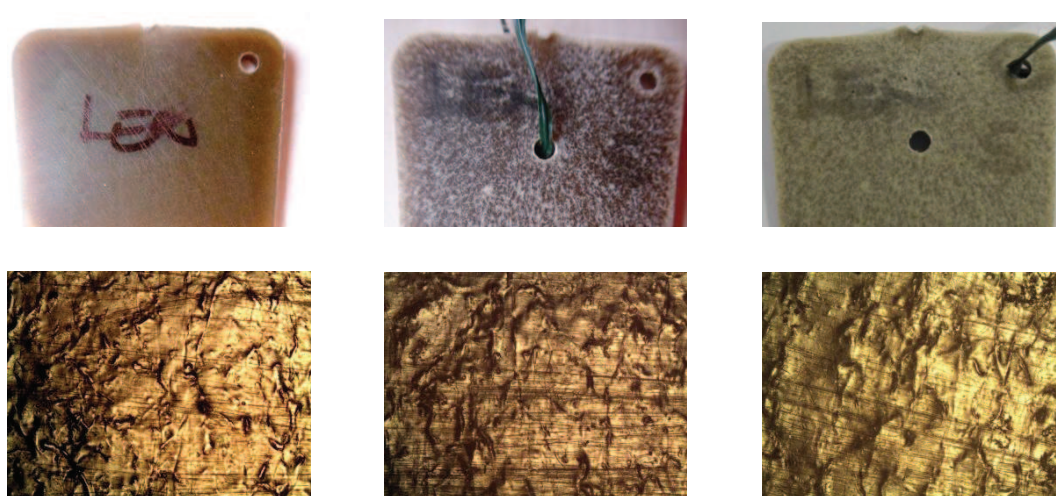
U vzorků plněných bavlněnými vlákny se degradace projevila pouze lokálním narušením vzorku ve formě „bublin“ a změnou barvy. Tvrdost vzorků klesla v průměru o 20 %. (Obr. 8.82 – Obr. 8.85)



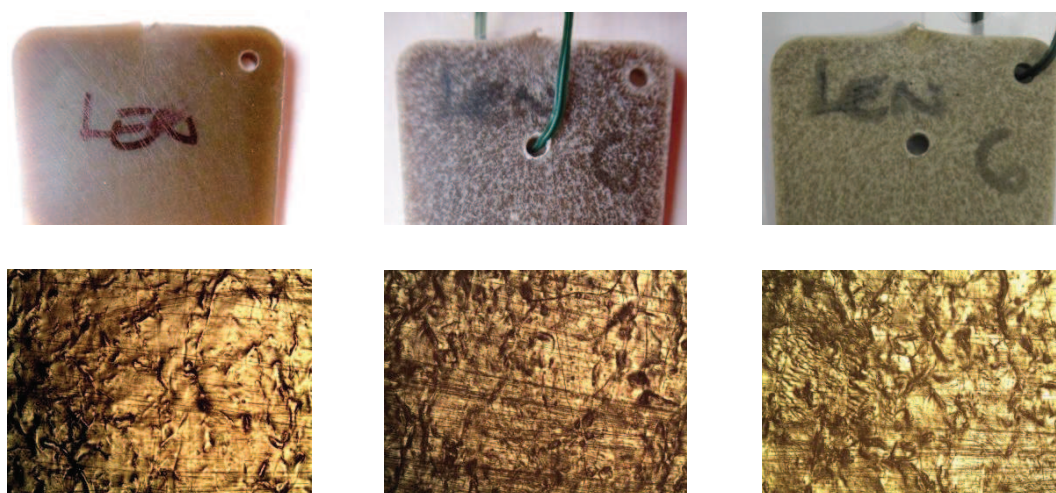
Obr. 8.86 Tvrdost podle Shore vzorku se lněnými vlákny



Obr. 8.87 Len - vzorek číslo 4 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.88 Len - vzorek číslo 5 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)



Obr. 8.89 Len - vzorek číslo 6 (vzorek: na začátku testu - vlevo, po 12 týdnech - uprostřed, na konci testu - vpravo)

