

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA v PLZNI
FAKULTA STROJNÍ

Studijní program: B2301 Strojní inženýrství
Studijní zaměření: Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Příprava a vlastnosti biorozložitelných materiálů typu škrob-minerální
plnivo

Autor: **Martin JUREK**

Vedoucí práce: **Doc. Ing. Petr DUCHEK, CSc.**

Akademický rok 2013/2014

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Martin JUREK**
Osobní číslo: **S13B0377P**
Studijní program: **B2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**
Název tématu: **Příprava a vlastnosti biorozložitelných materiálů typu škrob -
minerální plnivo**
Zadávací katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Literární rešerše z oblasti biodegradabilních kompozitních materiálů na bázi škrobu s minerálními plnivými (kaolin, bentonit, silika apod.)
2. Praktická část:
 - a) Příprava vzorků kompozitů na bázi škrobu (Lyckeby a. s.) a následujících minerálních plniv: bentonit Sabenil, Lutila, Cloisite Na, křída, silika, vápenec
 - b) Příprava kompozitního materiálu s výztuží z přírodních vláken (např. bambus; na bázi vyhodnoceného nejvhodnějšího vzorku, atd.)
 - c) Srovnání jejich základních mechanických vlastností a rychlostí degradace ve vodním prostředí
3. Zhodnocení výsledků, diskuse, využitelnost v praxi
4. Závěr

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah pracovní zprávy: **30-40 stran**

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

- **Dlouhý, J. : Diplomová práce. ZČU v Plzni 2009**
- **Weiss, Z., Kužvart, M.: Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití. Karolinum Praha 2005. ISBN: 80-246-0868-5**
- **Gregor, M., Čičel, B.: Bentonit a jeho využitie. Vydavateľstvo Slovenskej Akadémie Vied Bratislava 1969**
- **Internetové zdroje (články, firemní literatura)**
- **Starches - characterization, properties and applications (Bertolini A., C., Ed.), CRC Press, ISA, 2010. ISBN: 978-1-4200-8023-0**

Vedoucí bakalářské práce:

Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.

Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

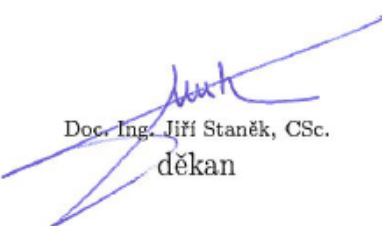
Konzultant bakalářské práce:

Ing. Jaromír Dlouhý


Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání bakalářské práce: **23. září 2013**

Termín odevzdání bakalářské práce: **27. června 2014**


Doc. Ing. Jiří Staněk, CSc.
děkan




Prof. Ing. Václav Mentl, CSc.
vedoucí katedry

V Plzni dne 23. září 2013

Prohlášení o autorství

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě bakalářskou/diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na Fakultě strojní Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou/diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který je součástí této bakalářské/diplomové práce.

V Plzni dne:

.....

podpis autora

ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ (BAKALÁŘSKÉ) PRÁCE

AUTOR	Příjmení Jurek	Jméno Martin		
STUDIJNÍ OBOR	„Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“			
VEDOUCÍ PRÁCE	Příjmení (včetně titulů) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Jméno Petr		
PRACOVIŠTĚ	ZČU - FST - KMM			
DRUH PRÁCE	DIPLOMOVÁ	BAKALÁŘSKÁ	Nehodící se škrtněte	
NÁZEV PRÁCE	Příprava a vlastnosti biorozložitelných materiálů typu škrob-minerální plnivo			

FAKULTA	strojní	KATEDRA	KMM	ROK ODEVZD.	2014
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

POČET STRAN (A4 a ekvivalentů A4)

CELKEM	64	TEXTOVÁ ČÁST	46	GRAFICKÁ ČÁST	8
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<p style="text-align: center;">STRUČNÝ POPIS (MAX 10 ŘÁDEK)</p> <p>ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY a PŘÍNOSY</p>	<p>Bakalářská práce je zaměřena na přípravu biodegradovatelných nanokompozitů na bázi termoplastického škrobu s různými plnivými (plastickými a neplastickými). Cílem je stanovit jejich základní mechanické vlastnosti a dále zjistit jak rychle kompozity degradují ve vodném prostředí. Ukázalo se, že během degradace ve vodní lázni došlo k vyloužení plastifikační látky. Dále bylo zjištěno, že některá z vybraných plniv prokázala zpevňující účinek a jsou tak vhodná pro přípravu kompozitu.</p>
<p style="text-align: center;">KLÍČOVÁ SLOVA</p> <p style="text-align: center;">ZPRAVIDLA JEDNOSLOVNÉ POJMY, KTERÉ VYSTIHUJÍ PODSTATU PRÁCE</p>	<p style="text-align: center;">Biodegradace, biopolymer, škrob, jílové minerály, montmorillonit, delaminace, kompozit</p>

SUMMARY OF DIPLOMA (BACHELOR) SHEET

AUTHOR	Surname Jurek	Name Martin	
FIELD OF STUDY	Materials Engineering and Engineering Metallurgy		
SUPERVISOR	Surname (Inclusive of Degrees) Doc. Ing. Duchek, CSc.	Name Petr	
INSTITUTION	ZČU - FST - KMM		
TYPE OF WORK	DIPLOMA	BACHELOR	Delete when not applicable
TITLE OF THE WORK	Preparation and properties of biodegradable materials based on starch with mineral filler		

FACULTY	Mechanical Engineering	DEPARTMENT	KMM	SUBMITTED IN	2014
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

NUMBER OF PAGES (A4 and eq. A4)

