



# **Diplomová práce**

# Změna dynamicko-mechanických vlastností vlivem UV záření

Studijní program: Autor práce: Vedoucí práce: N0723A270001 Textilní inženýrství **Bc. Jan Kabát** Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D. Katedra materiálového inženýrství

Liberec 2023





# Zadání diplomové práce

# Změna dynamicko-mechanických vlastností vlivem UV záření

Jméno a příjmení: Osobní číslo: Studijní program: Zadávající katedra: **Bc. Jan Kabát** T21000021 N0723A270001 Textilní inženýrství Katedra netkaných textilií a nanovlákenných materiálů 2022/2023

Akademický rok:

# Zásady pro vypracování:

- Vypracujte literární rešerši na téma využití biopolymerů jako náhrady syntetických polymerů. Popište možnosti, výhody a nevýhody použití biopolymerů v běžném životě. Zaměřte se na polymery na bázi kyseliny polymléčné (PLA).
- 2. Popište metodiku výroby PLA fólií použitých pro experiment.
- 3. Na sérii vzorků navrhněte a proveďte experiment, při kterém pomocí dynamicko-mechanické analýzy proměříte PLA fólie s přírodním plnivem.
- 4. Naměřená data vyhodnoťte a posuďte vliv UV záření na změnu dynamicko-mechanických vlastností sledovaných PLA fólií.

Rozsah grafických prací: Rozsah pracovní zprávy: Forma zpracování práce: Jazyk práce: dle potřeby dokumentace 40-60 dle potřeby tištěná/elektronická čeština

## Seznam odborné literatury:

• NARAIN, Ravin. *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. B.m.: Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-816807-3

L.S.

- A.K. Mohanty, M. Manjusri and T. D. Lawrence, Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites, CRC Press, Boca Raton, 1st edn, 2005
- ENDRES, Hans-Josef a Andrea SIEBERT-RATHS. *Engineering biopolymers: markets, manufacturing, properties, and applications*. Cincinnati: Hanser Publishers, 2011. ISBN 978-1-56990-461-9.

Vedoucí práce:Ing. Miroslava Pechočiaková, Ph.D.<br/>Katedra materiálového inženýrstvíDatum zadání práce:1 listopadu 2022

Datum zadání práce:1. listopadu 2022Předpokládaný termín odevzdání:8. ledna 2024

doc. Ing. Vladimír Bajzík, Ph.D. děkan doc. Ing. Jiří Chvojka, Ph.D. vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2022

# Prohlášení

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

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

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

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

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

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

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

# Poděkování

Rád bych poděkoval paní Ing. Miroslavě Pechočiakové Ph.D. za odborné vedení diplomové práce. Další poděkování patří celé Textilní fakultě, všem, kteří mi v průběhu psaní diplomové práce umožnili řadu odborných konzultací. V neposlední řadě bych rád poděkoval své rodině, která mi poskytla po celou dobu studia duševní, materiální a finanční podporu, bez které by tato práce nemohla vzniknout.

#### Anotace

Diplomová práce poukazuje na možnosti nahrazení polymerů ze syntetických materiálů s obtížnou samovolnou degradací, za materiály, které mají zajištěnou dostatečnou recyklaci, případně samovolný rozklad. Ve světovém měřítku by používání těchto materiálů mohlo vyřešit otázku recyklace jednorázových produktů ze syntetických polymerů, které jsou značnou ekologickou hrozbou.

Tato diplomová práce se v experimentální části zabývá návrhem a výrobou jednofázových a dvoufázových biodegradabilních systémů ve formě kompozitních fólií s matricí PLA, za přidání přírodních hydrofilních plniv. Dále je řešena změna mechanických vlastností vlivem osvitu, imitující sluneční svit a změna termodynamických vlastností při různých dobách osvitu.

#### Klíčová slova: kyselina polymléčná, biopolymery, degradace PLA, DMA, DSC

#### Abstract

The diploma thesis points out the possibility of replacing single-use polymer materials from synthetic materials with materials that have sufficient recycling or spontaneous decomposition. On a global scale, the use of these materials could solve the issue of recycling single-use products made of synthetic polymers, which are a significant environmental threat.

The practical part of this thesis deals with the production of composite films with a PLA matrix and natural hydrophilic fillers. Furthermore, the degradation due to illumination, imitating sunlight and the change of thermodynamic properties at different times of illumination are addressed.

#### Keyword: polylactic acid, biopolymers, degradation of PLA, DMA, DSC

# Obsah

1	Úvod			9		
2	Literární rešerše					
	2.1 C	elosvět	tový pohled na polymery	. 10		
	2.2 B	iopolyr	nery	. 13		
	2.2.1	Kys	elina polymléčná PLA	. 18		
	2.2	.1.1	Výroba PLA	. 20		
	2.2	.1.2	Použití PLA	. 22		
	2.2	.1.3	Biodegradabilita PLA	. 23		
	2.3 P	lniva n	a bázi celulózy	. 25		
	2.3.1	Len		. 26		
	2.3.2	Kon	opí seté	. 26		
	2.4 D	egrada	ce polymerních materiálů	. 27		
	2.4.1	Deg	radace osvitem – UV záření	. 27		
	2.5 N	1etodik	xy měření biodegradace	. 29		
	2.6 K	ompoz	itní materiály	. 30		
	2.7 Te	ermick	é metody zkoušení materiálů	. 31		
	2.7.1	Dife	erenční skenovací kalorimetrie	. 32		
	2.7.2	Dyr	namicko-mechanická analýza	. 33		
	2.7	.2.1	Ovlivňující aspekty dynamicko-mechanického chování polymerů	. 36		
3 Experimentální část						
	3.1 P	opis po	bužitých materiálů	. 38		
	3.2 P	opis po	oužitých přístrojů	. 38		
	3.2.1	Nar	nomlýn	. 38		
	3.2.2	Kou	Impandér MC 15 HT	. 39		
	3.2.3	Ske	novací elektronová mikroskopie	. 41		
	3.2.4	Xen	otest	. 43		
	3.3 D	MA – [	Dynamicko mechanická analýza	. 46		
	3.3.1	DSC	C – Diferenční skenovací kalorimetrie	. 47		
4	Výsle	dky mè	ěření a diskuse	50		
	4.1.1	DSC	Cvýsledky měření	. 50		
	4.1.2	DM	A výsledky měření	. 54		
	4.1.3	Vliv	osvitu na změnu mechanických vlastností	. 61		
	4.1.4	Kry	stalický podíl	. 64		

	4.1.5	Závislost viskoelastického modulu na krystalickém podílu	68			
5	Vize do budoucna					
6	Diskuse a závěr					
7	7 Seznam literatury					
8	Seznam obrázků					
9	Sezna	Seznam tabulek8				
10	Sezna	m příloh	84			
1	0.1	DSC Křivky	8			
1	0.2	Souhrnné DMA křivky	23			

#### Seznam použitých zkratek a symbolů

```
o<sub>f</sub>P− pevnost vlákna [N]
```

- $\sigma_{mP}$  pevnost matrice [MPa]
- *v* kmitočet [Hz]
- $\lambda$  vlnová délka [nm]
- $\omega$  úhlová rychlost [ rad ·sec<sup>-1</sup>]
- σ napětí [MPa]
- ε tažnost [%]
- ρ hustota [kg/m<sup>3</sup>]
- c rychlost šíření elektromagnetických vln ve vakuu [m/s]
- *E<sub>f</sub>* modul pružnosti vlákna [MPa]
- *E<sub>m</sub>* modul pružnosti matrice [MPa]

 $\delta$  fázový posun [-]

*x*<sub>c</sub> stupeň krystalinity [%]

tan $\delta$  ztrátový činitel [-]

```
MFI – melt flow index [g/10 min]
```

```
E* komplexní dynamický modul pružnosti [MPa]
```

- E' reálná složka dynamického modulu pružnosti [MPa]
- E'' imaginární složka dynamického modulu v pružnosti [MPa]
- T<sub>g</sub> teplota skelného přechodu [°C]
- T<sub>cc</sub> teplota sekundární krystalizace [°C]
- Tc teplota primární krystalizace [°C]
- T<sub>m</sub> teplota tání [°C]
- ΔH<sub>c</sub> změna měrné entalpie primární krystalizace [J/g]
- ΔH<sub>cc</sub> změna měrné entalpie sekundární krystalizace [J/g]
- $\Delta H_m$  změna měrné entalpie tání [J/g]
- DSC diferenční skenovací kalorimetrie
- DMA- dynamicko-mechanická analýza
- PBAT polybutylentereftalát-adipát
- PTT polytrimethylentereftalát

- PET polyethylentereftalát
- PHA polyhydroxyalkanoát
- PBS polybutelensukcinát
- PLA kyselina polymléčná
- ATBC acetyl tributylcitrát
- PEF polyethylen-furan
- LA kyselina mléčná
- PP polypropylen
- PE polyethylen
- PA polyamid
- K konopí
- L len
- UV ultraviolet radiation

## 1 Úvod

Nynější doba je význačná pro nadměrné a mnohdy i nevědomé používání jednorázových polymerních materiálů ze syntetických polymerů. Většinou jednající se o nekovové polymerní sloučeniny s velmi vysokou molekulovou hmotností. Jejich struktura je význačná vysokým polymeračním stupněm monomerů. Tyto konvenční plasty jsou většinou syntetického, případně polosyntetického původu a jsou vyráběny z fosilních zdrojů.

Vývoj těchto polymerů byl směřován k výrobě materiálů s co nejlepšími vlastnostmi. To ovšem vedlo k vytvoření takových materiálů, které můžeme považovat za materiály s velmi dobrou stálostí a vysokou odolností proti mikroorganismům, což je následkem právě dobré stability polymeru, vedoucí k nekontrolovanému hromadění a obtížné biodegradaci v životním prostředí.

Množství odpadu stále roste, je nutné brát na zřetel zejména materiály, které mají krátký životní cyklus, jako jsou například obalové materiály. Ty jsou specifické pro své jednorázové použití a téměř nulovou recyklaci. Jsou využívány jako energetické "zhodnocení" ve spalovnách. Výroba jednorázových obalových materiálů je zastoupená asi z 90 % v celosvětové výrobě obalových materiálů, otázka ekologie a recyklace je častokrát pomíjena. Při neřešení otázek směřující na recyklaci těchto materiálů se jedná o ekologickou hrozbu, která je jen velmi těžko řešitelná.

Při rozšířenějším používání biodegradabilních plastů, můžeme skutečnost nekontrolovaného znečišťování nedegradabilními plasty výrazně zpomalit. Biodegradabilní materiály mají schopnost rozkladu na vodu, biomasu a oxid uhličitý. Svou strukturou, vlastnostmi a primárnou surovinou při výrobě mají uzpůsobenou zrychlenou degradaci pomocí přírodních činitelů, což může vést k řešení mnoha ekologických otázek.

Cílem diplomové práce je výroba jedno a více fázových biodegradabilních systémů ve formě fólie. Matrici jednotlivých systémů tvoří kyselina polymléčná, použitá plniva jsou biodegradabilní (konopí, len) a acetyltributylcitrát slouží jako bioplastifikátor. Na jednotlivých systémech popsat změnu mechanických vlastností a krystalického podílu vlivem UV záření. Systémy s nejlepšími termickými a mechanickými vlastnostmi by mohly být zařazeny jako vstupní materiál při výrobě jednorázových obalů.

9

# 2 Literární rešerše

Tato kapitola bude rozčleněna do jednotlivých segmentů problematiky týkající se bioplastů a seznámení s použitými metodikami v experimentální části.

#### 2.1 Celosvětový pohled na polymery

Celosvětová produkce polymerů neustále roste ze 2 milionů tun v roce 1950 na přibližně 381 milionů tun v roce 2015. Rychlý růst výroby plastů je mimořádný a předčí většinu ostatních uměle vytvořených materiálů s výjimkou oceli a cementu. V roce 2010 se produkce plastového odpadu odhadovala na přibližně 274 milionů tun. *Obrázek 1* znázorňuje kumulativní produkci a likvidaci plastového odpadu v letech 1950 až 2010. V období let 1950 až 2015 se kumulativní produkce odpadu primárních (plasty vyrobené z původních materiálů) a recyklovaných plastů pohybovala kolem 6300 milionů tun. Zhruba 800 milionů tun ( přibližně 12 %) plastů bylo spáleno. 600 milionů tun ( asi 9 %) bylo recyklováno a pouze 10 % z nich bylo recyklováno více než jednou. Přibližně 60 % všech plastů, které byly kdy vyrobeny do roku 2010, bylo vyřazeno a hromadí se v přirozeném prostředí a na skládkách.[1]



Obrázek 1: Kumulativní tvorba plastového odpadu a jeho likvidace – plné čáry ukazují historická data z let 1950–2019; přerušovaná čára ukazuje projekce historických trendů do roku 2050.[1]

Plasty dosud neprocházejí významnou mírou recyklace, a proto se vyhazují nebo spalují společně s jiným pevným odpadem. [2] Mezi 22 a 43 % polymerů končí na skládkách, čímž se plýtvá surovinou obsahující uhlík, to může vést ke znečištění podzemní vody vyluhováním toxických přísad. Odpad z polymerů se hromadí v přirozeném prostředí, ve kterém mohou zůstat až dva tisíce let.[3] Znečištění pocházející z polymerů je zvláště škodlivé v mořském prostředí, kde 100 milionů tun polymerů může způsobit poškození ekosystému. Fosilní paliva vyvolávají obavy o životní prostředí. Vědecké důkazy poukazují na to, že oxid uhličitý je jedním z hlavních důvodů globálního oteplování a změny klimatu. [2]



Obrázek 2: Výroba plastů podle sektorů v roce 2021. [1]



Obrázek 3: Produkce plastového odpadu podle průmyslových odvětví 2021 který nebyl recyklován.[1]

Například Kanada v roce 2021 oznámila zákaz jednorázových plastů, aby do roku 2030 dosáhla nulového plastového odpadu. Kromě toho jsou obavy o zachování přírodních zdrojů a změna klimatu považovány za celosvětovou motivaci pro akademické a průmyslové výzkumníky. Zejména hledání vhodných materiálů a systémů jak snížit spotřebu a závislost na fosilních palivech. Dle výzkumů vychází, že k uspokojení neustále rostoucích potřeb materiálů v rostoucí světové populaci při současném zachování fungujících ekosystémů se vyžaduje, aby společnost přešla na přírodní zdroje, které jsou obnovitelné v krátkém časovém měřítku, kde jejich výroba a degradace jsou ekologické. Hlavním cílem je využívat biopolymery, které obsahují co nejvyšší počet obnovitelných zdrojů, aby měly ekonomickou budoucnost.[4] [5] Proto se bioplasty postupně zařazují do výroby nejen obalových materiálů.