Na vzorcích plněných lněnými vlákny se degradace projevila pouze poklesem tvrdosti vzorku a to průměrně o 13 %. Žádné narušení povrchu nebylo zaznamenáno. (Obr. 8.86 – Obr. 8.89)

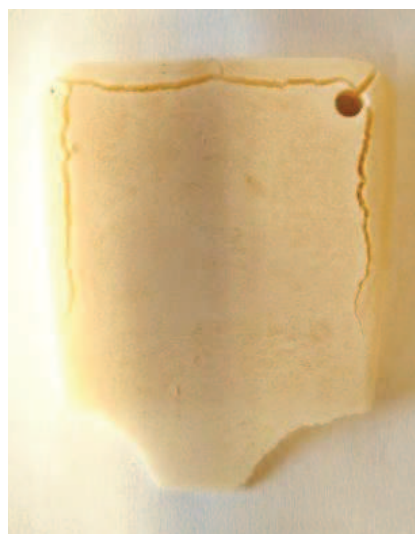
8.3 Kyselina octová (96%) - varianta 1

Vzorky získané tímto testem vykázaly značné narušení celkové struktury jednotlivých vzorků. U vzorků byl prokázán pokles tvrdosti a výrazné zvýšení křehkosti vzorků. Zjištěný pokles tvrdosti nebyl u všech vzorků stejný. Hodnoty naměřené jsou uvedeny v tabulce Tab. 4.

Tab. 4. Porovnání hodnot tvrdosti

	Původní tvrdost vzorku	Tvrdost vzorku vystavení působení kyseliny octové
Banán	76,4 ± 0,4	57,9 ± 0,7
Buničina	76,7 ± 0,7	52,9 ± 3,1
Vlna	76,5 ± 0,6	60 ± 1,1
Bavlna	77,7 ± 0,6	49 ± 2,3
Ramie	77,3 ± 1,2	58,2 ± 0,9
Konopí	77,2 ± 0,4	58,9 ± 1,3
Sója	79 ± 0,6	59,3 ± 3,1
Bambus	77,6 ± 0,3	58,4 ± 1,8
Len	78,6 ± 0,8	58,5 ± 1,8
Juta	78,7 ± 0,5	59 ± 2,6
Kokos	78,1 ± 0,4	49,7 ± 2,5

Všechny degradované vzorky vykazovaly podobný pokles tvrdosti a křehkost, viz Tab. 4. Při vizuálním hodnocení vypadaly zkušební vzorky velice podobně. Tedy použitý typ a druh vláken neměl výrazný vliv na proces degradace. Porovnání původní vzorků před aplikací kyseliny octové a vzorky, na které působila kyselina octová, jsou uvedeny na Obr. 8.90 - Obr. 8.100.



Obr. 8.90 Vzorky s bambusovými vlákny: původní (vlevo), zdegradovaný (vpravo)



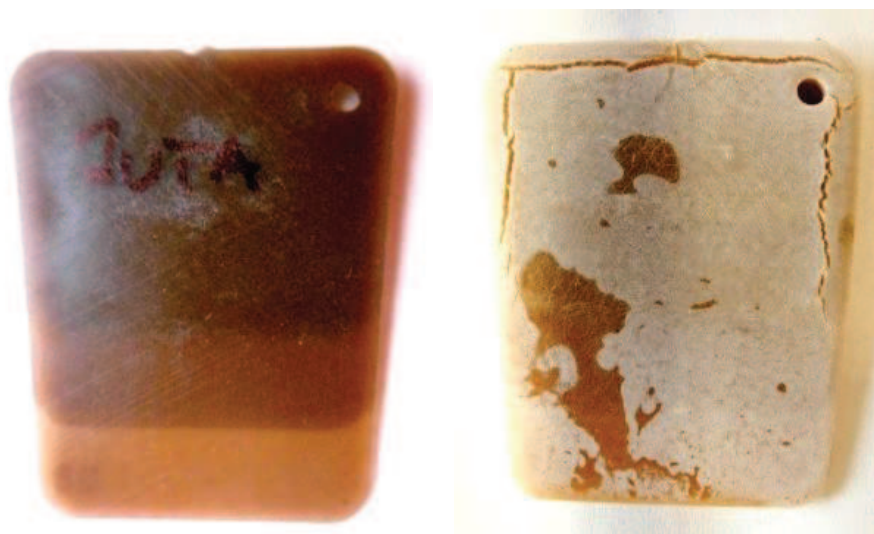
Obr. 8.91 Vzorky s banánovými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



