

Recenzní posudek disertační práce

Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu

Autor:

Ing. Jiří Habr

Katedra strojírenské technologie – Oddělení tváření kovů a plastů, Fakulta strojní,
Technická univerzita v Liberci

Školitel:

prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Katedra strojírenské technologie – Oddělení tváření kovů a plastů, Fakulta strojní,
Technická univerzita v Liberci

Recenzent:

doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Katedra materiálu, Fakulta strojní, Technická univerzita v Liberci

Předložená disertační práce pana Ing. Jiřího Habra se zabývá studiem zajímavé, moderní a perspektivní problematiky technologie přípravy a zpracování biokompozitů na bázi kyseliny polylaktidové a vybraných přírodních vláken. Cílem práce je zmapovat, optimalizovat a provozně odzkoušet technologický postup vedoucí k výrobkům z biodegradovatelného kompozitu charakteristických materiálových vlastností.

Práce má 142 stran a je členěna do 8 kapitol. Kapitola 1 – Úvod – stručně popisuje současné poznatky o biokompozitech a uvádí cíle disertační práce. Kapitola 2 – Teoretické předpoklady výzkumné činnosti – je svým rozsahem adekvátní studované problematice a uceleně shrnuje současné znalosti o přírodních vláknech rostlinného původu, polylaktidové kyselině, biokompozitech s přírodními vlákny, adhezi mezi matricí a vlákny, modifikacích mezifázového rozhraní a technologiích přípravy a zpracování biokompozitů s přírodními vlákny. Kapitola 3 – Schéma výzkumné činnosti – představuje soubor činností vedoucích od výběru, specifikace a úpravy rostlinných vláken, výběru biopolymerní matrice, kompaundace, výroby granulátu, vstřikování zkušebních vzorků a hodnocení jejich vybraných mechanických parametrů podmíněných přítomností vláken včetně posouzení kvality mezifázové adheze a konečně i výrobu reálných dílů z biokompozitu s PLA matricí a kokosovými plazmaticky upravenými vlákny. V kapitole 4 – Hodnocení výsledků – je provedeno rozsáhlé hodnocení dosažených výsledků, včetně popisů způsobů řešení komplikací vzniklých v jednotlivých stádiích technologických kroků a jejich pravděpodobných příčin vzniku. V kapitole 5 – Závěr – jsou souborně uvedeny autorovy výsledky, přínos práce a doporučení směru pro další výzkum. Dále následuje Kapitola 6 – Seznam použité literatury, Kapitola 7 – Publikační a odborná činnost k dané problematice a Kapitola 8 – Seznam příloh.

Cíl disertační práce – navrhnout, optimalizovat a provozně odzkoušet technologický postup vedoucí k výrobku z biodegradovatelného kompozitu charakteristických materiálových vlastností byl jednoznačně splněn. Postup řešení je zcela vyhovující, oceňuji snahu o eliminaci chemických vazných prostředků a volbu fyzikálního způsobu k ovlivnění adheze složek v systému. Za zásadní přínos práce považuji výstupy týkající se popisu příčin komplikací a jejich možných řešení a to jak pro technologický krok kompaundace, tak pro vstřikování. Výsledky experimentů autor publikoval na řadě mezinárodních konferencí, dále je také spoluautorem národních i mezinárodních patentových přihlášek a udělených užitných vzorů.

Ing. Jiří Habr v předložené práci prokázal rozsáhlé znalosti týkající se zpracovávané problematiky a to nejen v oblasti teoretické, ale zejména praktické – technologické. Prokázal schopnost komplexně řešit zadanou problematiku a kombinovat experimentální metody tak, aby dosáhl vypovídajících výsledků, které popsal a diskutoval. Disertační práce má propracovanou stavbu, dobrou grafickou i stylistickou úroveň.

K uvedené disertační práci mám následující dotazy:

- 1) Jaký je dle vašeho názoru vliv klimatických podmínek (teplota, množství srážek, sluneční svit) na mechanické vlastnosti přírodních vláken.
- 2) Máte představu, proč dochází k degradaci povrchu formy? Jedná se o korozi nebo jde o poškrábání povrchu formy vlákny? Je reálné zvýšit odolnost povrchu formy její úpravou?
- 3) K jakým procesům dochází při plazmatické modifikaci vybraných vláken?
- 4) Přítomností vláken v PLA matrici dochází jak ke zvýšení určitých mechanických parametrů, tak ke zvýšení stupně krystalinity. Který vliv lze podle vašeho mínění považovat za převažující – ovlivnění krystalinity systému přítomností vláken nebo ovlivnění mechanických parametrů celkového systému přítomností vláken?
- 5) Z textu práce vyplývá, že kokosová vlákna vykazovala nejlepší zpracovatelské vlastnosti? Máte vysvětlení proč tomu tak bylo?
- 6) Z disertační práce vyplývá, že výroba biokompozitů s PLA matricí a vlákny rostlinného původu je zpracovatelsky náročný proces. Je možné porovnat jeho finanční náročnost vzhledem ke klasickým systémům zpracovávaným analogickým způsobem.