V této diplomové práci je experimentálně zjišťována degradace pomocí osvitu kompozitních materiálů ve formě extrudovaných fólií z matrice PLA, změkčovadel a hydrofilních plniv. První část je zaměřena na seznámení s kyselinou poly-mléčnou, biopolymery a degradační vlastnosti jednotlivých polymerů. Vysvětlení experimentálně využitých metodik DMA, DSC a Xenotest.

12

#### 2.2 Biopolymery

Biopolymery (= bioplasty) jsou typem plastu, který lze vyrobit z přírodních zdrojů, jako jsou škroby a rostlinné oleje. Jedná se o vysokomolekulární látky, vytvářené biochemickými reakcemi rostlin (škrob, celulóza), živočichů (protein, chitin) nebo mikroorganismů. Bioplasty jsou v zásadě klasifikovány jako biologické nebo biologicky rozložitelné. Ne všechny plasty na biologické bázi jsou biologicky rozložitelné a podobně ne všechny biologicky rozložitelné plasty jsou na biologické bázi.

Bioplasty jsou označovány jako bio-založené, když se materiál zaměřuje na původ uhlíkového stavebního monomeru a ne na to, kde skončí na konci své životnosti. O bioplastech se píše, že jsou biologicky rozložitelné, pokud jsou rozloženy za použití správných podmínek prostředí a mikrobů, kteří je zase využívají jako zdroj potravy. Jsou považovány za kompostovatelné, pokud do 180 dnů proběhne úplná degradace v prostředí kompostu, případně je využito normy pro kompostování ASTM D6868, která přesně definuje prostředí a zkoumaný materiál.

Původ výchozí suroviny pro výrobu bioplastů se rozděluje do dvou skupin viz Obrázek 4. Primární suroviny, tedy suroviny, které jsou speciálně pěstovány pro výrobu bioplastů. Sekundární suroviny, přichází do výroby bioplastů již jako recyklovaný materiál. [5]



Obrázek 4: Vstupní suroviny pro výrobu bioplastů. [6]



Obrázek 5: Ideální životní cyklus biopolymerů.[6]

Nejčastěji využívanými rostlinami je cukrová třtina, kukuřice a brambory, které mají vysoký obsah polysacharidů, které nahrazují ropné produkty v bioplastech. Dále jsou sklízeny a zpracovávány k extrakci škrobů, které se dále zpracovávají v bio rafineriích pomocí speciálních enzymů, či fermentací. Výrobci bioplastů používají granulát ze získaných sloučenin k výrobě nádobí, talířů, koberců a dalších produktů. Po likvidaci se organický odpad zkompostuje dle norem a dále je používán jako mulč, který pomáhá růstu nových plodin, čímž se cyklus dokončí.

Polysacharidy jsou obvykle tvořeny více než deseti molekulami monosacharidů, jejich rozpustnost ve vodě je špatná. Za působení zvýšených teplot dochází k postupnému hydrolytickému štěpení vazeb na monosacharidy. Typickým zástupcem polysacharidů může být například celulóza, jejíž vzorec je na *Obrázku 6*. [6]



Obrázek 6: Lineární struktura polysacharidů (celulóza). [7]

Polymery obecně dělíme na biodegradabilní a nebiodegradabilní. Na Obrázku 7 můžeme vidět klasifikaci materiálů na základě jejich biologické rozložitelnosti a biologického obsahu.[20]



Polymery na fosilní bázi

Obrázek 7: Rozdělení plastů. [8]

Jak ukazuje *Obrázek 8* lze biopolymery rozdělit podle jejich původu do tří kategorií. Za prvé, polymery, které jsou vyrobeny z obnovitelných zdrojů / biomasy a zemědělských zdrojů. Druhá skupina obsahuje polymery získané ze živočišného původu. Do poslední skupiny patří chemicky syntetizované biodegradabilní polymery, které byly získány z petrochemických zdrojů.[7]



Obrázek 8: Rozdělení biopolymerů podle původu.[10]

Bioplasty mají oproti plastům na bázi ropy mnoho výhod. Začlenění bioplastů do různých aplikací je v procesu růstu a vývoje. *Obrázek 9* ukazuje hlavní rozdíly mezi bioplasty a plasty na bázi ropy.[8] Očekává se, že celosvětová poptávka po bioplastech vzroste kvůli dostupnosti surovin, jejich obnovitelnosti, jejich technickým vlastnostem a pokročilým funkcím, jejich recyklačnímu řešení a také jejich širokým zpracovatelským vlastnostem. Na *Obrázku 10* jsou uvedeny globální produkční kapacity bioplastů v roce 2019 podle typu materiálu. *Obrázek 11* ukazuje globální produkci bioplastů v letech 2018 až 2023. Inovativní a nové biopolymery jako polyhydroxylbutyrát (PHA) vykazují nejvyšší relativní rychlost růstu. Všechny biologicky rozložitelné plasty včetně PLA a PHA představují více než 1 milion tun celosvětových výrobních kapacit bioplastů. Odhaduje se, že výroba biologicky rozložitelných plastů se v roce 2024 zvýší na 1,33 milionu tun[9].

Bioplasty jsou nadále používány v řadě aplikací, například na obaly, elektroniku, stravování a automobilový průmysl. S přibližně 1,14 miliony tun (více než 53 %) jsou obaly i v roce 2019 největším oborem pro aplikace bioplastů.[10] Obory, jako je stavebnictví a automobilový průmysl, významně zvýšily svůj podíl bioplastů. Na základě údajů o trhu shromážděných organizací European Bioplastics ve spolupráci s výzkumným institutem Nova-Institute se očekává, že celosvětová produkce bioplastů vzroste v roce 2024 na přibližně 2,43 milionu tun. [11]



Obrázek 9: Příklady výhod a nevýhod biopolymerů a polymerů s ropným základem. [6]





Obrázek 11: Globální výroba plastů podle segmentu trhu (2021)). [27]



Obrázek 12: Globální výrobní kapacity v letech 2018-2022. Předpověď výroby pro rok 2024. [27]

#### 2.2.1 Kyselina polymléčná PLA



Obrázek 13: Strukturní vzorec PLA. [12]

Polylactid acid v překladu kyselina polymléčná (dále už jen PLA) je biopolymer na polylaktidové bázi, jedná se o termoplast. Obvykle se zařazuje k bioplastům s biodegradačními schopnostmi. Jedná se polyester s lineárním řetězcem. Může nabývat amorfní i semikrystalickou strukturu, podle které je následně rozhodováno o výsledných vlastnostech. Procentuální krystalické strukturní zastoupení přímo ovlivňuje transparentnost vyrobených materiálů, výrobky s vyšším krystalickým zastoupením můžou vykazovat "kalné" zabarvení, amorfní PLA vyniká vynikající čirostí. Firma DuPont roku 1954 vyvinula metodu syntézy PLA pomocí polymerace s otevřením kruhu, díky které je možné vyrobit vysokomolekulární PLA. [12] Obecně je možné tvrdit univerzálnost polymeru kyseliny polymléčné oproti tradičním syntetickým termopastům přes vyšší hodnotu specifické hustoty (přibližně 1,3 g/ cm<sup>3</sup>), jde bez větších potíží extrudovat ( = obalové materiály, stuhy, fólie), taktéž lze tvrdit, že se jedná o vláknotvorný polymer. Avšak pro snížení MFI (= melt flow index, též index toku taveniny) je často využíváno aditiv pro jeho snížení. Bez jejich použití může při extruzi docházet k trhání taveniny na základě nízké pevnosti PLA v tavenině, nehomogenní výrobě výrobku a následnému zhoršení výsledných vlastností. Obvykle jsou používána aditiva nízkomolekulární plastifikátory (změkčovadla), které zvyšují plasticitu tedy zvyšují viskozitu taveniny. [13]

V kombinaci s biodegradabilním PLA jsou nejčastěji používany plastifikátory (změkčovadla) na biodegradabilní bázi jako jsou estery kyseliny citrónové, malonové nebo například ATBC (acetyl-tributyl citrát), který je vyráběn z biosložek, které obsahují citrusy. Též je PLA používana jako kopolymer z prostých ekonomických důvodů.

Způsobů modifikací PLA je mnoho, avšak je dbáno na zachování biodegradability, obvykle jsou do směsí s PLA přidávány částicová nebo vláknová plniva, v ten moment vzniká kompozitní materiál, jehož matricí je právě PLA. [13] [5]

Morfologické vlastnosti PLA vykazují vyšší teploty skelného přechodu a nižší teplotu tání, vysokou pevnost v tahu a vysoký modul pružnosti (porovnání vlastností s konvenčním plastem PET lze vidět v *Tabulce 1*). Výraznou dominancí u materiálů z PLA je výborná termoplasticita, vysoký modul pružnosti v tahu (3 GPa). Jedná se o křehký polymer s čímž se pojí nízká houževnatost výrobků. V důsledku existence esterové vazby v řetězci PLA, při zpracování za vlhka podléhá hydrolytické degradaci. [14]

K hlavním nevýhodám PLA patří nedostatečné zařazení mezi hlavní technické materiály z důvodu nedostatečné teplotní odolnosti a krystalinity. Ta způsobuje nemožnost zařazení PLA do složitějších strukturních aplikací.

19

Vlastnost	PLA	PET
Pevnost v tahu [MPa]	68	57
Tažnost [%]	4	300
Pevnost v ohybu [MPa]	98	88
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	3700	2700
Hustota [g·cm <sup>-3</sup> ]	1,26	1,4
Rázová houževnatost [J·m <sup>-3</sup> ]	29	59

Tabulka 1: Porovnání vlastností PLA, PET (polyethylen-tereftalát) [13]

#### 2.2.1.1 Výroba PLA

Monomery kyseliny mléčné jsou 2-hydroxypropionové monomery, vznikající při kvašení cukrů, obvyklé vstupní produkty pro výrobu kyseliny polymléčné jsou brambory, kukuřice případně cukrová řepa, právě pro svůj vysoký podíl cukrů a potenciál metabolických produktů mikroorganismů. Kyselina mléčná má své zastoupení i v lidském těle, kde je při přetrénování vyplavována do svalstva a způsobuje pocitové pálení ve svalu.

Kyselina mléčná se vyskytuje ve formě D izomerů, tedy kyselina L- mléčná a kyselina D- mléčná. Rozlišujeme tři základní typy, těmi jsou:

- PLLA kyselina poly- L- mléčná semikristalická struktura, "zakalené" výrobky, izotaktická konfigurace řetězce
- PDLA kyselina poly-D- mléčná semikristalická struktura, "zakalené" výrobky, izotaktická konfigurace řetězce
- PDLLA- kyselina poly-D,L- mléčná amorfní struktura, opticky průhledná, ataktická konfigurace řetězce



Obrázek 14: Optické monomery kyseliny mléčné se třemi stereo formami laktidů. [14]

Výrobu kyseliny mléčné je vhodné připravovat zejména biochemickou metodou, to zcela z jednoduchého důvodu, jedině tak dokážeme připravit nejčistší vstupní prekurzor pro kyselinu polymléčnou. Čistota hraje zásadní roli ve výsledných vlastnostech výrobků.

Většina průmyslově vyráběné kyseliny polymléčné je vyráběna fermentací přírodních surovin. Proces fermentace zmíněných surovin bohatých na cukr je zajištěn kultivací enzymů, díky kterým mikroorganismy syntetizují látky.

Chemická reakce výroby kyseliny polymléčné vzniká při vysokých teplotách s vedlejším produktem (H<sub>2</sub>O), reakce má obvykle dlouhé reakční časy. Nedokonalosti při první reakci jsou následně odstraněny oligomerací a katalytickou dimerací PLA. Vysokomolekulární PLA je vyrobeno z laktidových monomerů pomocí otevření laktidového kruhu, viz *Obrázek 15.* Pro výrobu vysokomolekulárního PLA není zapotřebí toxických rozpouštědel. [15]



#### Obrázek 15: Syntéza PLA z kyseliny mléčné.[15]

Dalším odvětvím PLA je její směsování (= blendování), obvykle jsou přidávány příměsi zvyšující, krystalinitu, s čímž úzce souvisí přechodové teploty, s narůstající krystalinitou narůstají i hodnoty přechodových teplot.[16] Můžou být přidávány i příměsi zvyšující mechanické vlastnosti, nebo absorpční částice kapaliny, které zajišťují rychlejší štěpení hlavních řetězců. [10]

Používané plastifikátory za účelem zvýšení flexibility vyrobených systémů jsou nazývány změkčovadla. Ty by neměla být zejména toxická a měla by zajišťovat dobrou mísitelnost s matricí, aby nedocházelo k migraci změkčovadla pouze do určitých oblastí, například k jádru, případně povrchu materiálu. Změkčovadla obsahují nízkomolekulární látky. Předpokladem při použití vhodných změkčovadel je vyšší flexe materiálu, snížení přechodových teplot a v neposlední řadě nenarušení procesu degradace.[17]

#### 2.2.1.2 Použití PLA

V minulých letech bylo PLA používano pouze ve zdravotnictví. Tento fakt ovlivňuje zejména cena PLA ve srovnání s ostatními konvenčními plasty. Ovšem v nynější době zvýšení ekologie vyráběných plastů, se PLA řadí jako konkurent ke konvenčním plastům.