TOTALLY	64	TEXT PART	46	GRAPHICAL PART	8
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS	Bachelor's thesis is focused on the preparation of biodegradable composites based on thermoplastic starch and different used fillers (plastic or non-plastic). The aim is to determine their basic mechanical properties and investigate how quickly composites degrade in aqueous medium. It was shown that plasticizing agent was leached during the degradation in the water bath. Furthermore, it was found out that some of chosen fillers proved reinforcement effect and are suitable for the preparation of the composite.
KEY WORDS	Biodegradation, biopolymer, starch, clay minerals, montmorillonite, delamination, composite

Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů	10
1 Úvod.....	12
2 Degradace polymerů	13
2.1 Chemodegradace	13
2.2 Fotodegradace.....	14
2.3 Termodegradace	14
2.4 Biodegradace	14
3 Biodegradabilní materiál.....	15
3.1 Biopolymery	18
3.1.1 Polymery odvozené od dienů	18
3.1.2 Polypeptidy.....	18
3.1.3 Polynukleotidy	19
3.1.4 Polysacharidy	19
4 Škroby.....	19
4.1 Struktura škrobu	19
4.1.1 Prostorová struktura	21
4.2 Škrobové zrno.....	21
4.3 Bobtnavost, proces gelatinizace	22
4.4 Termoplastický škrob	23
5 Jílové minerály.....	24
5.1 Jíl a jílový minerál	24
5.2 Struktura minerálů	24
5.2.1 Tetraedrická síť	25
5.2.2 Oktaedrická síť	25
5.3 Skladba vrstvené struktury	25
6 Plastické plnivo.....	26
6.1 Montmorillonit.....	26
6.2 Bentonit	28
6.3 Kaolin	29
6.4 Illit	30
7 Neplastická plniva.....	31
7.1 Silika.....	31
7.2 Křída.....	31

7.3	Křemelina	32
8	Nanokompozit.....	32
8.1	Kompozitní materiál na bázi škrob-jílový minerál.....	33
9	Experimentální část.....	34
9.1	Cíle.....	34
9.2	Metoda přípravy nanokompozitu v roztoku	35
9.3	Materiály.....	35
9.3.1	Sabenil.....	35
9.3.2	Cloisite Na.....	35
9.3.3	Lutila	36
9.3.4	Kaolin DS1	36
9.3.5	GEM.....	36
9.3.6	Křemelina	36
9.3.7	Křída.....	37
9.3.8	Nanosilika.....	37
9.3.9	Křemičitý úlet.....	37
9.3.10	Glycerol.....	37
9.3.11	Bramborový škrob.....	38
9.3.12	Fermež.....	38
9.3.13	Bambusová vlákna	38
9.4	Vybavení.....	38
9.5	Postup přípravy kompozitu.....	38
9.5.1	Folie bez plniva	39
9.5.2	Folie na bázi škrob-plnivo.....	39
9.6	Stanovení základních mechanických vlastností	41
9.6.1	Výsledky a diskuze.....	42
9.7	Rychlost degradace.....	45
9.7.1	Výsledky a diskuze.....	46
9.7.2	Vzorky s fermeží	47
9.7.3	Výsledky a diskuze.....	48
9.8	XRD analýza.....	49
10	Závěr	50
	Mechanické vlastnosti	50
11	Seznam použité literatury	51

Grafická příloha.....	56
Seznam příloh:	56

Seznam použitých zkratk a symbolů

LDPE	nízkohustotní polyetylén
HDPE	vysokohustotní polyetylén
PP	polypropylén
PE	polyetylén
PVC	polyvinylchlorid
PET	polyetylentereftalát
PS	polystyrén
UV	ultrafialové záření
TDPA	Totally Degradable Plastic Additive
PLA	polylaktidová kyselina
RNA	ribonukleová kyselina
DNA	deoxyribonukleová kyselina
T_m	teplota tání
T_g	teplota skelného přechodu
TPS	termoplastický škrob
R_m	mez pevnosti v tahu [MPa]
ε_t	poměrné prodloužení při přetržení [%]
SEM	skenovací elektronový mikroskop
XRD	difrakce rentgenového záření
d₀₀₁	označení pro pravidelně se opakující strukturní jednotku [Å]

Poděkování

Děkuji vedoucímu své bakalářské práce Doc. Ing. Petru Duchkovi CSc. a konzultantovi Ing. Jaromíru Dlouhému za poskytnutí odborného dohledu, cenných rad a času při zpracování této práce. Rád bych také poděkoval pracovníci z NTC Ing. Marcele Čekalové za poskytnutí chemické analýzy plniv a dále Ing. Radomíru Čerstvému za provedení XRD analýzy.

1 Úvod

Dnešní doba sebou přináší obrovské množství komunálního odpadu. Jednou z jeho složek je také biologicky rozložitelný odpad tzv. odpad, který je schopen vlivem chemických pochodů a za působení mikroorganismů degradovat na jednotlivé látky schopné látkové výměny. Neustálé přibývání odpadů sebou přináší také povinnost postarat se o jeho odstranění.

Z každoroční zprávy Českého statistického úřadu byly pro rok 2009 zveřejněny hodnoty odpadu. Celkem se v tomto roce v České republice vyprodukovalo na 24,2 mil. tun odpadu. [1]

Dnes existuje řada způsobů, jak se s tímto problémem vypořádat. Jmenujme například skládkování a také dnes stále používanější spalování odpadů. Obě tyto metody sebou přinášejí své výhody i nevýhody. Jeden z hlavních problémů těchto metod je obrovská náročnost na prostor. Ne každá lokalita je vhodná pro výstavbu skládky a i samotná skládka zaujímá značnou plochu. Dále musí být dodrženy v obou případech přísné bezpečnostní předpisy, aby nedošlo např. ke kontaminaci spodních nebo povrchových vod, úniku skládkového plynu atd. Moderní spalovny jsou dnes schopné snížit objem a hmotnost odpadů o několik procent. To významně přispívá ke snížení celkového objemu odpadu, ale přináší to sebou velkou investiční náročnost na výstavbu, údržbu, obsluhu a také bezpečnostní prvky k zabránění úniku emisí do atmosféry.