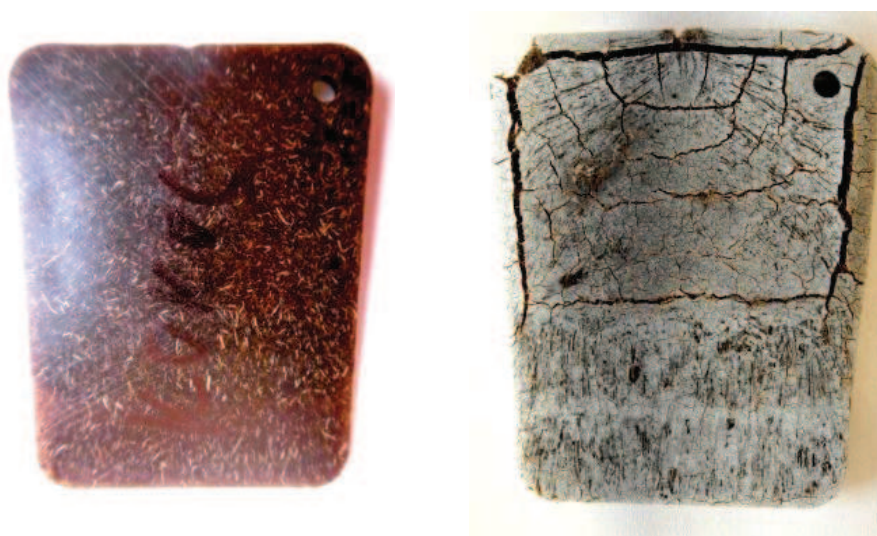
Obr. 8.92 Vzorky s bavlněnými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.93 Vzorky s vlákny z buničiny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.94 Vzorky s jutovými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.95 Vzorky s kokosovými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.96 Vzorky s konopnými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.97 Vzorky se lněnými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.98 Vzorky s vlákny z ramie: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.99 Vzorky s sojovými vlákny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)



Obr. 8.100 Vzorky s vlákny z vlny: původní (vlevo) a zdegradovaný (vpravo)

8.4 Kyselina octová (96%) - varianta 2

Zkouškou „varem“ v kyselině octové bylo zjištěno, že po velmi rychlém uvedení kyseliny octové do varu se vzorky začaly rozpouštět. Nejprve došlo k rozpuštění části o tloušťce 0,8mm a to v čase 5 minut. V další fázi došlo k rozpuštění stěny o tloušťce 1,5mm a to v čase 16 minut. Zbylá (masivnější část vzorku) se pak úplně rozpustila po 1 hodině a 40 minutách.

Během testu bylo zjištěno, že v tomto případě typ plniva (druh použitých vláken) neovlivňuje rychlost degradace vzorku. Je to patrně způsobeno tím, že je především chemicko-tepelně rozrušována matrice a vlákna tento proces nijak výrazně neovlivňují.

9 Závěr

Cílem diplomové práce bylo hodnocení biodegradability PLA kompozitů s přírodními vláknennými plnivý. Práce má dvě hlavní části, část teoretickou a část experimentální. Na závěr diplomové práce je provedeno vyhodnocení získaných hodnot a diskuze výsledků. Teoretická část se zabývala rešerší biodegradabilních polymerů, biodegradačních procesů a přírodních vláken. Experimentální část se zabývala jednak popisem vstupních materiálových dat a jednak popisem výroby vzorků, aplikací rozdílných degradačních prostředí a hodnocení stupně degradace v závislosti na prostředí a typu vláken. Vzorky byly podrobeny vizuálnímu hodnocení, mikroskopickému hodnocení a hodnocení tvrdosti. Z výsledků získaných během této diplomové práce lze vyvodit následující:

- 1) Největší stupeň degradace vykázaly vzorky plněné vlákny z buničiny. A to jak při použití metody kompostování, tak při aplikaci bakteriálních roztoků. Z tohoto hlediska je tato kombinace materiálů (PLA + vlákna buničiny) nejvýhodnější pro biologický rozpad.
- 2) Jako nejúčinnější způsob degradace se ukázal var v kyselině octové. K úplné degradaci vzorků zde došlo za 1 hodinu 40 minut. Tento způsob je velmi rychlý, ale jednak není ekologický a jednak je průmyslově téměř nepoužitelný.
- 3) Jako druhý nejúčinnější způsob se ukázal ponor do kyseliny octové. Vzorky po aplikaci této metody vykazovaly největší snížení tvrdosti a výrazné zvýšení křehkosti.
- 4) Degradace vzorků v prostředí bakteriálních roztoků probíhá výrazně pomaleji než v prostředí kompostu.
- 5) Typ použitých vláken má vliv na tvrdost vzorku v závislosti na použitém prostředí (viz Tab. 5, kapitola 8)

Tab 5. Procentuální porovnání poklesu tvrdosti pro zvolené metody a typ přírodních vláken

	Pokles tvrdosti vzorků [%]		
	Kompostované vzorky	Vzorky z bakteriálních roztoků	Vzorky z kyseliny octové
Banán	11	19	24
Buničina	25	20	31
Vlna	20	15	22
Bavlna	12	20	37
Ramie	6	15	25
Konopí	12	10	24
Sója	10	19	25
Bambus	14	25	25
Len	14	13	26
Juta	12	21	25
Kokos	9	14	36

Závěr: Biodegradabilní polymery jsou vzhledem k svým vlastnostem a vzhledem ke své podstatě výroby určitě krokem správným směrem, protože jejich vliv na environmentální aspekty je mnohem nižší, než u syntetických plastů. Proto zkoumání vlastností 100 % biodegradabilních kompozitů a jejich aplikaci v průmyslu je velmi zajímavou oblastí nejenom v dnešní době, ale hlavně do budoucna. Do této oblasti přispěla i tato diplomová práce.

Seznam použité literatury

- [1] LENFELD, P.: *Technologie II – 2.část (Zpracování plastů)*. Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-037-X.
- [2] ZEMAN, L.: *Vstřikování plastů*. Nakladatelství BEN, 2009 ISBN 80-7300-026-1.
- [3] KROISOVÁ, D.: *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. TU v Liberci, 2009. 78 s. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [4] PETERA P., *Studie vlastností biopolymeru HL 103 v souvislosti s fyzikálním stárnutím*, Liberec, 2008, Diplomová práce, TU v Liberci.
- [5] FAŠNIOK J., *Biologicky odbouratelné polymerní materiály*. Liberec, 2010, Bakalářská práce, TU v Liberci.
- [6] Technomat: *Nekovové materiály* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://www.techno-mat.cz/kmt-nem/>
- [7] MELICHÁRKOVÁ P., *Polymery s řízenou životností*. Zlín, 2008, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [8] OBRÁZEK: *Krab africký* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://www.animalsholding.cz/p137--cardisoma-armatum.html>
- [9] OBRÁZEK: *kolagen* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://www.egoendermologia.pl/zabiegi-wspomagajace-kolagenowe.html>
- [10] FILIP J., *Sledování aerobního rozkladu polymerních směsí na bázi PCL/PHB a na bázi PLA*. Zlín, 2009, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [11] OBRÁZEK: *PGA* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://www.intechopen.com/books/biodegradation-life-of-science/biodegradable-polymers>
- [12] KUCHARCZYK P., *Kyselina mléčná a syntéza polylaktidu*. Zlín, 2008, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