Její častější průmyslové používání již vyřadilo některé běžné plasty. Nejhlavnější překážkou stále neexpanzivního používání biodegradabilních plastů je cena, náklady na výrobu PLA se pohybují od 1,3 do 4 eura za kilogram. [18] Tyto ceny lze snížit pouze velkoobchodně, tedy masovou výrobou, proto jsou stále častěji biopolymery směsovány s levnější surovinou jako je například škrob. [19]

Použití PLA v průmyslovém měřítku je zejména v obalových materiálech, v textilní sféře se využívá na výrobu vláken, pro svou snadnou zvláknitelnost a podobnost morfologie a vlastností vláken z PET (polyethylentereftalát). Vlákna vyrobená z PLA jsou snadno barvitelná, mají vysokou pevnost a výrobky z těchto vláken mají obvykle zajištěnou dobrou prodyšnost. [20]

Jak již bylo zmíněno, výrobky z PLA jsou velmi často používány ve zdravotnictví, zejména jako biodegradabilní materiál, který pokud není povlakován, je lidské tělo schopno ho štěpit a rozkládat bez toxických reziduí. [21] Mezi prvními experimentálními výrobky z PLA přišly vstřebatelné chirurgické nitě, následovaly scaffoldy, tedy tkáňové nosiče pro buňky. Chirurgické implantáty z PLA mohou být ve formě spon, šroubů, destiček, tyček, případně jiných tvarů viz *Obrázek 16*. [22]



Obrázek 16. Výrobky z PLA pro implantační chirurgii [23]

#### 2.2.1.3 Biodegradabilita PLA

Biodegradabilní rozpad je nastartován kontaktem s prostředím bohatým na mikroorganismy. Ty obsahují enzymy, které štěpí makromolekuly a dochází k procesu degradace.[24]

Norma ČSN EN 13432 pojednává o dokonalé biodegradabilitě tehdy, kdy je rozpad dokonán na CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a biomasu, případně bez přítomnosti kyslíku na CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a biomasu. Uhlíkový cyklus je biodegradací uzavřen, molekuly CO<sub>2</sub>, které jsou uvolněny během degradačního procesu a jsou využívány v novém procesu fotosyntézy. Je žádoucí metabolizace všech složek polymeru mikroorganismy, obvykle je tomu napomáháno pomocí zvýšení teploty, vlhkosti a vhodné atmosféry. [24]

Odborné články tvrdí, že bezproblémový rozklad je způsobený zejména esterovou vazbou pomocí hydrolytického rozkladu. Avšak důležitou proměnnou, která je často opomíjená je čas rozkladu a okolní prostředí. Jiné články píší o degradaci pouze za splnění specifických podmínek z normy o kompostování ASTM D6868. Jedná se o proces, který probíhá za přesně stanovených podmínek normou, zejména zvýšené teploty a vyšší relativní vlhkosti kompostu, PLA rozpadá během několika týdnů až měsíců. Principielně jde opravdu o hydrolytickou degradaci, bakteriální rozložení probíhá štěpením polyesterových řetězců s vysokou molekulovou hmotností, které hydrolyzují na oligomery s nižší molekulovou hmotností. [10]

Celý proces je přímo závislý i na typu PLA a její čistotě, obecně platí, že čím vyšší krystalinita a homogenita systému PLA bude, tím obtížnější je rozklad. Z tohoto důvodu jsou do výrobků z PLA požadujících rychlou degradační dobu přidávána plniva, které tuto dobu na základě snížení homogenity.[25] Může se jednat o plniva na bázi celulózy, případně plastifikátory, které obsahují nízkomolekulární látky.

Dalším faktorem ovlivňující rozložitelnost je UV záření, které štěpí esterovou vazbu, dochází k destabilizaci produktu a rychlejší degradaci. Tato diplomová práce je zaměřena na studium vlivu degradačního faktoru společně s kombinací částicových plniv, které jak již bylo zmíněno taktéž pomáhají rychlejší degradaci a mají přímý vliv na výsledné mechanické vlastnosti vyrobených kompozitních fólií.

23



Obrázek 17: Degradace výrobku z čistého PLA způsobem kompostování dle normy ASTM D6868.

Biodegradační proces [26] [10]

- 1 Biodeteriorace fáze ve které dochází k narušení povrchu materiálů za působení mikroorganismů, případně abiotických faktorů (teplota, vlhkost, elektromagnetické záření), zvyšuje se specifický povrch, dochází k lepšímu přístupu k polymerním řetězcům
- 2 Depolymerizace fáze ve které dochází ke štěpení a následnému rozpadu polymerních řetězců na nízkomolekulární látky (monomer, oligomer, dimer)
- 3 Asimilace ve vodě rozpustné depolymerizační produkty pronikají do cytoplazmy mikroorganismů, vznik biomasy
- 4 Mineralizace rozklad mikroorganismů na produkty CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O důsledkem metabolických procesů.



Obrázek 18: Znázornění biodegradace polymeru.[22]

Biodegradační proces z morfologického hlediska znázorňuje Obrázek 18.



Obrázek 19: Mikrobiální rozklad kompozitní fólie PLA.[19]

# 2.3 Plniva na bázi celulózy

Plniva do vícefázových polymerních systémů na bázi celulózy jsou využívána zejména při vývoji biodegradabilních materiálů. Primárně jsou přidávána z důvodu zvýšení sorpce kapaliny do struktury systému. Sekundárně tyto plniva přímo ovlivňují výsledné termické a mechanické vlastnosti, povětšinou s cílem jejich zlepšení. [27]

Plniva mohou být na bázi celulózy, což je organická látka obsažená v rostlinných buňkách, velmi rozšířená a levnější než většina synteticky vyráběných plniv. Využívá se například dřevěná moučka, celulózová vlákna, lignin, nanocelulóza, případně drcené celulózové mikročástice. [28]

V této diplomové práci byla použita plniva odpadních lýkových vláken, konkrétně vlákna lnu a konopí, které byly drceny na mikročástice.

## 2.3.1 Len

Je rostlina pěstována zejména pro své semena a vlákna, v oblastech Evropy, Asie a Severní Ameriky. Může dosahovat výšky mezi 30 – 120 cm, s různou kvalitou získaných vláken v závislosti na odrůdě a kvalitě pěstování. Vlákna jsou získávána ze stonků, dosahují srovnatelných pevností s bavlněnými, vlněnými vlákny a dobře sorbují kapaliny. Složení vláken lnu je přibližně:[29]

- 70 80 % celulóza
- 0,8 5,5 % lignin
- 1 5 % tuky, vosky
- 2 10 % pektiny + jiné hemicelulózy



Obrázek 20: Len setý v květu, vlákna lnu setého.[30] [31]

# 2.3.2 Konopí seté

Konopí je rostlina, která je pěstována pro získání vláken, ty jsou získávány ze stonku rostliny. Podobně jako u lnu, kvalita získaných vláken je přímo úměrná pěstované odrůdě a kvalitě pěstování.[32]



Obrázek 21: Konopí seté. [33]

Konopí můžeme dělit na dvě odrůdy, konkrétně na Cannabis sativa a Cannabis indica. Jednotlivé odrůdy jsou od sebe rozdílné zejména svou výškou, Cannabis sativa nabývá podstatně vyšších velikostí (3 a více metrů), oproti Cannabis indica. Přičemž získaná vlákna z obou typů rostlin se od sebe, po stránce mechanických vlastností velmi neliší. Konopná vlákna jsou známá svou vysokou pevností, to i za mokra, kde dokonce svou pevnost zvyšují. Složení získaných konopných vláken je přibližně:[34]

- 85 % celulóza
- 10 % lignin + pektin
- 4 % vlhkost
- 1 % popeloviny, vosky, tuky

#### 2.4 Degradace polymerních materiálů

Degradace polymerních materiálů je proces, při kterém materiály ztrácí svůj původní charakter. Jedná se o změnu struktury a s tím spojené zhoršení termických, mechanických i vzhledových vlastností. Tento proces může být způsoben různými chemickými, fyzikálními nebo biologickými faktory, jak přirozenými tak umělými. [28]

#### 2.4.1 Degradace osvitem – UV záření

Termín záření označuje šíření energie nebo částic z jednoho místa na druhé, existuje mnoho typů záření (částicové, mikrovlnné, rentgenové, akustické, elektromagnetické).

Při UV záření je využíváno pouze části spektra, která odpovídá přesným vlnovým délkám UV záření, mezi 100 – 400 nm. [35] Má vyšší frekvenci než viditelné světlo, ale delší než rentgenové záření. Přestože není viditelné, může mít negativní vlivy na exponovaný materiál, nebo živé organismy. Například proto je většina skleněných okenních výplní opatřena sklem, které toto záření nepropouští do interiérových prostor. [36]

Charakteristikou pro záření je vlnová délka λ, která je dána podílem rychlosti šíření elektromagnetických vln ve vakuu a kmitočtem *(rovnice 1).* 

$$\lambda = \frac{c \left[\frac{m}{s}\right]}{\nu \left[Hz\right]} \quad [nm] \tag{1}$$

UV záření je dále možné rozdělit na:

- UV A Vlnové délky v rozmezí od 315-400 nm, přičemž je tato část nejblíže k viditelnému světlu a je nejméně škodlivá ze všech UV záření, pomáhá vytvářet vitamin D v lidském organismu, přílišná expozice způsobuje degenerativní procesy kůže (rakovina).[37]
- UV B Vlnové délky v rozmezí 280-315 nm, při delší expozici polymerního materiálu UV-B zářením obvykle dochází ke změně vzhledu (změna i částečná ztráta pigmentu, vznik trhlin na povrchu materiálu), je přibližně. [37]
- UV C Vlnové délky jsou kratší než 280 nm, záření, kterého je nejvíce využíváno v dezinfekčních procesech, použitím tohoto záření je možné ničit mikroorganismy, jedná se o karcinogenní a silně škodlivé záření pro živé organismy. Na zemský povrch proniká ozonovou dírou.[38]





Degradace polymerních materiálů pomocí UV záření, též známé jako fotodegradace nebo fotooxidace. Je proces, při kterém dochází ke změnám vnitřní struktury polymerního systému v důsledku ultravioletního záření (= UV záření) slunečního záření. Při expozici UV záření na materiál, makromolekuly získávají energii a uvádí se do pohybu, vzájemným kontaktem s jinou makromolekulou může docházet ke štěpení řetězců. Tento proces má obvykle negativní dopady na polymerní materiály, zahrnuje několik mechanismů. V některých případech může docházet nejprve k síťování, při delší expozici dochází ke štěpení vazeb.[36]

Při působení exteriérových světelných podmínek vlivem ultrafialového záření může docházet v polymerním materiálu ke štěpení řetězců vlivem tvorby radikálů z již zmíněného UV záření. Jsou známé případy, kdy nedochází k přímému štěpení hlavního řetězce, ale k síťování již vzniklých vazeb. Proces fotodegradace je vyvoláván slunečním svitem, který xponuje ozařovaný materiál, ten může sluneční svit odrážet, propouštět, rozptylovat nebo absorbovat. [36]

Fotoiniciované podmínky mohou výrazně ovlivnit biodegradaci materiálu. [40] Ve studiích Thomase Fernandeze a jeho spoluautorů je uváděno, že UV záření ovlivňuje flexibilitu vnitřní struktury u některých polymerů a tím dochází k zabránění přístupu mikroorganismů k polymerním řetězcům. [41] Na *Obrázku 23* můžeme vidět výrobky, které byly vystaveny UV záření, u kterých došlo ke změnám jejich vlastností.

Kompozitní materiály tvořené z matrice PLA a hydrofilního plniva, mají výhodu, neboť mohou kombinovat dvousložkovou degradaci. Exponovaný materiál může být pomocí slunečního svitu degradován UV zářením a zároveň hydrofilní plnivo absorbuje kapalinu, která napomáhá kolonizaci mikroorganismů a tím i mikrobiální degradaci.[42]



Obrázek 23: Exponované materiály UV zářením.[43] [44] [45]

#### 2.5 Metodiky měření biodegradace

Metody pro správné určení a hodnocení biodegradability je složitý proces. Obecně jsou tyto metody založeny na měření produkce CO<sub>2</sub>, změny molekulární hmotnosti, změnu specifického povrchu, ztrátu pevnosti a jiné. Cílem metod je efektivní, rychlé a dostupné predikování biodegradability materiálu. Norma pro kompostování vydána evropským výborem ASTM přesně stanovuje podmínky pro měření biodegradace. [46] Značně využívanou metodikou jsou analytické testovací metody materiálu jako je DSC (= diferenční skenovací kalorimetrie), DMA (= dynamicko-mechanická analýza) a podobné jiné, které umožňují dynamické namáhání materiálů za určitých teplot, frekvencí a typů namáhání (ohyb, tah, tlak). Metodiky znázorňují stavové přechodové teploty, na základně získaných informací lze predikovat dobu degradace.[47]

#### 2.6 Kompozitní materiály

Soustava, která se skládá ze dvou či více odlišných složek (= fází) je označována jako kompozitní materiál. Jednotlivé fáze povětšinou mají odlišné fyzikální, chemické či mechanické vlastností. Kombinací jednotlivých složek získáváme kompozitní materiál požadovaných vlastností.[48]

Zpravidla je spojitá fáze označována jako matrice, další jedna nebo více nespojitých fází jsou označovány jako plniva, případně výztuže. Ty mohou být vláknové případně částicové.

**Matrice** je spojitá část kompozitního materiálu, která zajišťuje jeho soudržnost všech složek v jednom celku (= soustavě). Obvykle má matrice přímý styk s okolím, musí být tedy odolná k jeho prostředí. Nejčastěji používané jsou epoxidové, fenolové pryskyřice, polyestery nebo polyamidy. [49]

Částicová plniva/výztuže se vyznačují náhodnou orientací v objemu, v případech řízené orientace potom hovoříme o jednovrstvých laminátech.

Vláknová plniva/výztuže jsou vlákna, velmi podobných geometrických tvarů, mohou být dlouhovlákenné nebo krátkovlákenné, tkaninové,...

Výztuž, případně plniva matrice je pečlivě volena v ohledu adhezních a kohezních podmínek všech složek. Je velmi důležité, zajistit obě složky v kompozitním materiálu, aby splňoval požadované vlastnosti. Právě díky zajištění adhezních a kohezních podmínek, správné výroby (tj. přizpůsobení druhu, orientace a dispergace výztuže/plniva v matrici) vykazuje kompozitní materiál synergický efekt.[50]

30



Krátkovlákenná výztuž (nahodilá orientace) Dlouhovlákenná výztuž (jednosměrná orientace

Tkaninová výztuž Laminát

Obrázek 24: Vláknové kompozitní výztuže.