Jiný pohled na celou problematiku odpadů vnáší biodegradabilní materiály, jejichž společnou vlastností je rozpad na dílčí, životnímu prostředí neškodné látky. V současné době existuje řada společností, které se zabývají vývojem produktů na bázi biodegradabilních polymerů. Převážně se této vlastnosti dá využít u výrobků, u nichž není vyžadována dlouhá doba užívání, např. u různých folií, sáčků, obalů atd. Dnes už víme, že se dají vyrábět folie s životností od několika dní, až po několik let. To je případ oxo-plastů na bázi polyetylenů s přísadami aditiva. V současnosti je tedy snaha upustit od konvenčního materiálu na výrobu obalového materiálu (LDPE nebo HDPE, PP) a nahradit je materiály, které by tolik nezatěžovaly životní prostředí, byly průmyslově a finančně dostupné a splňovaly nejrůznější mechanické požadavky.

Cílem této bakalářské práce je vytvořit kompozit biopolymeru na bázi škrobu s různými minerálními plnivy (bentonitu, kaolinu, siliky atd.). Poté porovnat jejich základní mechanické vlastnosti a rychlosti jejich degradace ve vodním prostředí, a zohlednit jejich další možné využití pro praxi.

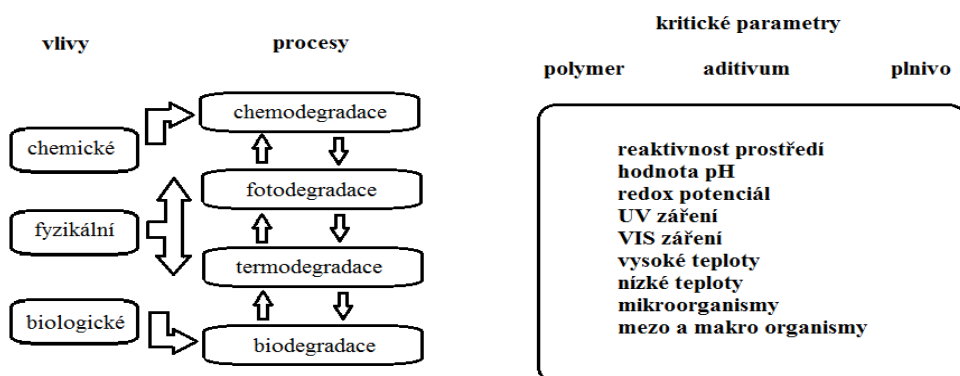
2 Degradace polymerů

Degradaci polymeru lze chápat jako rozkladnou reakci, při které dochází ke změně struktury. Projevuje se štěpením vysokomolekulárních řetězců polymeru na menší segmenty. Druhou doprovodnou reakcí degradace je pokles molekulární hmotnosti. [2, str. 263-264]

První fáze degradace probíhá přímo v zařízení na zpracování polymeru např. v extruderu. V zařízení dochází k mísení hmoty při účincích mechanického působení a zároveň probíhá tavení polymeru. Při prvotní fázi degradace dochází zpravidla k odbourání makromolekulárního řetězce nebo k štěpení řetězců. Místo, kde dochází k nejčtetnějšímu štěpení, je doprovázeno snižováním molární hmotnosti. Tento popisovaný průběh první fáze odpovídá chování u termoplastů. K odlišnému průběhu prvotní degradace dochází u většiny reaktoplastů. V tomto případě naopak při použití vhodné přídavné látky probíhají síťující pochody.

K druhé fázi degradace dochází již v pevném stavu. Tuhý materiál je při ní vystavován buď **vnitřním**, nebo **vnějším vlivům** v závislosti na čase. Mezi vnější vlivy se řadí: *sluneční záření, teplota, kyslík, vlhkost a také působení mikroorganismů*. Termodynamická nerovnováha je zahrnuta mezi vnitřní vlivy. [3]

Degradaci lze také dělit do čtyř základních druhů. Blíže o tomto rozdělení pojednává obrázek č. 1. Podle povahy vlivů působících na degradovaný materiál, je možné dělit degradační procesy na **chemodegradaci, fotodegradaci, termodegradaci a biodegradaci**. [4]



Obr. 1 Schéma činitelů působících při procesu degradace. Zdroj [4]

2.1 Chemodegradace

Chemodegradace je jeden z možných druhů degradace, kdy je materiál degradován prostřednictvím chemických účinků působících v okolním prostředí. [4] Jedním z typických příkladů využívajících chemodegradačních účinků je oxo-degradace. Principem oxo-degradace je slučování polymeru s kyslíkem, prostřednictvím kterého se řetězce rozpadají. K plastickým hmotám, které jsou méně citlivé na oxo-degradaci (PVC, PP, PE, PET, PS), je přidáno aditivum, působící jako katalyzátor obsahující kovy jako např. hořčík a kobalt. Přidané aditivum urychlí oxo-degradační účinky, které by jinak trvaly řádově několik desítek let. Takto vytvořená plastická hmota je zcela rozložena už po několika měsících. Proces může být ještě urychlen při vystavení účinků tepla a UV záření. Rozklad probíhá ve dvou fázích. V prvotní fázi dochází k reakci kyslíku s polymerem a v druhotné fázi mikroorganismy převedou fragmenty ve **vodu a CO₂**. [5, str. 1395], [6, str. 63]