Předložená práce vyhovuje požadavkům kladeným na disertační práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů a podle studijního a zkušebního řádu Technické univerzity v Liberci ze dne 11. června 2012.

Po jejím úspěšném obhájení doporučuji udělení akademického titulu Ph.D.

Disertační práci pana Ing. Jiřího Habra doporučuji k obhajobě.



V Liberci, 27. 4. 2016

doc. Ing. Dora Kroisová, Ph.D.

Oponentský posudek na doktorskou disertační práci

Ing. Jiří Habr:

Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů s PLA maticí a vlákny rostlinného původu

Předkládaná práce se zbývá možností využití biokompozitů v průmyslové praxi. Autor v práci provedl rozsáhlý výzkum problematiky technologického zpracování biologicky odbouratelné matrice z průmyslově dodávaného granulátu polyactid-acidu a přírodních vláken. Zabýval se jednak problematikou přípravy granulátu a jeho následného využití pro výrobu vzorků, které analyzoval jak z hlediska mechanických vlastností tak z hlediska jejich vnitřní struktury. Rovněž provedl testy využití vyvinutého materiálu pro výrobu vybraných dílů pro automobilový průmysl.

Práce je členěna celkem do osmi kapitol, z nichž kapitola 7 obsahuje vlastní publikační výstupy autora a kapitola 8 je seznam příloh. Vlastní práce je tak obsažena v prvních šesti kapitolách.

Obsahem první krátké kapitoly je úvod a do problematiky a motivace výzkumu. Poněkud netradičně jsou cíle práce uvedeny již na konci tohoto krátkého úvodu a nikoli až po rešeršní části práce.

Rešeršní část práce, kde autor rozebírá jednotlivé problémy spojené s výrobou aplikací biologicky odbouratelných kompozitů je přehledně logicky členěná a je možné ji využít i pro výukové účely. Poněkud však postrádám zhodnocení nejnovějších výsledků vědeckého bádání v dané problematice. Většina z odkazované literatury je staršího data (mnohdy před rokem 2010), jediný odkaz z r. 2015, který jsem v práci našel, je odkaz na firemní stránky firmy Brabender. Navíc u řady odkazů na knižní publikace není uveden rok jejich vydání.

Po rešeršní části následuje třetí kapitola, která v sobě zahrnuje jak popis některých použitých zařízení a metod, tak i dílčí dosažené výsledky. Tato kapitola má celkem třináct podkapitol a logicky popisuje postupy a výsledky od počáteční charakteristiky polymerní matrice, vlastnosti a úpravy vybraných vláken přes laboratorní přípravy a charakterizaci získaných kompozitů až po závěrečné ověření využití vyvinutého materiálu pro vstřikování reálného dílu.

Čtvrtá kapitola obsahuje jednak zhodnocení a diskusi výsledků. V její úvodní části autor hodnotí technologické aspekty využití biokompozitů v průmyslové výrobě. V její druhé části diskutuje vliv parametrů jako např. stupeň plnění na makroskopické a mikroskopické vlastnosti zkoumaných kompozitů. Následující pátá a šestá kapitoly obsahují závěry práce a doporučení pro další výzkum a seznam použité literatury.

Téma práce je vysoce aktuální, náhrada klasických plastů biologicky odbouratelnými materiály je při stále rostoucím využití plastů přímo nutností. Použitá metodika odpovídá současným trendům technologického vývoje bádání. Práce přináší řadu zajímavých výsledků a je jednoznačně přínosem jak pro teoretické bádání tak pro průmyslovou praxi. O

významu práce svědčí celkem 9 publikačních výstupů 6 národních a dvě mezinárodní patentové přihlášky a 6 udělených užitečných vzorů.

Po formální stránce lze práci hodnotit jako zdařilou s minimem překlepů a srozumitelnou logickou strukturou.

K vlastnímu obsahu práce mám následující dotazy:

- 1) V práci se autor několikrát správně zmiňuje o značném významu vlivu mezifázového rozhraní na mechanické vlastnosti výsledných kompozitů. Mohl by autor z tohoto pohledu blíže objasnit, jak se vlastnosti tohoto rozhraní ovlivnily hodnoty mechanické pevnosti a rázové houževnatosti u jeho experimentů?
- 2) Při měření tvrdosti autor neshledal praktická žádný rozdíl mezi kompozitem a čistou matricí z PLA. Jakým mechanismem by měla přítomnost plniva vlákna ovlivnit tvrdost výsledného kompozitu?
- 3) Na str. 29 autor uvádí "Ovšem zajistit dobrou mezifázovou adhezi u biokompozitů s PLA matricí a přírodními vlákny je značně složitou záležitostí, jelikož povrchové vlastnosti mezi vysoce polárními přírodními vlákny a nepolární, hydrofobní polymerní matricí jsou značně odlišné." V kap. 3.9.1 autor popisuje plazmatickou úpravu vláken, která se uskutečnila v atmosférickém výboji ve vzduchu. Tato úprava se však využívá pro zvýšení hydrofility hydrofobních materiálů. Proč se autor rozhodl pro tuto úpravu u již beztak hydrofilních vláken?