Obecně vlákna musí splňovat tyto podmínky. [49]

1) Mez pevnosti vlákna musí být vyšší než mez pevnosti matrice.

$$\sigma_{fP} > \sigma_{mP} \tag{2}$$

 $\sigma_{fP}$  – pevnost vlákna,  $\sigma_{mP}$  - pevnost matrice

2) Modul pružnosti vlákna musí být vyšší než modul pružnosti matrice.

$$E_f > E_m \tag{3}$$

Ef - modul pružnosti vlákna, Em – modul pružnosti matrice

Synergický efekt – pro rozlišení kompozitních materiálů a nekompozitních materiálů existuje jev, který rozděluje synergický efekt. Ten říká, že vlastnosti materiálů obou složek dosahují při společném použití výrazně lepších vlastností. Může se jednat o chemické, termické, mechanické vlastnosti, případně různou jejich kombinaci. [51]

#### 2.7 Termické metody zkoušení materiálů

Studium polymerních materiálů požaduje jejich termické zkoušení, jelikož jsou polymery viskoelastické materiály, jejichž mechanické chování vykazuje vlastnosti jak kapalin, tak pevných látek. Z různých metod pro popsání struktury a charakterizaci viskoelastických vlastností, jsou dynamické a mechanické techniky nejoblíbenější. Dovolují studium polymerních jak pevných látek, tak kapalin zároveň. [52] Na základě stanovení přechodových teplot, lze přesněji nastavit měření na dalších termických analýzách.

31

#### 2.7.1 Diferenční skenovací kalorimetrie

Diferenční skenovací kalorimetrie (dále už jen DSC) je metoda, kterou jsou měřeny tepelné jevy fyzikálních dějů, které nastávají v materiálu při tepelném působení. Obvykle jsou tyto procesy studovány v závislosti na teplotě ve stupních Celsia a čase v sekundách.[53]

Měření je koncipováno jako ohřívání konstantní rychlostí dvou hliníkových pánviček, přičemž jedena z nich obsahuje referenční vzorek a druhá je zpravidla prázdná. Tepelný tok dodávaný do každé z nádob bude rozdílný, to právě z důvodu morfologie a složení vzorku, který je měřen, oproti prázdné nádobě. [53]

Fázové změny v materiálech definují přechodové teploty, které právě tato metodika zkoumá. Je sledována exotermická reakce, tedy reakce, při níž se uvolňuje teplo, nebo endotermická reakce, při niž se teplo spotřebovává. V grafech vykreslovaným pomocí DSC programu jsme schopni tyto reakce odlišit vykreslováním jednotlivých píků. Dle těchto píků a jejich extrémů můžeme předpovídat tepelný tok v materiálu a jeho tepelnou odolnost. *Obrázek 25* vysvětluje křivku závislosti tepelného toku na teplotě, kdy **teplota skelného přechodu** je značená *Tg,* **teplota krystalizace** *Tc* **a <b>teplota tání materiálu** *Tm.* [53]



Obrázek 25: DSC graf závislosti tepelného toku na teplotě. [32]

#### 2.7.2 Dynamicko-mechanická analýza

Dynamicko-mechanická analýza (dále už jen DMA) je metodika, která je považována za nejcitlivější techniku charakterizace mechanického chování materiálu. Pomocí DMA je materiál mechanicky namáhán a vystaven periodickému namáhání v jednom z několika různých způsobů deformace, až na určitý stupeň dané deformace. Vzorek lze namáhat v tlaku, tahu, smyku nebo ohybu. Amplitudy síly a fázového posunu jsou analyzovány jako funkce teploty, času a frekvence.

Je sledována viskoelastická odezva materiálu, která je rozdělena na další dvě složky. Myšlenka rozdělení viskoelastické odezvy na dvě složky komplexního modulu dokonale popisuje dva nezávislé jevy probíhající uvnitř materiálu. [53]

- E´ jedná se o složku, která je nazývána jako složka reálné části viskoelastického modulu, představuje elastický modul, popisuje elastickou (vratnou) část materiálu.
- E´´ imaginární složka, popisuje viskozitní složku materiálu, tedy ztrátovou disipační energii uvnitř materiálu.
- *E\** komplexní modul, je součtem reálné a imaginární složky, tedy:

$$E^* = E' + E'' \tag{4}$$

V experimentu této práce je vzorek cyklicky namáhán v tahu, ten se používá zejména pro materiály s nižší ohybovou tuhostí. Vyhodnocení napětí i deformace lze provést periodickou funkcí o určité frekvenci. [54] Pokud je tedy vzorek namáhán vnějším cyklickým napětím dle rovnice 5.

$$\tau = \tau_0 \, . \, \sin\left(\omega t + \delta\right) \tag{5}$$

 $\omega = 2\pi f$  úhlová frekvence,  $\tau_0$  amplituda napětí a  $\delta$  počáteční fáze



Obrázek 26: Napěťová odezva pro elastický materiál [34]



Obrázek 27: Napěťová odezva pro viskoelastický materiál. [34]

Harmonické napětí vyvolává deformaci  $\gamma$ , která se stává po nekonečně dlouhé době od počátku působení napětí taktéž harmonickou deformací. Pokud je testován materiál, který je z větší části viskoelastický, dochází při cyklickém namáhání k ztrátě dodávané energie v látce a deformace je následně opožděná o úhel  $\delta$  (*viz Obrázek 27*). Pak platí vztah

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \tag{6}$$

Rovnici 4 je nutno upravit, jelikož průběh napětí je zpožděn o  $\pi/2$  za průběhem budící deformace.

$$E = E_0 \cdot \cos\delta \sin(\omega t) + E_0 \cdot \sin\delta \cos(\omega t)$$
(7)

Tedy rovnici pro komplexní modul lze definovat jako:

$$E = E' \cdot \sin \omega t + E'' \sin(\omega t + \pi/2)$$
(8)
kde:  $E' = E_0 . \cos \delta$  je vratná složka napětí (elastická)

 $E'' = E_0 . \sin \delta$  je ztrátová složka napětí

Následně lze tvrdit, že podíl napětí a deformace  $E/\gamma$  je **komplexní dynamický modul.** 

V DMA programu jsou zaznamenávány deformační a relaxační diagramy, vykreslování píku a jejich extrémy, z kterých je patrná odolnost materiálu při periodickém namáhání. DMA termogram můžeme vidět na *Obrázku 28*. Schéma DMA zařízení můžeme vidět na *Obrázku 29*.[55]



Obrázek 28: DMA termogram. [36]



1- Přístup pro vzduch, případně jiné plynné chladící médium

- 2- Topné těleso
- 3- Držák vzorku
- 4- Vzorek

5- Hnací hřídel pro periodické namáhání

- 6- Sensor chování materiálu
- 7-8 Poháněcí motory

Obrázek 29: Schéma DMA přístroje Mettler.[35]

#### 2.7.2.1 Ovlivňující aspekty dynamicko-mechanického chování polymerů

Dynamicko-mechanické vlastnosti polymerů jsou určité vlastnosti materiálu, které se mohou měnit společně s prostředím, ve kterém jsou umístěny. Tyto vlastnosti je nezbytně nutné znát z hlediska použití. Existuje mnoho aspektů ovlivňujících dynamicko-mechanické chování polymerů, je tím například:[56]

- Teplota má výrazný vliv na vlastnosti polymerů, při zvýšené teplotě lze očekávat přechod mezi různými fázemi, modul pružnosti se s teplotou mění až o tři řády, což ovlivňuje elasticitu, viskozitu a další vlastnosti.
- Frekvence deformace rychlost, s jakou je na polymer aplikována síla deformace (= frekvence deformace) zásadně ovlivňuje jeho mechanické chování.
- Struktura polymeru chemická struktura a uspořádání polymerních řetězců má zásadní vliv na jeho vlastnosti. Pokud je v polymeru převaha krátkých

nevětvených řetězců, můžeme očekávat zcela jiné chování, než u polymeru s dlouhými větvenými řetězci.

- Obsah vody mnoho polymerů absorbuje vodu, případně jinou kapalinu, což může výrazně měnit mechanické vlastnosti. Například přítomnost vody úměrně ovlivňuje viskozitu.
- Plniva a aditiva plniva a aditiva v polymerních sloučeninách jsou velmi důležitou složkou. Například můžeme vyrobit polymerní sloučeninu, která by z chemické podstaty měla mít vysokou ohybovou tuhost, po přidání plniva, případně aditiva můžeme tuto vlastnost výrazně změnit. Kombinací plniv, aditiv a čistého polymeru je nespočet, můžeme tedy vyrobit přímo polymer odpovídající našemu využití. V případě degradačních procesů můžeme přidávat plniva, která sorbují kapalinu, tím dochází k rychlejšímu štěpení polymerních řetězců a následné degradaci.
- Krystalický podíl je klíčový pro dynamicko-mechanické vlastnosti. Krystalické oblasti v polymeru poskytují pevnost a tuhost, zatímco amorfní oblasti díky své entropii viskózní chování a v neposlední řadě jsou amorfní části průhledné.
  [57]

#### 3 Experimentální část

#### 3.1 Popis použitých materiálů

Pro experimentální část byly použity jednofázové, dvoufázové a třífázové systémy, jejich přesné složení je popsáno v této kapitole, z nich byly vyrobené extrudované kompozitní fólie. Matrici těchto fólií tvoří PLA a jako plniva jsou využívána nespřadatelná, odpadní vlákna konopí a lnu. Ty byly následně drceny na mikročástice a předkládány v různých hmotnostních procentech extrudéru pro výrobu fólií.

Dále byl používán plastifikátor ATBC, acetly-tributyl citrát, který v biodegradabilních polymerních fóliích běžně zajišťuje lepší pružnost materiálu, díky svému složení, ale může být použit i jako aditivum pro lepší adhezní vlastnosti matrice/plnivo.

Navrhnuté systémy a následně z nich vytvořené fólie z:

- 1) PLA
- 2) PLA + 5 hm % acetyl-tributyl citrát
- 3) PLA + 5 hm % konopí (dále jen PLA/ k)
- 4) PLA + 5 hm % len (dále jen PLA/ l)
- 5) PLA + 5 hm% acetyl-tributyl citrát + 5 hm % konopí (dále jen PLA/ ATBC/ k)
- 6) PLA + 5 hm % acetyl-tributyl citrát + 5 hm % len (dále jen PLA/ ATBC/ I)

#### 3.2 Popis použitých přístrojů

#### 3.2.1 Nanomlýn

Pomocí planetového nanomlýnu byla mleta vlákna konopí a lnu na částice. Mletí vláken probíhá v uzavřené kapsli mlýnu společně s mlecím abrazivem (= kuličky různých velikostí).

Kapsle má opačný směr otáčení v porovnání s planetovým unašečem mlýnu, ve kterém je kapsle vložena. Při rotaci unašeče dochází k nárazům mlecích kuliček do vláken, která jsou současně přitlačována odstředivou silou ke stěně kapsle, nastává mletí na určitou frakci.

Velikost frakce výsledného materiálu závisí na vlastnostech drceného materiálu, velikosti a množství mlecích kuliček, rychlosti otáčení kapsle a planetového unašeče, v neposlední řadě závisí na počtu cyklů drcení a stanoveném čase.





Obrázek 30: Otevřená kaplse nanomlýnu s drtícími kuličkami a namletými vlákny.

Obrázek 31: Otevřený nanomlýn, typ Pulverisette 7. Rychlost otáčení planetového unašeče 851 ot.min<sup>-1</sup>

- Hmotnost vstupního materiálu 3,5 g
- > Počet mlecích cyklů 3
- > Délka mlecího cyklu 3 minuty

## 3.2.2 Koumpandér MC 15 HT

Pro výrobu jednotlivých typů fólií bylo třeba zajistit homogenní dispergaci všech přidávaných komponent. Před výrobou fólií byl vytvořen masterbuch (*viz Obrázek 34*), do češtiny překládaný jako struna.

Částice lnu a konopí byly podle přesného hmotnostního množství přidávány společně s granulátem PLA (matrice) do násypky kompoundéru, ve které dochází ke vzájemnému promísení všech komponent a následně dochází k vytlačení taveniny do vodní lázně, vzniká nekonečná struna kruhovitého průřezu nazývána masterbuch.

Po následném rozemletí masterbuche na granulát slouží jako vstupní surovina pro další extruzi již zmiňovaných fólií se zvýšenou homogenitou jednotlivých komponent.

Fólie byly vyrobeny stejným způsobem jako masterbuch, přičemž došlo pouze ke změně vytlačovacího ústrojí kompoundéru, z kruhovitého průřezu trysky na plochou

trysku (*Obrázek 33*), vzniká nekonečný plochý útvar o tloušťce desetin milimetru. Komponenty lnu a konopí byly předkládány ve formě namletých částic, PLA jako granulát a ATBC jako kapalina.



Obrázek 32: Kompoundér Xplore.

Parametry protlačování taveniny:

- Teplota extrudéru 210°C
- Teplota taveniny 204°C
- > Čas taveniny v extrudéru 60 sekund



Obrázek 34: Protlačování taveniny kruhovou tryskou-výroba materbatch.

# 3.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Pomocí skenovací elektronové mikroskopie, byla zkoumána lomová plocha vyrobených fólií a dále byla zkoumána velikost namletých částic konopí a lnu, použitých jako plnivo. Měření probíhalo na zařízení Vega 3 Tescan, použité zvětšení 100x, 200x a 500x.



Obrázek 35: Lomová plocha PLA (a), PLA / len (b), při zvětšení 500x.

Z přiložených snímků *(Obrázek 35)* je patrná nedostatečná homogenita částic v systému PLA / len v porovnání se systémem PLA. V lomové ploše PLA / len můžeme sledovat zastoupení různých velikostí jednotlivých částic lnu a zcela nahodilé rozmístění částic do struktury. Některé částice mají přesah přes povrch systému, což v konečném důsledku může vést k dobré sorpci vlhkosti do systému a následnému snižování mechanických vlastností.



Obrázek 36: Částice Inu (a), částice konopí () při zvětšení 500x.

Z uvedených snímků částic při zvětšení 500x lze pozorovat nedostatečné namletí všech částic, u lnu jsou zřetelné delší nenamleté útvary (více než 200 μm), u konopných částic se takto výrazný jev nevyskytoval. Měření velikosti jednotlivých částic lnu a konopí můžeme vidět na *Obrázku 37* a *Obrázku 38*.