2.2 Fotodegradace

Na zemský povrch při přirozeném procesu dopadá sluneční světlo, které je tvořeno spektrem vlnových délek. Z tohoto spektra je pro degradaci polymeru nejpodstatnější ultrafialové záření, známé také pod zkratkou UV záření. Toto záření se pohybuje v rozsahu vlnových délek od 400nm do 100nm. [7] Vstřebáním dopadajícího slunečního záření dochází k vzrůstu energie v makromolekulách. Makromolekuly nacházející se v tomto stavu se označují za aktivované. Následně v polymeru dochází k řadě fotochemických reakcí doprovázených štěpením, oxidačními reakcemi a síťováním. Nejjednodušším případem fotochemické reakce je štěpení. Dochází k němu důsledkem nahromaděné energie v polymeru za vniku tzv. makroradikálů, jejichž energie je větší než kolik jí je zapotřebí na rozštěpení jednoduché vazby mezi dvěma atomy uhlíku. Doprovodným jevem štěpení je snížení molekulové hmotnosti. [8, str. 324-325]

2.3 Termodegradace

Termodegradace je proces degradace polymeru, který byl vystaven účinkům teplot, při kterých se štěpí chemické vazby. Projevem termodegradace je depolymerace a destrukce. V obou případech se jedná o štěpení makromolekulární látky za vzniku menších strukturních jednotek. Pokud se při tomto procesu nemění chemické složení, jedná se o proces depolymerace. V opačném případě se hovoří o destrukci. [8, str. 329-331]

2.4 Biodegradace

Biodegradace je posledním druhem degradace. Je definovaná jako změna povrchových vlastností polymeru či ztráta mechanické pevnosti, při které dochází k odbourání polymerního řetězce a následně ke snížení molekulární hmotnosti. **Biodegradace je způsobená enzymatickými účinky mikroorganismů.** [9, str. 13-14]

Biodegradace se projeví, pokud je polymer dán do prostředí, které je bioaktivní. Bioaktivním prostředím se myslí prostředí příznivé pro výskyt mikroorganismů. Takovým místem je např. kompost. **Dochází zde k rozpadu polymeru za působení mikroorganismů na oxid uhličitý a vodu.** Biodegradace se vyznačuje dvěma hlavními kroky. Prvním krokem je depolymerace, při které se štěpí polymerní látky na tzv. oligomery. Tohoto procesu se účastní jak endo tak i exo-enzymy. Právě exo-enzymy jsou zodpovědné za štěpení hlavního řetězce polymeru na oligomery. Vzniklé malé oligomerní fragmenty jsou přemístěny do buňky mikroorganismu, kde dochází ke druhému kroku biodegradace, k tzv. mineralizaci. Účelem mineralizace je přeměnit zbývající fragmenty polymeru na **vodu, CO₂, CH₄, N₂, minerály a biomasu.** [10, str. 337]

Oba kroky probíhají buď v aerobním anebo anaerobním prostředí. Rozdíl je v tom, zda mikroorganismy mohou, nebo naopak nemohou v daném prostředí existovat. Mikroorganismy mohou získat energii při procesu oxidace polymeru, kdy se elektrony polymerního řetězce přenášejí na určitý akceptor. Akceptorem v aerobním prostředí je **kyslík**. V případě anaerobního prostředí není pro mikroorganismy kyslík potřebný. Zde slouží jako akceptor elektronů **CO₂**. [11, str. 94-95]

Příkladem využití mikroorganismů pro účely biodegradace, byla havárie tankeru u pobřeží Filipín v roce 2006. Na pomoc při odstraňování následků této ekologické havárie byli vysláni i odborníci ze společnosti DEKONTA a.s. Tato společnost se přímo zabývá likvidací následků havárií s únikem nebezpečných látek. Cílem jejich práce bylo získání vzorků

z postižených míst, na jejichž základě byly vybrány vhodné kmeny mikroorganismů, které jsou schopné biodegradace s ropou. Ty pak byly vysazeny v postižených místech, kde pomáhaly odstraňovat následky havárie. [12]

Hlavní požadavek na biodegradabilní polymery je ten, že řetězce musí obsahovat chemické vazby, které jsou citlivé zejména na enzymatické reakce (např. hydrolýzu nebo oxidaci). Jednou z nejběžnějších vazeb s těmito vlastnostmi je vazba **glykosidická**, kterou lze nalézt u sacharidů. Podobně jako u sacharidů se v proteinech vyskytuje **peptidická** vazba. Faktory, které ovlivňují rychlost degradace, jsou: *větvení polymeru, hydrofilnost nebo hydrofobnost, molekulová hmotnost, stereochemie, morfologie, krystaličnost*. Pokud se mají mikroorganismy úspěšně množit v bioaktivním prostředí, musí se brát v úvahu následující kritéria: *vlhkost prostředí, teplota, obsah kyslíku, tlak, redoxní potenciál a pH*. [10, str. 338]



Obr. 2 Grafické znázornění biodegradace. Zdroj[13]

3 Biodegradabilní materiál

Rezervy ropy na celé Zemi se každým rokem zmenšují a naopak ceny ropy neúměrně rostou. To je jen jeden z důvodů, proč se odborná veřejnost v současné době zaměřila na hledání alternativních zdrojů energie. Tento trend dostihl i průmyslové odvětví zpracovávající plastické hmoty. Dalším neméně důležitým hlediskem pro vývoj alternativních surovin pro výrobu plastických hmot je šetrnost k životnímu prostředí. Stávající vyráběné plastické hmoty jsou připravovány z ropy a jsou tak syntetického původu. V současnosti je snahou vytvořit polymer, pro jehož výrobu by nebylo zapotřebí ropy a byl mnohem rychleji degradovatelný. Tím by se zmírnily či zcela odstranily následky způsobené vzrůstajícím objemem komunálního odpadu. V posledních letech se čím dál rychleji rozvíjí odvětví průmyslu zabývající se vývojem a výrobou biodegradabilních polymerů.