-
- [13] NEČASOVÁ V., *Bioresorbovatelné polymery pro zdravotnické aplikace*. Zlín, 2013, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [14] OBRÁZEK: *Domácí kompost* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://homen.vsb.cz/hgf/546/Materialy/Bara/vyuziti.html>
- [15] OBRÁZEK: *Komunitní kompost* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na http://old.ekodomov.cz/index.php?id=minimaliz_biodp_komunit_kompost
- [16] OBRÁZEK: *Stálá kompostování na zastřešené, vodohospodářsky zabezpečené plošeování* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/plochy-vhodne-pro-kompostovani-v-pasovych-hromadach>
- [17] WIKPEDIA: *Bavlna* [online]. [cit. 3.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Bavlna>
- [18] OBRÁZEK: *Bavlník* [online]. [cit. 8.5.2014]. Dostupný na <http://semeniste.cz/jinak-uzitecne-rostliny/42-bavlnik-bylinny-gossypium-herbaceum-semena-bavlniku-5-ks.html>
- [19] WIKPEDIA: *Vlna* [online]. [cit. 8.5.2014]. Dostupný na http://cs.wikipedia.org/wiki/Ovčí_vlna
- [20] WIKPEDIA: *Len* [online]. [cit. 8.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Len>
- [21] EKOVESNÍČKY: *Len* [online]. [cit. 8.5.2014]. Dostupný na http://wwwold.ekovesnicky.cz/remesla/textilni_vlakna_1.html, 04/2014
- [22] OBRÁZEK: *Len setý* [online]. [cit. 10.5.2014]. Dostupný na <http://www.spektrumzdravi.cz/len-sety-linum-usitatissimum>
- [23] WIKPEDIA: *Juta* [online]. [cit. 8.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Juta>
- [24] OBRÁZEK: *Jutovník* [online]. [cit. 12.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Jutovn%C3%ADk>

- [25] WIKPEDIA: *Buničina* [online]. [cit. 12.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Buničina>
- [26] OBRÁZEK: *Smrk ztepilý* [online]. [cit. 12.5.2014]. Dostupný na http://cs.wikipedia.org/wiki/Smrk_ztepil%C3%BD
- [27] WIKPEDIA: *Sója luštinatá* [online]. [cit. 12.5.2014]. Dostupný na http://cs.wikipedia.org/wiki/Sója_luřtinatá
- [28] OBRÁZEK: *Sója* [online]. [cit. 12.5.2014]. Dostupný na <http://www.veda.cz/article.do?articleId=66330>
- [29] WIKPEDIA: *Ramie* [online]. [cit. 13.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ramie>
- [30] OBRÁZEK: *Ramie* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://davesgarden.com/guides/pf/showimage/214522/#b>
- [31] WIKPEDIA: *Konopí* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na http://cs.wikipedia.org/wiki/Konopné_textilní_vlákno
- [32] OBRÁZEK: *Konopí* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.denik.cz/zlinsky-kraj/technicke-konopi-na-klecuvce-laka-20120726-etsf.html>
- [33] WIKPEDIA: *Bambusové vlákno* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na http://cs.wikipedia.org/wiki/Bambusové_vlákno
- [34] OBRÁZEK: *Konopí* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.vesmat.cz/bambus/index.htm>
- [35] WIKPEDIA: *Banánovník* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://cs.wikipedia.org/wiki/Ban%C3%A1novn%C3%ADk>
- [36] OBRÁZEK: *Banánovník* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.garten.cz/foto/cz/11052/>
- [37] WIKPEDIA: *Kokosové textilní vlákno* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na http://cs.wikipedia.org/wiki/Kokosové_textilní_vlákno

-
- [38] OBRÁZEK: *Kokos* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.receptyonline.cz/kokos--1179.html>
- [39] RETSCH: *Střížnýmlýn* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.retsch.cz/cz/>
- [40] ZAMAK: *Extrudační linka* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.gdk.cz/en/lablines/>
- [41] OBRÁZEK: *Arburg 270 S* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.packagingeurope.com/Packaging-Europe-News/45464/Arburg-at-NPE-2012-in-Orlando.html>
- [42] OBRÁZEK: *Kompostér* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://kompostery.heureka.cz/m-a-t-komposter-450-l/>
- [43] OBRÁZEK: *Urychlovač kompostů* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.zeleneudoli.cz/urychlovac-kompostu-2-l/d-37963/>
- [44] OBRÁZEK: *Čistič odpadů* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://bakterie-a-enzymy.cz/cistic-odpadu-bioline>
- [45] OBRÁZEK: *Bakterie do žump a septiků* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://bakterie-a-enzymy.cz/bakterie-do-zump-a-septiku-bioseptik>
- [46] OBRÁZEK: *Leica DM 2500 P* [online]. [cit. 17.5.2014]. Dostupný na <http://www.directindustry.com/prod/leica-microsystems/polarization-microscopes-9173-393164.html>