Obrázek 37: Průměr velikosti namletých částic Inu.





Histogram z měření průměrů velikostí částic lnu (Obrázek 37) vykazuje největší zastoupení částic o velikosti mezi 70 – 90 μm. Oproti tomu histogram z měření částic konopí vykazuje největší hodnoty velikostí mezi 8 – 20 μm.

#### 3.2.4 Xenotest

Degradace pomocí Xenotestu je prováděna na základě normy ISO 105-BO2, která stanovuje určenou metodiku pro zjišťování UV odolnosti. Zkušební vzorky byly exponovány v přístroji *viz Obrázek 40*. Odchylka intenzity světla od střední hodnoty nad celou plochou pokrytou testovanými vzorky nesmí překročit ± 10 % od průměru.

Vzdálenost od povrchu všech zkušebních vzorků ke xenonové výbojce musí být stejná.

Světelný zdroj je umístěn v dobře větratelné expoziční kabině, sestávající z xenonové výbojky s teplotou chromatičnosti od 5500 K do 6500 K, výkon výbojky je 1500 W nebo 4500 W.

Xenonová výbojka je obklopena filtračním systémem sestávajícím z křemičitého vnitřního válce, filtrační lucerny se sedmi tepelnými filtry a vnějšího skleněného válce. Prostor mezi xenonovou výbojkou a filtračním systémem je chlazen proudem vzduchu, který je odváděn z expoziční kabiny.

Zasouvací nosiče vzorků jsou umístěny kruhovitě na otočném nosiči ve stanovené vzdálenosti od svisle zabudované xenonové výbojky. Rychlost otáčení je 5 ot/min. Dávka ozáření pro vzorky je počítána dle vztahu z normy:

$$H = E \cdot 3, 6 \cdot t \tag{8}$$

Kde: H je dávka ozáření vyjádřená v [kJ/m<sup>2</sup>]

- *E* intenzita ozáření, vyjádřená v [W/m<sup>2</sup>], pro tuto práci bylo voleno 42 [W/m<sup>2</sup>]
- t čas v hodinách
- 3,6 přepočítávací konstanta (kilosekundy na hodiny)

V případě této práce byly vzorky vystaveny expozici 6, 12, 18 a 24 h, dávka odpovídá:

- ➢ 6 h expozice = 907,2 [W/m<sup>2</sup>]
- 12 h expozice = 1 814,4 [W/m<sup>2</sup>]
- 18 h expozice = 2 721,6 [W/m<sup>2</sup>]
- 24 h expozice = 3 628,8 [W/m<sup>2</sup>



Exponované vzorky

Osvětlovací těleso

Obrázek 39: Osvětlovací kabina zařízení Xenotest.



Obrázek 40: Zařízení na osvit, Xenotest.

Parametry měření:

- Energie záření 42 W/m<sup>2</sup>
- Teplota komory 32 °C
- > Vlhkost v komoře 40 % RH

# 3.3 DMA – Dynamicko mechanická analýza

DMA přístroji od firmy Mettler Toledo (*viz Obrázek 41*) byly předkládány vzorky všech jednotlivých fólií, ve formě pásku o rozměrech 1 x 2 cm. Testování probíhalo pomocí programu – tahová zkouška.

Parametry měření:

- Rychlost ohřevu 10 °C/min
- Teplotní rozsah zkoušeného materiálu 25 100 °C
- Medium vzduch
- Časové působení 45 min/ vzorek



Obrázek 41: DMA přístroj Mettler Toledo.



Obrázek 42: Upnutí vzorku do kleštin DMA.

## 3.3.1 DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie

Všechny vyrobené vzorky byly podrobeny DSC analýze. Z jednotlivých vzorků bylo naváženo vždy přibližně 10 mg do hliníkových pánviček, které byly následně uzavřeny vrchním hliníkovým uzávěrem. Pomocí krimpovacího lisu bylo zajištěno spojení obou stran pánvičky a uzavření materiálu uvnitř. Následně byla hliníková pánvička z vrchní strany propíchnuta, aby případné vznikající plyny při měření mohly samovolně odcházet do okolí bez deformace pánvičky. Takto připravené vzorky byly předloženy přístroji společně s jedním referenčním kalíškem, který neobsahoval žádný materiál.

Zkoušky byly prováděny na přístroji Mettler Toledo DSC 3+ (*Obrázek 43*), kdy přístroj měří rozdíl tepelného toku při ohřevu a chlazení mezi zjišťovaným a referenčním vzorkem. Rozdíl tepelného toku ve zjišťovaném a referenčním vzorku má přímou úměru s okamžitým měrným teplem. Parametry měření:

- Rychlost ohřevu 10°C/min
- Teplotní rozsah zkoušeného materiálu 25 200 °C
- Médium dusík, 50 ml/ min
- Měřící program 35 min/ vzorek
- Mezinárodní norma ČSN EN ISO 11357



Obrázek 43: Mettler Toledo DSC 3+.



Obrázek 44: Příprava analyzovaného materiálu pro měření na DSC.



Obrázek 45: Pracovní ústrojí DSC zařízení, vlevo měřený vzorek, vpravo referenční vzorek.

# 4 Výsledky měření a diskuse

## 4.1.1 DSC výsledky měření

Po měření jednotlivých vzorků byla vyhodnocena DSC křivka. Kde na ose x je uvedena teplota [°C] a na ose y tepelný tok [W/g]. Křivka obsahuje píky, které přesně odpovídají různým termickým změnám v materiálu, jako jsou fáze přeměn, krystalizační tání, exotermní nebo endotermní reakce.

DSC termogram dvoufázového systému z materiálu PLA za přidání plniva lnu, bez světelné degradace, můžeme vidět na *Obrázku 46*. Přičemž červená křivka znázorňuje ohřev zkoušeného materiálu a modrá křivka znázorňuje chlazení.



Obrázek 46: Termogram dvoufázového systému PLA + len, za působení tepelného namáhání.

Dle získaných grafů byly shrnuty hodnoty měření do *Tabulky 2 -7*. Kde  $T_g$  znázorňuje skelný přechod,  $T_{cc}$  studenou krystalizaci,  $\Delta H_m$  změna entalpie tání a  $T_m$  teplotu tání.

Vzorek	Doba osvitu [h]	Tg	Tcc	∆H	Tm	∆Hm
PLA	0	66,4	129,4	7,6	155,5	-11,4
PLA	6	66,8	128,7	5,3	155,8	-7,6
PLA	12	65,9	125,7	12,6	155,2	-21,7
PLA	18	66,4	128,7	6,3	155,9	-12,8
PLA	24	65,9	126,7	9,3	154,5	-16,9

Tabulka 2: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA v různých dobách osvitu.

Tabulka 3: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA a ATBC v různých dobách osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	Tg	Tcc	۵H	Tm	∆Hm
PLA / ATBC	0	55,2	100,2	24,9	153,3	-25,2
PLA / ATBC	6	52,4	104,3	21,2	145,4	-21,3
PLA / ATBC	12	48,4	102,9	23,2	153,9	-23,4
PLA / ATBC	18	50,3	102,6	24,5	154,2	-25,1
PLA / ATBC	24	49,3	102,8	24,1	154,6	-24,8

Tabulka 4: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA a konopí v různých dobách osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	Tg	T <sub>cc</sub>	∆H	Tm	${}_{\Delta}H_{m}$
PLA / K	0	66,3	132,7	7,5	155,3	-9,5
PLA / K	6	66,8	128,7	5,49	155,8	-7,5
PLA / K	12	65,9	128,5	12,35	155,2	-6,53
PLA / K	18	66	132,6	17,2	155,6	-7,2
PLA / K	24	64,9	140,6	14,78	153,8	-8,74

Tabulka 5: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA a lnu v různých dobách osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	Tg	T <sub>cc</sub>	∆H	T <sub>m</sub>	∆Hm
PLA / L	0	65,3	128,8	9,7	154,4	-13,5
PLA / L	6	65,9	128,7	10,6	155,9	-15,1
PLA / L	12	66	127,4	12,8	155,2	-15,7
PLA / L	18	66,1	128,7	15,2	156	-20,7
PLA / L	24	63,6	132,01	19,2	153,8	-12,9

Tabulka 6: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA, konopí ATBC v různých dobách osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	Tg	T <sub>cc1</sub>	∆Hc1	T <sub>cc2</sub>	∆Hc2	Tm	∆Hm
PLA / K / ATBC	0	44,4	86,3	17,6	146,3	141,6	150,9	-26,1
PLA / K / ATBC	6	43,4	86,6	19,2	139,1	195,3	151,9	-33,5
PLA / K / ATBC	12	43,6	85,8	23,4	136,7	187,5	151,4	-29,1
PLA / K / ATBC	18	45,5	86,9	29,6	137,6	149,2	152,8	-48,3
PLA / K / ATBC	24	38,2	82,1	16,6	135,3	201,5	149,2	-22,6

Tabulka 7: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA, lnu a ATBC v různých dobách osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	Tg	T <sub>cc1</sub>	∆H <sub>c1</sub>	T <sub>cc2</sub>	∆H <sub>c2</sub>	Tm	∆Hm
PLA / L / ATBC	0	48,1	86,2	15,6	137,8	214,9	151,3	-12,8
PLA / L / ATBC	6	47,9	85,7	17	137,7	247,1	152,1	-12,4
PLA / L / ATBC	12	48,1	85,6	14,5	137,9	523,4	152,5	-23,2
PLA / L / ATBC	18	48,6	86,2	14,3	137,9	453,2	152,3	-19,3
PLA / L / ATBC	24	44,5	81,9	21,2	135,7	311,3	149,3	-13,6

Z přiložených tabulek naměřených hodnot můžeme předpokládat, že osvit nemá vliv na T<sub>g</sub> a T<sub>m</sub>, naměřeného hodnoty jsou v rámci možné tolerance. Ke změně dochází pouze v T<sub>c</sub> vlivem přídavku plastifikátoru ATBC.

## 4.1.2 DMA výsledky měření

Křivka získaná pomocí Dynamické Mechanické analýzy (DMA) zobrazuje závislost mechanických vlastností materiálu na frekvenci deformace, teplotě nebo jiných proměnných. Pro účel této diplomové práce byla zvolena závislost na teplotě při frekvenci 1 Hz, vyhodnoceny byly výsledky E',E'' a Tan  $\delta$ . Příklad termogram získaný z DMA můžeme vidět na *Obrázku 47*, ostatní naměřené termogramy můžeme vidět v *Příloze 10.2*.

Kde:

- E´ představuje reálnou část, spojenou s elasticitou materiálu, tedy schopností do materiálu ukládat deformaci.
- E´´ představuje imaginární část, jsou měřeny energetické ztráty v materiálu v důsledku deformací.
- Tan  $\delta$  ztrátový modul, představuje poměr reálné a imaginární části a vyjadřuje míru ztrátové energie v materiálu.



Obrázek 47: Grafický záznam z DMA, měření vzorku PLA v různých dobách osvitu.

Dle získaných grafů byly sepsány hodnoty měření do *Tabulky 8 - 19*. První část tabulek (8-13) zahrnuje měření ztrátového modulu( Tan  $\delta$ ), druhá část tabulek (14-19) zahrnuje měření komplexního modulu (*E\**).

# • Hodnoty pro ztrátový modul

Tabulka 8: Hodnoty měření Ztrátového modulu (tan  $\delta$ ) pro materiál PLA v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA	0	0,004	0,004	0,004	0,006	0,006
PLA	6	0,008	0,008	0,009	0,013	1,893
PLA	12	0,024	0,025	0,071	1,196	0,320
PLA	18	0,015	0,016	0,017	1,364	0,530
PLA	24	0,055	0,045	0,056	0,065	1,911

Tabulka 9: Hodnoty měření Ztrátového modulu (tar	n δ) pro materiál	PLA/ ATBC v	<sup>,</sup> různé teplotě	а
době osvitu.				

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / ATBC	0	0,000	0,050	1,545	0,362	0,100
PLA / ATBC	6	1,299	1,447	1,366	1,057	0,035
PLA / ATBC	12	0,033	0,072	0,900	0,347	0,139
PLA / ATBC	18	0,022	0,034	1,025	0,147	0,012
PLA / ATBC	24	0,021	0,042	1,558	0,873	0,153

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / K	0	0,012	0,019	0,241	0,691	0,345
PLA / K	6	0,010	0,011	0,893	0,985	0,239
PLA / K	12	0,015	0,020	0,028	1,728	0,518
PLA / K	18	0,011	0,011	0,029	1,589	0,337
PLA / K	24	0,053	0,057	0,059	0,220	1,737

Tabulka 10: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan δ) pro materiál PLA/Konopí v různé teplotě a době osvitu.

Tabulka 11: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan  $\delta$ ) pro materiál PLA/ Len v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / L	0	0,002	0,013	0,016	0,253	0,423
PLA / L	6	0,009	0,011	0,011	1,635	0,468
PLA / L	12	0,006	0,008	0,013	1,417	0,697
PLA / L	18	0,022	0,025	2,338	0,477	0,142
PLA / L	24	0,035	0,035	1,070	0,797	0,187

Tabulka 12: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan $\delta$ ) pro mate	riál PLA / Konopí / ATBC v různé
teplotě a době osvitu.	

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / K / ATBC	0	0,034	0,042	0,047	0,064	1,246
PLA / K / ATBC	6	0,043	0,047	0,052	0,082	1,482
PLA / K / ATBC	12	0,046	0,368	1,291	0,183	0,031
PLA / K / ATBC	18	0,007	0,007	0,010	0,022	2,054
PLA / K / ATBC	24	0,706	0,604	0,677	0,286	0,077

Tabulka 13: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan  $\delta$ ) pro materiál PLA /Len / ATBC v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / L / ATBC	0	0,031	0,202	1,895	0,546	0,245
PLA / L / ATBC	6	0,030	0,092	2,113	0,653	0,233
PLA / L / ATBC	12	0,034	0,125	1,793	0,594	0,170
PLA / L / ATBC	18	1,502	1,333	1,466	1,342	1,212
PLA / L / ATBC	24	2,022	2,110	2,229	0,397	0,207

## • Hodnoty měření pro komplexní modul

PLA

PLA

18

24

2 844 890

2 974 700

057770.						
Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA	0	216 153	114 325	2475	36 702	6 482
PLA	6	1 239 830	1 233 380	1 214 630	182 500	5 786
PLA	12	1 524 630	1 523 160	1 171 660	18 093	5 034

2 841 780

2 966 190

2 844 150

2 884 760

140 003

2 554 050

1 340

1 708

Tabulka 14: Hodnoty měření Komplexního modulu E\* pro materiál PLA v různé teplotě a době osvitu.