Na závěr konstatuji, že předložená práce splňuje všechny požadavky na doktorskou disertaci. Autor prokázal schopnost samostatné vědecké práce, kritické posouzení dosažených experimentálních výsledků a jejich aplikaci v průmyslové praxi. Doporučuji proto práci k obhajobě a po jejím úspěšném obhájení udělit autorovi titul PhD.

V Českých Budějovicích, 2. srpna 2016



Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

POSUDOK DIZERTAČNEJ PRÁCE

Názov práce: Výzkum technologie přípravy a zpracování biokompozitů
s PLA matricí a vlákny rostlinného původu

Meno doktoranda: Ing. Jiří Habr

Meno vedúceho : Prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld.

Oponent: doc.Ing.Antonín Náplava,CSc.

Organizácia, kde sa práca spracovala: Liberecká Univerzita, Fakulta strojní

1. Aktuálnosť práce

Téma dizertačnej práce je akútna, viac ako aktuálna. Plastov sa používa viac, ako kovov dokopy, železných iba 1.200 mil. ton, samozrejme keď zoberieme ako parameter objem, nie hmotu. Keď všetko prerátame na trojrozmerný priestor, a nebudeme sa pozerat' na hmotnosť, podľa SI sústavy, tak potom je plastov oveľa viac, ako všetkých kovov. Najnovšie údaje hovoria, že sa vyrobilo a spracovalo 400 mil. ton plastov. To je cca 400 mil. kubíkov. A keď prerátame tie železá je to iba cca 160 mil. kubíkov.

Ved' napríklad v bežnom osobnom aute je 135 kg plastových súčiastok, keby to bolo zo železa, tak je to krát 7,7 viac, čo je takmer 1000kg, aké by len boli tie autá ťažké, pomalé, zabávali by sa v lete do vozovky a mali by veľkú spotrebu.

2.Splnenie cieľa a metódy spracovania

Splnenie cieľa bolo vyplnené, čo bol zadefinované, bolo splnené.

Metódy spracovania dizertácie zodpovedajú danému problému riešenia. Na základe zvolených metód sa dosiahli primerané výsledky v rámci dizertácie. Využili sa progresívne metódy hodnotenia vlastností na báze DSC, TG a ďalších metód. Žiaľ chyba mi tam reológia, ktorá môže predikovať ako sa bude systém správať v reálnej technologickej situácii. Tu je treba merať tokové krivky na LCR! V tejto súvislosti by som chcel poukázať na prácu vášho kolegu, pána Běhálka!

3.Výsledky dizertačnej práce

Celková koncepcia práce je na veľmi dobrej úrovni a okrem teoretických princípov prináša aj zaujímavé poznatky pre „composites material properties and technology“, kde sa ešte stále stavia viac na praktických ako na „solistikovaných systémoch“. Analýza získaných informácií je na dobrej úrovni, bolo čerpané z domácich aj zahraničných zdrojov,

čo sa aj primerane premietlo do spracovania teoretickej a praktickej časti dizertácie. Praktická aplikovateľnosť práce je jednoznačná, výsledky preukázali, že kompozity na báze prírodných vlákien s využitím kompatibilizátorov umožňujú dosiahnuť technologicky zaujímavé parametre a možno nielen navrhovať nový produkt. Logika a štylistická úprava práce je na dobrej úrovni, čo možno konštatovať aj o „grafickej úprave“.

Výsledky a nové poznatky preukázali, že využitím prírodných vlákien, hoci s PLA sú menej kompatibilné, napriek ich polárnej štruktúre, použitím špeciálnych kompatibilizátorov možno dosiahnuť zaujímavé aplikačné vlastnosti produktov, čoho dôkazom je aj celý rad prihlášok vynálezov a autorských osvedčení.

4. Teoretické znalosti a význam pre vedný odbor

Doktorand spracoval poznatky z literatúry na dobrej úrovni z celého sveta. Výber a triedenie prameňov bolo optimálne, zo zdrojov extrahoval zásadné informácie, ktoré pomohli k celkovej dobrej úrovni vlastnej dizertačnej práce. Vyvodenie vlastných záverov z literatúry je primerané zvolenej téme, a je v súlade so zadaním dizertácie.