Biodegradabilní polymer je určen dvěma kritérii:

A) Zdrojem suroviny pro přípravu polymeru.

- *polymery vytvořené z obnovitelných zdrojů* (biopolymery)
- *polymery syntetizované z ropy* (syntetické)

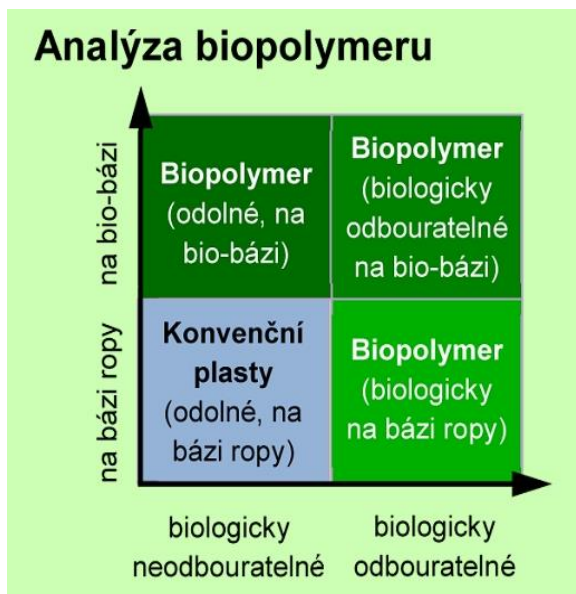
B) Biodegradabilitou polymeru.

Ne všechny polymery připravené z přírodních látek jsou biodegradovatelné. Příkladem může být přírodní guma. Také existují polymery, které jsou sice připravené ze syntetických surovin, ale jsou rozložitelné v přírodě.

V současné době existují čtyři druhy biodegradabilních polymerů:

- 1) **Vytvořené z fosilních surovin s přidavkem aditiv na zlepšení jejich degradačních vlastností**
- 2) **Ze směsi syntetických polymerů a polymeru z obnovitelných zdrojů**
- 3) **Syntetického původu z obnovitelných zdrojů**
- 4) **Vytvořené čistě z obnovitelných zdrojů (Biopolymery)**

[14, str. 1-2,78-79], [10, str. 1]



Obr. 3 Analýza biopolymeru. Zdroj [15]

Příkladem první alternativy pro přípravu biodegradovatelného polymeru mohou být TDPA aditiva (Totally Degradable Plastic Additive-*zcela rozložitelné plastické aditivum*). **Jedná se o technologii využívající zcela odbouratelná plastová aditiva.** Tuto chemickou přísadu vytvořila společnost EPI GLOBAL a vyvinula jí za účelem snížení doby rozkladu plastového produktu. Jmenovaná společnost distribuuje TDPA aditiva jiným společnostem, které se zabývají produkcí plastových výrobků (působnost těchto aditiv je např. v obalovém průmyslu). TDPA aditiva umožňují podporovat oxidaci a tím urychlit celý proces degradace. Předností TDPA aditiva je, že po jeho přidání ke konvenčnímu polymeru během procesu výroby, se stane výchozí produkt zcela biodegradabilní. Je tak možné připravit produkty

s polyetylenem, polypropylenem či polystyrenem atd. TDPA aditiva využívají technologie oxo-degradace. Samotná degradace probíhá ve dvou etapách. Při první etapě dochází při procesu **oxidace** k rozpadu původně dlouhých polymerních řetězců na kratší a menší řetězce. Proces oxidace je aktivován za určitých podmínek. K těmto podmínkám patří: *vyšší teplota, UV záření a také mechanické působení*. Při druhé etapě jsou již drobnější fragmenty dále degradovány **za pomoci půdních mikroorganismů**. Fragmenty procházejí trávicím traktem mikroorganismů a z **původního polymeru zbyde pouze voda, oxid uhličitý a biomasa**. EPI GLOBAL deklaruje biodegradaci v řádově do několika let v závislosti na podmínkách okolního prostředí. Na obrázku č. 4 jsou vidět dvě folie. Horní folii bylo během její výroby podáno TDPA. A jak je možné vidět, již po 55 dnech jsou jasně patrné známky degradace. [16]



Obr. 4 Pokus s termodegradací sáčků s aditivem TDPA (horní část obr.) a bez aditiva (dolní část obr.). Zdroj [17]

Druhou možností je použití syntetického polymeru, který sám o sobě není citlivý na mikrobiální rozklad např. polyethylen. Pro docílení biodegradčních účinků, je do syntetického polymeru přidán polymer z obnovitelných zdrojů, který podpoří mikrobiální rozklad. Nejčastěji je tak možné se setkat se směsí škrobu rozptýleného v polyethylenové matici. [18, str. 161]

Nejběžnějším představitelem syntetickou cestou vyráběných polymerů z obnovitelných surovin je polylaktidová kyselina, též známá pod zkratkou PLA. Jedná se o aliphatický polyester, vznikající polykondenzací svého základního stavebního kamene, kterým je kyselina mléčná. Kyselina mléčná se získává fermentací cukru např. z cukrové třtiny, kukuřice, škrobu a celulózy. PLA je termoplastický polymer, který postupně vytlačuje některé tradiční plastické hmoty (PET, PE) pro výrobu kelímků na nápoje, obalových folií a umělohmotných přístrojů. Všechny výrobky připravené z PLA jsou zcela biodegradabilní. [10, str. 251], [19, str. 3]

Poslední možností pro přípravu biodegradabilního polymeru je **nahradit stávající syntetické polymery, za polymery vytvořené zcela z obnovitelných surovin**. Tedy polymery vznikající v živých organismech. **Tato bakalářská práce se zabývá právě touto variantou výroby biodegradovatelného polymeru**. Polymery z obnovitelných zdrojů budou dále označovány, už jen jako **biopolymery**.