Tabulka 15: Hodnoty měření Komplexního modulu E\* pro materiál PLA/ ATBC v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / ATBC	0	11 656 400	10 405 900	94 507	11 704	8 670
PLA / ATBC	6	25 962	10 600	9 272	3 708	1 450
PLA / ATBC	12	9 732 840	8 308 040	108 181	9 997	8 891
PLA / ATBC	18	3 159 520	3 052 840	34 938	3 211	2 920
PLA / ATBC	24	1 889 070	1 739 340	56 911	4 817	2 191

Tabulka 16: Hodnoty měření komplexního modulu E\* pro materiál PLA / konopí v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / L	0	186 425	107 645	1 903	431	314
PLA / L	6	439 364	430 212	42 371	21 526	2 391
PLA / L	12	433 889	425 550	400 500	1 408	328
PLA / L	18	312 522	301 851	3 845	405	302
PLA / L	24	384 053	379 875	26 112	250	133

Tabulka 17: Hodnoty měření komplexního modulu E\* pro materiál PLA / len v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / K	0	210 345	195 457	116 731	5 478	567
PLA / K	6	438 586	435 729	50 147	1 207	312
PLA / K	12	624 496	600 784	571 216	9 778	770
PLA / K	18	310 844	300 287	273 513	1 247	251
PLA / K	24	453 656	446 831	435 323	300 827	3 196

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / L / ATBC	0	190 066	105 829	1 707	207	135
PLA / L / ATBC	6	368 076	258 889	3 450	201	129
PLA / L / ATBC	12	434 844	287 620	3 980	228	152
PLA / L / ATBC	18	306 354	194 213	4 032	642	498
PLA / L / ATBC	24	219 614	139 751	1 256	148	140

Tabulka 18: Hodnoty měření komplexního modulu E\* pro materiál PLA / len / ATBC v různé teplotě a době osvitu.

Tabulka 19: Hodnoty měření komplexního modulu E\* pro materiál PLA / konopí / ATBC v různé teplotě a době osvitu.

Vzorek	Doba osvitu [h]	25°	40°	60°	80°	100°
PLA / K / ATBC	0	489 649	344 769	297 366	279 267	2 149
PLA / K / ATBC	6	362 128	355 267	339 601	278 214	2 895
PLA / K / ATBC	12	267 249	182 105	176 472	147 249	3 954
PLA / K / ATBC	18	862 289	846 753	346 061	189 678	3 495
PLA / K / ATBC	24	548 321	438 297	241 268	146 357	4 257

#### 4.1.3 Vliv osvitu na změnu mechanických vlastností

Pro zjištění vlivu délky osvitu a změnu termodynamických vlastností byl na vertikální osu vynesen komplexní modul v [Pa], na horizontální osu byla vynesena délka osvitu v [hod]. Modré křivky vykazují závislost modulu na délce osvitu při 25 °C, oranžové křivky vykazují závislosti při 80°C. Závislosti jednotlivých testovaných systémů ukazuje *Obrázek 48* až *Obrázek 53*.



Obrázek 48: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA)



Obrázek 49: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ ATBC)



Obrázek 50: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ len)



Obrázek 51: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ATBC/len)



Obrázek 52: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ konopí)



Obrázek 53:Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA /ATBC/ konopí)

Z uvedených závislostí modulu na osvitu můžeme sledovat trend zvyšování modulu na dvou a třífázových systémech s přidáním plastifikátoru (změkčovadla ATBC). Ačkoliv se jedná o nízkomolekulární změkčovadlo, pomocí záření, které je jistou formou energie, lze zvýšit krystalický podíl systému.

Vyšší modul vykazují systémy s dobou exponování 12 – 18 hodin, po překonání tohoto času osvitu se mechanické vlastnosti vrací do původního stavu. Při stejné době exponování systému sledujeme i zvýšení krystalického podílu. Například *PLA 18 h* osvitu s krystalinitou *14,4 %* oproti *PLA / ATBC 18 h* osvitu, s téměř dvojnásobnou krystalinitou *28,4 %.* To může být způsobeno změnou uspořádání jednotlivých makromolekul vlivem zářením.

U dvoufázových systémů *PLA / ATBC* došlo k výraznému nárůstu modulu a zlepšení termických vlastností, oproti systémům z čistého *PLA*. Krystalický podíl u systému s *ATBC* vykazoval zvýšení téměř na dvojnásobek, ale modul až o trojnásobek své původní hodnoty, z *2,8* MPa u *PLA* oproti téměř 10 MPa u *PLA / ATBC*, při délce osvitu 18 h.

Systémy s přidáním plniv lnu a konopí vykazují nižší odolnost proti namáhání, může to být způsobeno nedostatečnou homogenitou, s klesající homogenitou a dispergací jednotlivých částic ve struktuře značně klesají i mechanické vlastnosti viz *Obrázek 35 b), na straně 44.* V systémech s konopím je tento pokles zřejmý, lepší mechanické a termické vlastnosti vykazovaly systémy s přidáním lnu, kde krystalinita byla dvou a více násobná oproti systémům s přidáním konopí.

63

#### 4.1.4 Krystalický podíl

Krystalický podíl, též krystalinita je vlastnost materiálu, která umožňuje uspořádávat své složky do určitých struktur. Její studium je důležité pro predikci výsledných vlastností materiálu.

Přičemž platí, že stoprocentně krystalický podíl prakticky nelze vyrobit, vychází to přímo ze struktury polymerního materiálu. Řetězce, se mohou formovat do struktur, avšak na molekulárních úrovních mohou vznikat fáze, které jsou amorfní.

Pro účely této práce byl vypočítán odhad krystalického podílu, dle rovnice 8.[58]

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m_{100}} 0.95} \cdot 100$$
 (8)

Kde je :

 $\Delta H_m$  ..... [J/g] změna měrné entalpie tání  $\Delta H_{m_{100}}$  ...[J/g] změna měrné entalpie tání ideálně krystalického PLA 0,95 .......[-] podíl PLA v materiálu

Vzorek	Doba osvitu [h]	$\Delta H_{m}$	χ <sub>c</sub> [%]
PLA	0	-11,44	12,9
PLA	6	-7,59	8,6
PLA	12	-21,66	24,5
PLA	18	-12,76	14,4
PLA	24	-16,98	19,2

Tabulka 20: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA.

Vzorek	Doba osvitu [h]	$\Delta H_{m}$	χ <sub>c</sub> [%]
PLA / ATBC	0	-25,18	28,5
PLA / ATBC	6	-21,24	24,0
PLA / ATBC	12	-23,38	26,5
PLA / ATBC	18	-25,07	28,4
PLA / ATBC	24	-24,77	28,0

Tabulka 21: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/ ATBC.

Tabulka 22: : Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/ konopí.

Vzorek	Doba osvitu [h]	$\Delta H_{m}$	χ <sub>c</sub> [%]
PLA / K	0	-9,59	10,9
PLA / K	6	-7,59	8,6
PLA / K	12	-6,53	7,4
PLA / K	18	-7,24	8,2
PLA / K	24	-8,74	9,9

Vzorek	Doba osvitu [h]	$\Delta H_{m}$	χ <sub>c</sub> [%]
PLA/K/ ATBC	0	-26,14	29,6
PLA/K/ ATBC	6	-33,5	37,9
PLA/K/ ATBC	12	-29,16	33,0
PLA/K/ ATBC	18	-48,33	54,7
PLA/K/ ATBC	24	-22,65	25,6

Tabulka 23: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/ konopí / ATBC.

Tabulka 24: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/ len.

Vzorek	Doba osvitu [h]	$\Delta H_{m}$	χ <sub>c</sub> [%]
PLA / L	0	-13,53	15,3
PLA / L	6	-15,1	17,1
PLA / L	12	-15,71	17,8
PLA / L	18	-20,73	23,5
PLA / L	24	- 0,01298	0,0

Vzorek	Doba osvitu [h]	$\Delta H_{m}$	χ <sub>c</sub> [%]
PLA / L / ATBC	0	-12,81	14,5
PLA / L / ATBC	6	-12,47	14,1
PLA / L / ATBC	12	-23,16	26,2
PLA / L / ATBC	18	-19,26	21,8
PLA / L / ATBC	24	-13,58	15,4

Tabulka 25: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/ len / ATBC.

Tabulka 26: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/ ATBC.

Celkový krystalický podíl byl počítán z naměřené změny entalpie tání systému. Krystalický podíl úzce souvisí s výslednými vlastnostmi systému. Byly potvrzeny předpoklady získané z termografů jednotlivých systémů a to takové, že naměřeným termodynamickým vlastnostem odpovídal i krystalický podíl, konkrétně:

- Systémy s příměsí lněných částic vykazují podobný krystalický podíl jako systém vytvořený z čistého PLA. Výrazný vliv osvitu na krystalický podíl těchto systémů nebyl pozorován.
- Přidáním konopí do systému dochází k výraznému snížení krystalického podílu tento jev může být způsoben nedostatečnou dispergací, případně špatnou kooperací plniva s matricí.
- Plastifikátor ATBC použitý jako změkčovadlo systémů, se v oblasti 12 až 18 hodinového osvitu choval jako krystalizační případně nukleační činidlo. Kdy tyto látky pozitivně ovlivňují proces krystalizace, což vede k vytváření většího množství krystalů, nebo zvětšování jejich velikostí, například na základě přidané energie, v tomto případě se jedná o energii získanou ze záření.

Nejvyšší krystalické podíly byly zaznamenány v třífázových systémech PLA / konopí / ATBC, kde při délce osvitu 18 hod byla naměřena změna entalpie - 48,33 [J/g] a výsledný krystalický podíl 54,7%, oproti systému z čistého PLA, který má při stejné době osvitu změnu entalpie pouze -12,76 [J/g] a krystalický podíl 14,4%. Můžeme říci, že přidáním konopí a ATBC se při délce osvitu 18 hod zvýší krystalický podíl téměř o čtyřnásobek původní hodnoty.

#### 4.1.5 Závislost viskoelastického modulu na krystalickém podílu

Vyhodnocení závislosti viskoelastického modulu na krystalickém podílu bylo provedeno z naměřených hodnot na DMA, krystalický podíl byl počítán ze změny entalpie, která byla měřena na DSC. Hodnoty byly zaznamenány v kartézských souřadnicích, grafy jednotlivých systémů můžeme vidět na *Obrázku 54 - 59*.

V jednofázovém systému *PLA* můžeme sledovat zřejmý trend, kdy společně s nárůstem krystalického podílu narůstá i viskoelastický modul *E´*. Od podobných systémů se stejným trendem můžeme očekávat postupně zvyšující se mechanické i termické vlastnosti.

Dvoufázový systém *PLA / ATBC* vykazuje nejvyšší naměřené hodnoty viskoelastického modulu v závislosti na krystalickém podílu, který přirůstá se zvětšujícím se modulem. Tyto systémy vykazují přírůstek viskoelastického modulu o více než 2,5 násobek hodnoty naměřené na jednofázovém systému z čistého *PLA*.

Systémy s přidáním lnu, konkrétně dvoufázový systém *PLA / len* a třífázový systém *PLA / ATBC / len*, vykazovaly velmi podobnou charakteristiku. Nárůst viskoelastického modulu s krystalickým podílem nebyl markantní, při přesáhnutí určité meze krystalického podílu v systému je patrný pokles viskoelastického modulu. Tedy opačný charakter chování materiálu, než je předpokládán. To takový, že s rostoucí krystalickým podílem roste i mechanická odolnost. Předpokladem pro tento jev je přesáhnutí určité hranice krystalického podílu, po které má systém tendenci křehnout, tím zhoršovat své mechanické a termické vlastnosti. Hranice pro nejvyšší hodnotu krystalického podílu, při kterém si systém zlepšuje, nebo alespoň zachovává své vlastnosti je u dvoufázového systému *PLA / len* přibližně 17,8 % a u třífázového

68

Systémy, které ve své struktuře obsahovaly konopí vykazovaly odlišné chování. Dvoufázový systém PLA / konopí dosahoval nejmenších hodnot napříč všem zkoumaným systémům. Tedy nejmenších hodnot viskoelastického modulu i krystalického podílu. Avšak trend zvyšování krystalického podílu spolu s viskoelastickým modulem pozorovat lze. Třífázový systém *PLA / ATBC / konopí* dosahoval přibližně pětinásobku krystalického podílu oproti *PLA / konopí*. Z naměřených hodnot můžeme tvrdit, že přidáním plastifikátoru k systémům s konopím lze razantně zvýšit krystalický podíl a společně s ním i viskoelastický modul.



Obrázek 54: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA.



Obrázek 55: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / ATBC.



Obrázek 56:Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / len.



Obrázek 57: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / ATBC / len


Obrázek 58: Obrázek 53: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / konopí.



Obrázek 59: Obrázek 53: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / ATBC / konopí.

### 5 Vize do budoucna

V průběhu vyhotovení této diplomové práce došlo k mnoha odborným konzultacím, v ohledu zodpovězení otázek týkající se degradace vyrobených systémů. Ačkoliv hlavním řešeným tématem této práce nebyla samotná degradace, ale změna dynamicko mechanických vlastností jedno a více fázových systémů. DP vysvětluje témata jako je degradace polymerních materiálů, metodiky měření biodegradace, atp. Proces exteriérové degradace materiálů je komplexní problematika, kterou nelze vystihnout pouze výsečí bodů a témat, ale třeba se na ni koukat více ze široka.

Jen velmi obtížně jde předpovědět přesná doba exteriérové degradace, do procesu vstupuje mnoho faktorů. Od materiálových (chemické složení matrice a plniva, velikost a struktura plniv, vlivy přísad na krystalickou fázi, dispergace plniv, přesnost a kvalita výroby, mechanické vlastnosti, stálost systému,...), po okolní podmínky (relativní vlhkost, teplota, množství mikroorganismů, geografická poloha  $\rightarrow$  úzce souvisí se světelnými podmínkami a tím i vlivem záření,...)