Ďalší rozvoj pre vedu aj techniku pozostáva v tom, že bolo preukázané, že možno pripraviť znášavé zložky, do zaujímavého systému, využitím kompatibilizátorov. Bolo by veľmi zaujímavé vypočítať parametre rozpustnosti použitého PLA a vlákňitých systémov, nakoľko rozdiel nad hodnotu $\sigma > 1$ kvantifikuje mieru neznášavosti systému. Podľa práce autorov (Polakovič ai., „The use of DSC, TG and dilatometry for study polar semicrystalline polymer alloys“ (Journal of Thermo Analysis -Hungary- pripravované), možno porovnať parametre rozpustnosti PLA a celulózy nasledovne:

$$\sigma = (HSE)^{1/2} = [(L - RT)/V]^{1/2}$$

kde HSE je „hustota súdržnej energie“ $[(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}]$

L je vyparovacie teplo

V mólový objem

R konštanta

T teplota

Zmes celulózy a PLA

Celulóza ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_n + PLA

$$\sigma = \rho \sum G / M$$

$$\sigma_{\text{celuloza}} = 1,50 (6 \times 310) + 4(x70) + 6x(28) / 162 = 14,24$$

$$\sigma_{\text{PLA}} = 1,37 (70 + 214 + 28 + 275) / 76 = 10,58$$

$$\sigma_{\text{PLA}} < \sigma_{\text{Cel}} \quad \Delta = 3,66 \text{ nekompatibilné}$$

Možno konštatovať, že na základe stanovených parametrov rozpustnosti, výpočtom podľa jednotlivých štruktúrnych skupín, porovnaním hodnôt, tieto nevykazujú rozdiel v rámci 1 jednotky, čo je predpokladom kompatibility zmesi. Stanovená hodnota 3,66 je veľmi vysoká a predikuje nutnosť použitia kompatibilizačného systému, hoci sa jedná o polárne materiály?

Predložená dizertačná práca spĺňa nároky kladené na tento druh prác a preto ju
doporučujem prijať k obhajobe pred štátnou skúšobnou komisiou
a udeliť titul Ph. D.

Pripomienky k dizertačnej práci:

- s.8, je to šnek alebo závitovka?
- s.13, iba vstrekovanie? vytláčať sa nedá?
- s.16, prosím objasniť čo je to pektín a lignín, v akej zlúčenine sa tam nachádzajú Ca, Na, K, Mg, a Al??
- s.19, v roku 2013 sme obhajovali PhD. prácu s Natáľkou, zameraná na zliatiny PLA/PET, mali sme tam veľa problémov
- s.25, lisovanie je OK, no ako by sa študované zmesi extrúdovali - vytláčali?
- s.27, čo žerie dlhú molekulu PLA? Baktérie, huby, plesne. ?
- s.28-29, aké sú parametre rozpustnosti celulózy???
- s.33, acetylácia zvyšuje hydrofóbnosť !
- s.40, robila sa distribúcia vlákien?
- s.50-54, komplikácie by odstránila podvodná, alebo sprchová granulácia, keď je nízka viskozita taveniny
- s.67, ja by som použil iba ľan a konope! Kokosy tu nerastú.
- s.75, strunová granulácia nie je najlepšia, nad 500kg/h treba použiť sprchu, či podvodnú
- s.81-82, aké sú šmykové rýchlosti, pri meraní tekutosti? Vstrekovanie vyžaduje 10^3 s^{-1}
- s.93-99, pri našich meraniach PLA/PET, sme mali hodnoty 20-30 J/g
- s.100, použili ste najmodernejší systém ENGELOV-VICTORY
- s.106, pri kompaundácii treba meniť geometriu závitovky, aby sa vlákno nelámalo
- s.108-110, téma pre ďalšiu dizertáciu
- s.112-115, ďalšia téma
- s.118, medzifázová adhézia závisí od povrchovej úpravy plniva, ako aj sklenených vlákien
- s.123, stupeň kryštalinity je závislý aj od plniva, ktoré pôsobí ako nukleačné činidlo je zaujímavé, že u zliatin sme dosahovali vyšší obsah kryštalickej fázy? Ale prečo?

-s.118, enzymatická úprava je dobrá myšlienka, no beh na dlhšie trate, kopíroval by som sklené vlákna, t.j. chémiu no paralelne by som povolil aj „biotechnológie“, baktérie, huby plesne

Otázky k dizertačnej práci:

1. Využili sa poznatky „dizertácie“ aj na konkrétnych výrobkoch, a kde????
2. Prečo ste sa bližšie nepozreli na reologiu. Objasnili by sa niektoré problémy kompaundácie.
3. Je táto technológia „priestrelná“ u Vás aj u Nás, či vo V-4???

V Trnave, dňa 15.mája 2016.


doc. Ing. Antonín Náplava, CSc.

oponent