3.1 Biopolymery

Jedná se o makromolekulární polymerní látky, které vznikají při biochemickém procesu v tělech živých organismů. Zdroje surovin pro přípravu biopolymeru se vyskytují na Zemi v rozmanitých formách. Podle původu je možné biopolymery rozdělit:

- A) živočišného původu
- B) rostlinného původu.

Biopolymery jsou sestaveny analogickým způsobem jako běžné polymerní látky. Vytvářejí se postupným pospojováním svých základních strukturních jednotek (monomerů). [20, str. 462]

V tabulce č. 1 jsou uvedeny čtyři hlavní skupiny biopolymerů a ve vedlejším sloupci jsou jejich nejvýznamnější představitelé.

Biopolymery	Představitelé
Polymery odvozené od dienů	Přírodní kaučuk
Polypeptidy	Bílkoviny
Polynukleotidy	DNA, RNA
Polysacharidy	Celulóza, škrob, glykogen

Tab. 1 Nejběžněji vyskytujících se biopolymerních látek

3.1.1 Polymery odvozené od dienů

Představitelem polymerů dienů je přírodní kaučuk. Získává se ze stromu kaučukovníku brazilského (*Hevea brasiliensis*) ve formě latexu. Jedná se o přírodní polymer sestavený z nenasyceného uhlovodíku cis-1,4-polyisoprenu. [8, str. 69-70]

3.1.2 Polypeptidy

Bílkoviny nebo též proteiny se řadí mezi vysokomolekulové struktury, jejichž strukturní stavba je tvořena α -aminokyselinami, které tvoří základní kamen celé struktury. Bílkoviny jsou vytvořeny z dvaceti různých α -aminokyselin, a jejich vzájemným spojováním vznikají bílkoviny. Aminokyseliny jsou k sobě spojeny pomocí peptidické vazby (CONH) za vzniku lineárních polypeptidových řetězců.

Podle počtu spojených aminokyselin peptidovou vazbou lze dělit bílkoviny:

- A) **Oligopeptidy**- ty mají obvykle menší počet aminokyselin než deset.
- B) **Polypeptidy**- obsahující aminokyseliny o větším počtu než deseti. [21, str. 36-53]

V každém živém organismu jsou přítomné bílkoviny. „*Bílkoviny jsou v živé hmotě hojně rozšířeny. Tvoří 80-90% všech organických sloučenin živočichů a podstatnou část buněk mikroorganismů.*“ Proto jsou bílkoviny tvořeny jak naše vlasy, tak nehty. Dále tvoří například svalovou hmotu v tělech živočichů, a mezi jejich další funkce lze řadit přemísťování životně důležitých molekul v těle organismů. [22, str. 10-14]

3.1.3 Polynukleotidy

V tělech většiny organismů se nacházejí nukleotidy, které se řadí k fosforečným esterům. Nejvýznamnější úlohu, kterou plní v tělech organismů je zápis, zpracování a také předávání genetické informace. Výsledkem polymerace nukleotidů jsou polynukleotidové řetězce, tzv. nukleové kyseliny, které je možné dělit podle chemického složení:

- A) kyselinu deoxyribonukleovou (DNA)
- B) kyselinu ribonukleovou (RNA)

DNA tvoří základní genetickou informaci organismů a její primární funkcí je ukládání genetické informace, kdežto RNA zajišťuje biosyntézu bílkovin. [21, str. 37-109], [23, str. 64]

3.1.4 Polysacharidy

Nejvýznamnějším zástupcem biopolymerních materiálů jsou polysacharidy. Jejich význam je ovlivněn faktem, že polysacharidy jsou nejrozšířenějším druhem biopolymeru, který se vyskytuje po celém světě a to v nejrozmanitějších formách. Sacharidy se nalézají v tělech všech živých organismů, kde podporují některé funkce buněk, ale jejich primárním úkolem je plnit funkci zásobárny energie. Tělo živých organismů získává sacharidy pro tvorbu energie z potravy. Denní dávka lidské potravy je tvořena až ze 70 % polysacharidy. Nejdůležitějším polysacharidem v potravinách je škrob. Polysacharidy jsou dále nedílnou součástí stavebního materiálu buněk rostlin. Polysacharid plní tuto funkci v rostlinách se nazývá celulóza. Jiným druhem polysacharidu je chitin, který je hlavní složkou pro tvorbu schránek korýšů a buněčných stěn hub. Polysacharidy vznikají z polymerace základní strukturní jednotky, tou je monosacharid. Nejběžnějším a také nejdůležitějším monosacharidem je glukóza. [24, str. 13], [25, str. 5-7], [23, str. 28-32], [26, str. 176]

4 Škroby

Škroby patří hned po celulóze k nejhodnějším polysacharidům a k nejpoužívanějším přírodním látkám pro výrobu biopolymerních výrobků. Důležitost škrobu jako vstupní suroviny, je patrná v papírenském průmyslu kde se používá při výrobě papíru. V potravinářství se používá např. jako zahušťovadlo. Dále se škrob přidává při výrobě lepidel a ve farmacii. V poslední době stále více stoupá jeho role v průmyslu, neboť škrob je snadno dostupnou surovinou se širokou škálou využití. Jinou možností pro jeho využití může být tvorba biodegradabilního materiálu. Pro tento účel se jeví jako ideální surovina. A to nejenom svým dostatečným množstvím, snadnou dostupností z hlediska zdroje suroviny, ale také schopností degradovat na látky životnímu prostředí neškodné.