Při dalším výzkumu materiálů z této diplomové práce by bylo vhodné vystavit vyrobené systémy vyšším relativním vlhkostem, poté tyto systémy testovat na DMA, pro změnu mechanických vlastností. Zkušebně byl testován systém PLA / len, prokázalo se, že vyšší relativní vlhkost velmi výrazně snižuje mechanické vlastnosti, než u systému vystavenému nižší relativní vlhkosti (viz *Obrázek* 60 a *Obrázek* 61), to více než dvěstěnásobně.



Obrázek 60: DMA PLA / len, měřeno při Rh 40 %.



Obrázek 61: DMA PLA / len, měřeno při Rh 70%

Z grafů je patrné, že vlhkost velmi výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti vyrobených systémů. Dochází k sorpci vlhkosti do vnitřních struktur systému pomocí hydrofilních plniv a následně k porušení pevnosti. Znamená to tedy, že vlhkost hraje významnou roli i v celém degradačním procesu a je třeba, při zodpovídání otázek degradace, vždy uvádět při jakých okolních podmínkách je materiál testován.

### 6 Diskuse a závěr

V této práci byla řešena varianta návrhu a výroby materiálu, který by mohl sloužit jako náhrada za běžně používané jednorázové plasty, které nejsou ekologické z hlediska jejich degradace. Byly vyrobeny různé typy systémů, ve formě folií s matricí PLA a příměsí, které jsou na přírodní bázi (z důvodu urychlení degradačního procesu). Jednalo se o příměs konopí, lnu a změkčovadla acetyltributylcitrátu. Tyto fólie byly vystaveny osvitu, který imitoval fotodegradaci a následně byl zkoumán vliv osvitu na termodynamické vlastnosti materiálu.

Systémy vyrobené pouze z čistého PLA vykazovaly vyšší přechodové teploty oproti systémům vyrobených s příměsí lnu nebo konopí. Znamená to, že přidáním plniva lze docílit snížení přechodových teplot, což v konečném důsledku může vést k zrychlení degradačního procesu. Nejvyšší krystalický podíl mezi třífázovými systémy byl zaznamenán u PLA / ATBC / konopí to vysvětluje zvýšené hodnoty naměřeného komplexního modulu mezi všemi systémy s různou příměsí. Nejvyšších hodnot komplexního modulu dosahují dvoufázové systémy z PLA / ATBC bez dalších příměsí, to může být způsobeno homogenní strukturou, kterou veškerá přidaná plniva rozrušovala. Taktéž všechny vyrobené systémy vykazují přibližně o 20 % nižší pevnost v tahu, oproti konvekčním plastům jako je například polypropylen, tento důvod může mít stejný charakter jako u komplexního modulu, tedy horší homogenita a kompatibilita příměsí s matricí.

V případě degradace pomocí elektromagnetického záření, zejména UV složky nebyl potvrzen výrazný vliv na celkovou degradaci a rozpad materiálu. Z experimentální části je patrné, že výrazný vliv na mechanické vlastnosti materiálu má plastifikátor, změkčovadlo ATBC. Všechny dvoufázové a třífázové systémy s přidáním *ATBC* vykazují stejný charakter. V systému dochází při dodání energie v rozmezí 1815 – 2 720 [W/m<sup>2</sup>] ke změně krystalického podílu makromolekul změkčovadla s PLA matricí. Takto zesíťovaný materiál vykazoval lepší mechanické a termomechanické vlastnosti, až pětinásobně oproti systémům, do kterých nebyla dodána žádná energie. Lze předpokládat, že takto zesíťovaný systém bude mít delší degradační dobu, než systém bez příměsi ATBC.

74

Dvoufázové systémy *PLA / len* a *PLA / konopí* vykazovaly po expozici osvitem podobný charakter, avšak v případě systému *PLA / len* docházelo k získání značně vyšších naměřených hodnot viskoelastického modulu, než v systémech s konopím.

Tento jev může být zapříčiněn řadou faktorů, například lepší dispergací jednotlivých částic, které následně vykazují lepší kooperaci s matricí. Při expozici osvitem docházelo k nárůstům krystalického podílu pouze u systémů, do kterých byl přidán plastifikátor ATBC. Při překročení určité hranice krystalického podílu v systému, u lnu přibližně 18 % a u konopí přibližně 10 % dochází k razantnímu poklesu viskoelastického modulu. Což lze považovat za prvotní destabilizaci systému, tudíž může docházet k urychlení degradačního procesu. Lze také potvrdit fakt, že přidáním plastifikátoru ATBC můžeme zlepšovat výsledné termodynamické vlastnosti materiálů.

Pro určení přesnější, tedy úplné degradace materiálu by bylo vhodné systémy zároveň uvést do vyšší relativní vlhkosti a tím simulovat přesné okolní podmínky, které odpovídají exteriérovým podmínkám. Avšak, jedná se o komplexní problematiku, nad kterou je třeba vést delší výzkumy. Příkladem je faktor dodané intenzity záření do materiálu při umělém exponování materiálu UV zářením, oproti tomu ve srovnání s exteriérovým reálným osvitem, kde hraje roli geografická poloha vůči Slunci. Záleží na rozsahu vlnových délek, které materiál exponují, vzdálenost Slunce od Země, ale i stavu ozónové vrstvy, atmosférického prachu a oblačnosti. Nelze přesně definovat jednotnou konstantu intenzity záření, kterou je vhodné používat v rozdílných geografických polohách.

Při dalším zkoumání vyrobených systémů v této diplomové práci by bylo vhodné při měření zajistit vyšší použitou intenzitu záření, tak aby docházelo v nižším exponovaném čase materiálu k výraznějšímu ovlivnění mechanických vlastností.

Důležitým faktorem při degradaci je i vhodná relativní vlhkost a následná kolonizace mikroorganismy. Je předpokladem, že vyrobené systémy s hydrofilními plnivy jako jsou částice lnu a konopí budou ke kolonizaci mikroorganismů náchylnější s rostoucí relativní vlhkostí.

75

V případě použití navrhnutých systémů jako vstupní materiál pro obalové materiály by bylo vhodné použít systémy bez přidání plastifikátoru ATBC, který by mohl výrazně prodloužit dobu degradace výrobku vlivem schopnosti síťování nízkomolekulárních jednotek změkčovadla s matricí PLA.

Výrobky bez přidání ATBC mají nižší mechanickou odolnost, avšak dostačující pro obalové materiály (kelímky na kapalinu do 60°C, obalové materiály,...), zároveň není problém s jejich výrobou, například pomocí vstřikovacího lisu, nebo protlačování taveniny tryskou.

### 7 Seznam literatury

- GEYER, Roland, Jenna R. JAMBECK a Kara Lavender LAW. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* [online]. 2017, 3(7), e1700782. ISSN 2375-2548. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.1700782
- [2] HOORNWEG, Daniel a -TATA PERINAZ BHADA. What a Waste : A Global Review of Solid Waste Management [online]. 2012 [vid. 2023-01-03]. Dostupné z: https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/17388
- [3] DIGREGORIO, Barry E. Biobased performance bioplastic: Mirel. Chemistry & Biology [online]. 2009, 16(1), 1–2. ISSN 1879-1301. Dostupné z: doi:10.1016/j.chembiol.2009.01.001
- [4] EVANS, Jon. Bioplastics Get Growing. *Plastics Engineering* [online]. 2010, 66(2), 14–20. ISSN 1941-9635. Dostupné z: doi:10.1002/j.1941-9635.2010.tb00530.x
- [5] Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites | Amar K. Mohanty, Manj. Taylor & Francis [online]. [vid. 2023-01-03]. Dostupné z: https://www.taylorfrancis.com/books/edit/10.1201/9780203508206/naturalfibers-biopolymers-biocomposites-amar-mohanty-manjusri-misra-lawrence-drzal
- [6] *Elektronická učebnice ELUC* [online]. [vid. 2023-02-02]. Dostupné z: https://eluc.ikap.cz/verejne/lekce/2479
- [7] ROSER, M. a H. RITCHIE. Plastic Pollution. nedatováno, June 2020(9).
- [8] ASHTER, Syed Ali. *Introduction to Bioplastics Engineering*. B.m.: William Andrew, 2016. ISBN 978-0-323-39407-9.
- [9] Development and Advantages of Biodegradable PHA Polymers Based on Electrospun PHBV Fibers for Tissue Engineering and Other Biomedical Applications | ACS Biomaterials Science & Engineering [online]. [vid. 2023-11-29]. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsbiomaterials.1c00757
- [10] ENDRES, Hans-Josef a Andrea SIEBERT-RATHS. Engineering biopolymers: markets, manufacturing, properties, and applications. Cincinnati: Hanser Publishers, 2011. ISBN 978-1-56990-461-9.
- [11] European Bioplastics, Bioplastics facts and figures. 1. nedatováno, Berlin 2019.
- [12] CAROTHERS, W.H. a J.W. HILL. Studies of polymerization and ring formation. XII. Linear superpolyesters1. *Journal of the American Chemical Society*. nedatováno, 54(4).
- [13] SINGHVI, Mamata a Digambar GOKHALE. Biomass to biodegradable polymer (PLA).
  RSC Advances [online]. 2013, 3(33), 13558–13568. Dostupné z: doi:10.1039/C3RA41592A

- [14] A review on poly lactic acid (PLA) as a biodegradable polymer | SpringerLink[online].[vid. 2023-11-29].z: https://link.springer.com/article/10.1007/s00289-022-04160-y
- [15] AURAS, Rafael, ed. Poly(lactic acid): synthesis, structures, properties, processing, and applications/ edited by Rafael Auras ... [et al.]. Hoboken, N.J: Wiley, 2010. Wiley series on polymer engineering and technology. ISBN 978-0-470-29366-9.
- [16] YE, T.T., W.W. TJIU a P.K. WONG. Rubber toughening of poly(lacctic acid): Effect of stereocomplex formation at the rubber-matrix interface. *Journal of Applied Polymer Science*. nedatováno, **128**(4), 2541–2547.
- [17] COURGNEAU, C., S. DOMENEK a A. GUINAULT. Analysis of the structure-properties relationships of diffrent mulriphase systems based on plasticized poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*. 2011, **19**(2), 362–371.
- [18] PANCHAL a SHIVAM. Recent Developments on biodegradable polymers and their future trends. Journal of Science & Engineering. nedatováno. ISSN 2322-0015.
- [19] IVANIČ, František a Ivan CHODÁK. Vplyv zloženia a koncentrácie termoplastického škrobu na fyzikálne vlastnosti zmesí s polybutylén-adipát-tereftalátom. B.m.: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 2018
- [20] NARAIN, Ravin. *Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications*. B.m.: Elsevier, 2020. ISBN 978-0-12-816807-3.
- [21] SILVA, D. Da Silva. Biocompatibility, biodegradation and excretion of polylactid acid (PLA) in medical implants and theranostic systems. *Chemical Engineering Journal*. 2018, **340**, 8–15.
- [22] RAMOT, Yuval, Moran HAIM-ZADA, Abraham J. DOMB a Abraham NYSKA. Biocompatibility and safety of PLA and its copolymers. Advanced Drug Delivery Reviews [online]. 2016, **107**, PLA biodegradable polymers, 153–162. ISSN 0169-409X. Dostupné z: doi:10.1016/j.addr.2016.03.012
- [23] ONG, Kevin, Min YUN a Joshua WHITE. New biomaterials for orthopedic implants. Orthopedic Research and Reviews [online]. 2015, 2015, 107. Dostupné z: doi:10.2147/ORR.S63437
- [24] ZUMSTEIN, Michael Thomas, Arno SCHINTLMEISTER, Taylor Frederick NELSON, Rebekka BAUMGARTNER, Dagmar WOEBKEN, Michael WAGNER, Hans-Peter E. KOHLER, Kristopher MCNEILL a Michael SANDER. Biodegradation of synthetic polymers in soils: Tracking carbon into CO2 and microbial biomass. *Science Advances* [online]. 2018, 4(7), eaas9024. Dostupné z: doi:10.1126/sciadv.aas9024
- [25] TOKIWA, Yutaka a Buenaventurada P. CALABIA. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide). Applied Microbiology and Biotechnology [online]. 2006, 72(2), 244–251. ISSN 1432-0614. Dostupné z: doi:10.1007/s00253-006-0488-1

- [26] ŠERÁ, Jana. Studium biotické a abiotické degradace polyesterů s využitím molekulárně biologických metod. B.m.: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. 2018
- [27] HEINZE, Thomas. Cellulose: Structure and Properties. In: Orlando J. ROJAS, ed. Cellulose Chemistry and Properties: Fibers, Nanocelluloses and Advanced Materials [online]. Cham: Springer International Publishing, 2016 [vid. 2023-11-29], Advances in Polymer Science, s. 1–52. ISBN 978-3-319-26015-0. Dostupné z: doi:10.1007/12\_2015\_319
- [28] PIELICHOWSKI, Krzysztof, James NJUGUNA a Tomasz M. MAJKA. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*. B.m.: Elsevier, 2022. ISBN 978-0-12-823142-5.
- [29] Flax fiber surface modifications: Effects on fiber physico mechanical and flax/polypropylene interface properties - Arbelaiz - 2005 - Polymer Composites -Wiley Online Library [online]. [vid. 2023-11-29]. Dostupné z: https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pc.20097
- [30] *Len setý jeho účinky či pěstování Bylinkovo.cz* [online]. 22. červenec 2021 [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://www.bylinkovo.cz/len-sety/
- [31] *Len natural atelierjohanna.cz* [online]. [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://www.atelierjohanna.cz/obchod/len-natural/
- [32] ANDRE, Christelle M., Jean-Francois HAUSMAN a Gea GUERRIERO. Cannabis sativa: The Plant of the Thousand and One Molecules. *Frontiers in Plant Science* [online].
   2016, 7 [vid. 2023-11-29]. ISSN 1664-462X. Dostupné z: https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2016.00019
- [33] CANNABIS SATIVA L. konopí seté / konopa siata / BOTANY.cz [online]. 17. červenec 2022 [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://botany.cz/cs/cannabissativa/
- [34] New developments in fiber hemp (Cannabis sativa L.) breeding ScienceDirect[online].[vid. 2023-11-29].z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014004919
- [35] DIFFEY, Brian L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods* [online]. 2002, **28**(1), 4–13. ISSN 1046-2023. Dostupné z: doi:10.1016/S1046-2023(02)00204-9
- [36] LU, T., E. SOLIS-RAMOS, Y. YI a M. KUMOSA. UV degradation model for polymers and polymer matrix composites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2018, 154, 203–210. ISSN 0141-3910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.06.004
- [37] Photocarcinogenesis: UVA vs. UVB Radiation | Skin Pharmacology and Physiology | Karger Publishers [online]. [vid. 2023-11-29]. Dostupné z: https://karger.com/spp/article-

abstract/15/5/316/383456/Photocarcinogenesis-UVA-vs-UVB-Radiation?redirectedFrom=fulltext