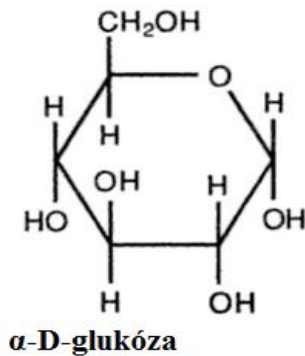
Jedná se o polysacharid získávaný z některých druhů rostlin (např. kukuřice, rýže, brambor atd.), které se značně liší obsahem škrobu. Škrob se vytváří fotosyntézou v zelených částech rostlin. V surovém stavu je tvořen tzv. škrobovými zrny, jejich tvar a velikost je podmíněna výběrem rostliny. [24, str. 13-23]

4.1 Struktura škrobu

Ze strukturního hlediska se jedná o polysacharid, jehož základním prvkem tvořícím celou strukturu je glukóza. Ta je vidět obrázku č. 5. V literatuře je možné setkat se i s jiným pojmenování základní stavební částice a to s glukopyranosou. Škrob vzniká polykondenzací základních monomerních jednotek glukózy, za vzniku molekulárních řetězců. Vytvořené řetězce jsou dvojího typu:

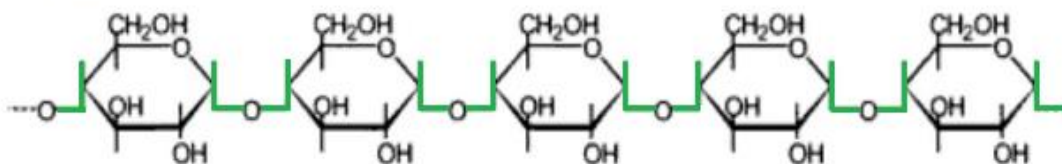
- A) lineární
- B) rozvětvené

Fáze škrobu tvořená lineárními řetězci se nazývá amyulóza. V amyulóze jsou všechny glukozové jednotky pospojovány do lineárního řetězce za pomoci α -1,4 glukozových vazeb. Tyto vazby jsou vyznačeny zelenou barvou v obrázku č. 6. Rozvětvené řetězce jsou tvořeny druhou fází škrobu, která se nazývá amylopektin. Na obrázku č. 7 je možné vidět strukturu amylopektinu. V lineárním řetězci jsou glukozové jednotky stejně jako v případě amyulózy pospojovány α -1,4 glukozovými vazbami. Lineární úseky molekuly amylopektinu mají délku 10 až 60 glukozových jednotek. Bylo zjištěno, že amylopektin je z 95% sestaven z α -1,4 glukozových vazeb. Zbývající procenta připadají na vazby zajišťující větvení molekuly amylopektinu, prostřednictvím α -1,6 glukozové vazby, ta je v obrázku č. 7 zakreslena červenou barvou. Ve škrobovém zrně jsou obsaženy vždy obě fáze (jak amyulóza, tak i amylopektin). Obvyklý obsah amyulózy ve škrobu činí okolo 20 až 25 %, v závislosti na druhu plodiny, ze které byl škrob získán. Amyulóza se skládá až z 6 000 glukozových jednotek, oproti tomu amylopektin může být tvořen i z 2 000 000 glukozových jednotek. [24, str. 31-34], [27, str. 138], [28, str. 17]

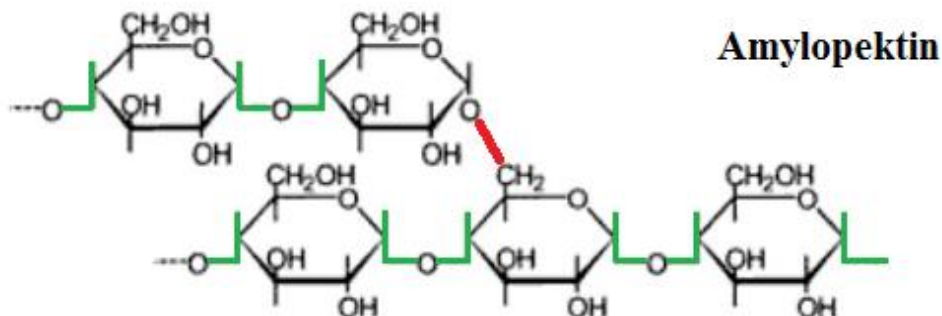


Obr. 5 Struktura glukózy. Zdroj [29]

Amyulóza



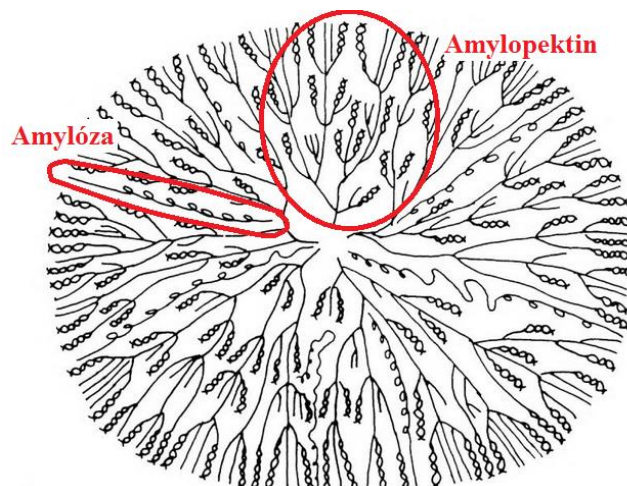
Obr. 6 Struktura amyulózy. Zdroj [30]



Obr. 7 Struktura amylopektinu. Zdroj [30]

4.1.1 Prostorová struktura

Prostorové uspořádání struktury zrna škrobu je zobrazeno na obr. 8. Obě fáze škrobu (amylopektin, amyulóza) jsou zobrazeny a zakroužkovány v obrázku č. 8 pro lepší názornost. Škrobové zrno je tvořeno střídáním rozvětvených řetězců amylopektinu s dlouhými řetězci amyulózy.