- [38] The Acute Effects of Long-wave Ultraviolet Radiation on Human Skin ScienceDirect[online].[vid. 2023-11-27].z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022202X15455022
- [39] *Co je to UV-A? | uvgs* [online]. [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://www.uvgs.cz/aktivatoryuva/co-je-to-uv-a/
- [40] STLOUKAL a VERNEY. Assessment of the interrelation between photooxidation and biodegradation of selected polyesters after artificial weathering. Chemosphere. 12. nedatováno, 2012.
- [41] KIJCHAVENGKUL a AURAS. Assessment of aliphatic-aromatic copolyester biodegradable mulch films. Part II: Laboratory simulated conditions. Chemosphere. 71. nedatováno, 2008.
- [42] VAN CONG, Do, Nguyen Thi Thu TRANG, Nguyen Vu GIANG, Tran Dai LAM a Thai HOANG. Effect of TiO2-Crystal Forms on the Photo-Degradation of EVA/PLA Blend Under Accelerated Weather Testing. *Journal of Electronic Materials* [online]. 2016, 45(5), 2536–2546. ISSN 0361-5235, 1543-186X. Dostupné z: doi:10.1007/s11664-016-4409-5
- [43] Plastics Rubbers and Coating Degradation | LPD Lab Services [online]. [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://www.lpdlabservices.co.uk/problem\_solving/typical\_technical\_expertise /polymerdegradation.php
- [44] *How to restore faded stadium seats?* / *Daplast Seating* [online]. [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://daplast.com/en/how-to-restore-faded-stadium-seats/
- [45] *Photodegradation Wikipedia* [online]. [vid. 2023-11-27]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Photodegradation
- [46] Biodegradation rate of biodegradable plastics at molecular level ScienceDirect[online].[vid. 2023-11-27].z: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391017303816
- [47] LI, Jing a Stanislav I. STOLIAROV. Measurement of kinetics and thermodynamics of the thermal degradation for non-charring polymers. *Combustion and Flame* [online]. 2013, 160(7), 1287–1297. ISSN 0010-2180. Dostupné z: doi:10.1016/j.combustflame.2013.02.012
- [48] LAŠ, Vladislav. Mechanika kompozitních materiálů. B.m.: Západočeská Univerzita. 2008
- [49] EHRENSTEIN, Gottfried W. Polymerní kompozitní materiály. nedatováno. ISBN 978-80-86960-29-6.

- [50] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORCÍK a Dalibor VOJTĚCH. Úvod do studia materiálů. Praha. nedatováno. ISBN N 978-80-7080- 568-8.
- [51] KAW, Autar K. Mechanics of composite materials. 2nd ed. Boca Raton, FL: Taylor & Francis, 2006. Mechanical engineering, v. 29. ISBN 978-0-8493-1343-1.
- [52] MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. B.m.: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-471-76917-0.
- [53] MENCZEL, Joseph D. a R. Bruce PRIME. Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications. B.m.: John Wiley & Sons, 2009. ISBN 978-0-471-76917-0.
- [54] CHARTOFF, MENCZEL a DLLLMAN. *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*, 2009. 2.
- [55] RESERVED, Mettler-Toledo International Inc all rights. Brochure: DMA 1 [online]. [vid. 2023-01-03]. Dostupné z: https://www.mt.com/gb/en/home/library/productbrochures/lab-analytical-instruments/DMA\_1\_brochure.html
- [56] Thermic and Mechanical Valuables of Synthetic Based Fibers Blend Compounds -Natural and Synthetic Fiber Reinforced Composites - Wiley Online Library [online].
   [vid. 2023-11-29].
   Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/9783527832996.ch13
- [57] On the Morphology of the Crystalline State in Polymers | Journal of the American Chemical Society [online]. [vid. 2023-11-29]. Dostupné z: https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ja00874a004
- [58] QIN, Ling, Cui LIU, Jixiang ZHANG, Min XI, Shuai PI, Wei GUO, Nian LI, Shudong ZHANG a Zhenyang WANG. Sandwich-type phase-change composites with the dual-function of efficient heat management and temperature-regulated electromagnetic interference shielding performance. *Journal of Materials Chemistry C* [online]. 2023, **11**(4), 1381–1392. ISSN 2050-7534. Dostupné z: doi:10.1039/D2TC04381E

# 8 Seznam obrázků

Obrázek 1: Kumulativní tvorba plastového odpadu a jeho likvidace – plné čáry uka	azují
historická data z let 1950–2019; přerušovaná čára ukazuje projekce historických tre	ndů
do roku 2050.[1]	10
Obrázek 2: Výroba plastů podle sektorů v roce 2021. [1]	11
Obrázek 3: Produkce plastového odpadu podle průmyslových odvětví 2021 který ne recyklován.[1]	ebyl 12
, Obrázek 4: Vstupní suroviny pro výrobu bioplastů. [6]	13
Obrázek 5: Ideální životní cyklus biopolymerů.[6]	14
Obrázek 6: Lineární struktura polysacharidů (celulóza). [7]	14
Obrázek 7: Rozdělení plastů. [8]	15
Obrázek 8: Rozdělení biopolymerů podle původu.[10]	15
Obrázek 9: Příklady výhod a nevýhod biopolymerů a polymerů s ropným základem	. [6]
Obrázok 10: Globální výrobní kapacity bioplastů podla typu matoriálu 2021 [27]	10
Obrázek 10. Globální výroba plactů podle sogmentu trhu (2021) [27]	17
Obrázek 12: Globální výroba plastu podle segmentu tíhu (2021)). [27]	17
Obrazek 12. Globalni vyrobni kapacity v letech 2018-2022. Preupoveu vyroby pro	10
2024. [27]	10 10
Obrázek 15. Strukturní vzoret PLA. [12]	10 [1 ]]
Obrazek 14: Opticke monomery kyseliny miecne se tremi stereo formami laktidu.	[14] 20
Obrázek 15: Syntéza PLA z kyseliny mléčné.[15]	21
Obrázek 16. Výrobky z PLA pro implantační chirurgii [23]	22
Obrázek 17: Degradace výrobku z čistého PLA způsobem kompostování dle normy AS	STM
D6868	24
Obrázek 18: Znázornění biodegradace polymeru.[22]	24
Obrázek 19: Mikrobiální rozklad kompozitní fólie PLA.[19]	25
Obrázek 20: Len setý v květu, vlákna lnu setého.[30] [31]	26
Obrázek 21: Konopí seté. [33]	26
Obrázek 22: Vlnové délky elektromagnetického spektra. [39]	28
Obrázek 23: Exponované materiály UV zářením.[43] [44] [45]	29
Obrázek 24: Vláknové kompozitní výztuže	31
Obrázek 25: DSC graf závislosti tepelného toku na teplotě. [32]	32
Obrázek 26: Napěťová odezva pro elastický materiál [34]	34
Obrázek 27: Napěťová odezva pro viskoelastický materiál. [34]	34
Obrázek 28: DMA termogram. [36]	35
Obrázek 29: Schéma DMA přístroje Mettler.[35]	36
Obrázek 30: Otevřená kaplse nanomlýnu s drtícími kuličkami a namletými vlákny	39
Obrázek 31: Otevřený nanomlýn, typ Pulverisette 7	39
Obrázek 32: Kompoundér Xplore	40
Obrázek 33: Protlačování taveniny plochou tryskou – výroba fólie	41
Obrázek 34: Protlačování taveniny kruhovou tryskou- výroba materbatch	41
Obrázek 35: Lomová plocha PLA (a), PLA / len (b), při zvětšení 500x	41
Obrázek 36: Částice lnu (a), částice konopí () při zvětšení 500x	42
Obrázek 37: Průměr velikosti namletých částic lnu	43
Obrázek 38: Průměr velikosti namletých částic konopí	43
Obrázek 39: Osvětlovací kabina zařízení Xenotest	45

Obrázek 40: Zařízení na osvit, Xenotest45
Obrázek 41: DMA přístroj Mettler Toledo46
Obrázek 42: Upnutí vzorku do kleštin DMA47
Obrázek 43: Mettler Toledo DSC 3+
Obrázek 44: Příprava analyzovaného materiálu pro měření na DSC
Obrázek 45: Pracovní ústrojí DSC zařízení, vlevo měřený vzorek, vpravo referenční vzorek.
Obrázek 46: Termogram dvoufázového systému PLA + len, za působení tepelného
namáhání
Obrázek 47: Grafický záznam z DMA, měření vzorku PLA v různých dobách osvitu 54
Obrázek 48: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA)61
Obrázek 49: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ ATBC)61
Obrázek 50: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/len)62
Obrázek 51: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ ATBC / len) 62
Obrázek 52: Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA/ konopí)62
Obrázek 53:Graf závislosti modulu na délce osvitu (PLA /ATBC/ konopí)63
Obrázek 54: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA69
Obrázek 55: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / ATBC 69
Obrázek 56:Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / len 70
Obrázek 57: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA / ATBC / len
Obrázek 58: Obrázek 53: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA /
konopí71
Obrázek 59: Obrázek 53: Závislost krystalického podílu na viskoelastickém modulu PLA /
ATBC / konopí71
Obrázek 60: DMA PLA / len, měřeno při Rh 40 %. Obrázek 61: DMA PLA / len, měřeno při
Rh 70%

# 9 Seznam tabulek

Tabulka 1: Porovnání vlastností PLA, PET (polyethylen-tereftalát) [13] 20
Tabulka 2: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA v různých dobách osvitu 51
Tabulka 3: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA a ATBC v různých dobách osvitu.
Tabulka 4: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA a konopí v různých dobách osvitu
Tabulka 5: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA a lnu v různých dobách osvitu.
Tabulka 6: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA, konopí ATBC v různých dobách
osvitu53
Tabulka 7: Hodnoty DSC analýzy pro měřený vzorek PLA, lnu a ATBC v různých dobách
osvitu53
Tabulka 8: Hodnoty měření Ztrátového modulu (tan $\delta$ ) pro materiál PLA v různé teplotě
a době osvitu55
Tabulka 9: Hodnoty měření Ztrátového modulu (tan $\delta$ ) pro materiál PLA/ ATBC v různé
teplotě a době osvitu55
Tabulka 10: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan $\delta$ ) pro materiál PLA/Konopí v různé
teplotě a době osvitu56

Tabulka 11: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan $\delta$ ) pro materiál PLA/ Len v různé
teplotě a době osvitu
Tabulka 12: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan $\delta$ ) pro materiál PLA / Konopí / ATBC
v různé teplotě a době osvitu
Tabulka 13: Hodnoty měření ztrátového modulu (tan $\delta)$ pro materiál PLA /Len / ATBC v
různé teplotě a době osvitu57
Tabulka 14: Hodnoty měření Komplexního modulu E* pro materiál PLA v různé teplotě a
době osvitu
Tabulka 15: Hodnoty měření Komplexního modulu E* pro materiál PLA/ ATBC v různé
teplotě a době osvitu58
Tabulka 16: Hodnoty měření komplexního modulu E* pro materiál PLA / konopí v různé
teplotě a době osvitu
Tabulka 17: Hodnoty měření komplexního modulu E* pro materiál PLA / len v různé
teplotě a době osvitu
Tabulka 18: Hodnoty měření komplexního modulu E* pro materiál PLA / len / ATBC v
různé teplotě a době osvitu60
Tabulka 19: Hodnoty měření komplexního modulu E* pro materiál PLA / konopí / ATBC v
různé teplotě a době osvitu60
Tabulka 20: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA.
Tabulka 21: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/
ATBC
Tabulka 22: : Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu –
PLA/ konopí
Tabulka 23: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/
konopí / ATBC
Tabulka 24: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/
len
Tabulka 25: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/
len / ATBC
Tabulka 26: Hodnoty změny entalpie a výpočet krystalinity v různých časech osvitu – PLA/
ATBC

# 10 Seznam příloh

Příloha 1: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L be	ez degradace
osvitem (0h)	8
Příloha 2: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L	za působení
osvitu (6h).	11
Příloha 3: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L	za působení
osvitu (12h).	14
Příloha 4: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L	za působení
osvitu (18h)	17
Příloha 5: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L	za působení
osvitu (24h)	20
Příloha 6: Křivky PLA v různých dobách osvitu	23
Příloha 7: Křivky PLA / Len v různých dobách osvitu	23

Příloha 8: Křivky PLA / ATBC / Len v různých dobách osvitu	. 24
Příloha 9: Křivky PLA / Konopí v různých dobách osvitu	. 24
Příloha 10: Křivky PLA / ATBC / Konopí v různých dobách osvitu	. 25
Příloha 11: Křivka PLA / ATBC v různých dobách osvitu	. 25

## 10.1 DSC Křivky

Příloha 1: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L bez degradace osvitem (0h).













Příloha 2: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L za působení osvitu (6h).











Příloha 3: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L za působení osvitu (12h).













Příloha 4: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L za působení osvitu (18h).











Příloha 5: DSC Křivky PLA, PLA/ATBC, PLA/K, PLA/L, PLA/L/ATBC, PLA/K/L za působení osvitu (24h).











## 10.2 Souhrnné DMA křivky

Příloha 6: Křivky PLA v různých dobách osvitu.



Příloha 7: Křivky PLA / Len v různých dobách osvitu.



#### Příloha 8: Křivky PLA / ATBC / Len v různých dobách osvitu.



Příloha 9: Křivky PLA / Konopí v různých dobách osvitu.



Příloha 10: Křivky PLA / ATBC / Konopí v různých dobách osvitu.



Příloha 11: Křivka PLA / ATBC v různých dobách osvitu.