Obr. 8 Struktura zrna škrobu. Zdroj[31]

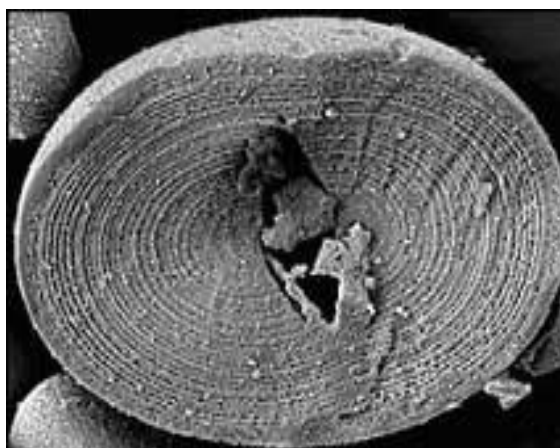
4.2 Škrobové zrno

Jak již bylo uvedeno dříve, škrob se získává z různých druhů rostlin. V nichž se ukládá do dvou různých míst:

- 1) v zrnech rostlin (pšenice, rýže, kukuřice)
- 2) v hlízách nebo kořenových částech (lilek brambor)

Získaný škrob je sypký bílý prášek. Velikost a tvar škrobových zrn je pro každou plodinu charakteristická. V různých publikacích se rozměry škrobových zrn nepatrně liší. Velikost škrobových zrn se pohybuje v rozmezí od 5-100 μ m. Tvary a velikosti škrobových zrn různých druhů plodin jsou přehledně vyobrazeny v tabulce č. 2. Ve škrobových zrnech jsou obsaženy dvě frakce s odlišnou velikostí. Škrobová zrna **typu-A** se objevují v rozsahu 20-45 μ m. Zrna **typu-B** jsou ve většině případů menší než 10 μ . [24, str. 23], [32, str. 6], [27, str. 138]

Na obrázku č. 9 jsou jasně zřetelné vrstvy ve škrobovém zrne. Zrno škrobu vzniká postupným střídavým navrstvováním amorfnní a krystalické fáze. Výsledná struktura zrna je tedy semikrystalická. Krystalická oblast je složena výhradně z amylopektinu, zatímco amorfnní oblasti přísluší amyulóza. [27, str. 138]



Obr. 9 Řez škrobovým zrnem. Zdroj [33]

Druhy plodiny	Velikost škrob. Zrna [μm]	Tvar škrob. Zrna	Obsah amylozy [%]
lilek brambor	15-100	oválný	—
kukuřice	15	čočkovitý	28
kukuřice (s vysokým podílem amylozy)	25	kulovitý	52
ječmen	20-25	kulovitý, elipsovité	22
rýže	3-8	polygonální	17-23
pšenice	malá frakce 2-10 velká frakce 20-35	elipsovité, okrouhlý	—
oves	3-10	mnohostěnný	23-24

Tab. 2 Tvar, velikost zrn [24, str. 24-27], [34, str. 6]

4.3 Bobtnavost, proces gelatinizace

Škrobové zrna není možné za pokojové teploty rozpustit ve vodě. Nerozpustná je amyloza, naopak druhou fází (amylopektin) je možné ve studené vodě rozpustit. Aby bylo možné dokonale rozpustit škrobové zrna je k tomu zapotřebí vyšších teplot. Důležitou vlastností škrobu je hydrofilnost. Voda proniká do makromolekuly a dochází k rozrušení vodíkových vazeb mezi řetězci škrobu. Při tomto ději dochází k zvětšování objemu zrn. Proces, při kterém škrobová zrna zvětšují svůj objem, je označován za bobtnání a probíhá ve třech stádiích:

- 1) Při počátečním zahřívání dochází k pozvolnému pohlcování vody do škrobového zrna a úměrně tomu roste objem zrn.

- 2) Druhé stádium nastává, pokud teplota suspenze dosáhne teploty 55 až 65 °C. Tato teplota je natolik vysoká, že urychluje samotné absorbování vody do škrobového zrna. Množství vstřebané vody v zrně je natolik velké, že zrna mohou vstřebat z okolí řádově více vody, než činí jejich vlastní objem, ale ponechávají si nadále svou granulovou podobu.
- 3) Poslední stádium bobtnání nastane, pokud se bude suspenze nadále ohřívat. Potom při dosažení určité teploty je bobtnání už nevratné. Tato teplota je označována jako teplota gelatinizace. Při této teplotě již zrna škrobu nadále nezvětšují svůj objem, ale dochází k trvalému rozpadu zrna na menší fragmenty. Amylóza se vyluhuje z rozpadlého škrobového zrna a způsobuje zvýšení viskozity. Výsledkem je koloidní roztok, po jehož schlazení se vytvoří tuhý gel s vysokou viskozitou. [24, str. 28], [27, str. 138.]

4.4 Termoplastický škrob

Škrob se v přírodě nachází v semikrystalickém stavu. Ve škrobovém zrně se objevuje jak krystalická, tak i amorfní fáze. Pro průmyslové zpracování škrobu je však vhodnější amorfní fáze škrobu, protože se snáze zpracovává. Pro vytvoření homogenní amorfní matrice škrobu je zapotřebí škrob podrobit termomechanickému zpracování. Nejběžnější a průmyslově nejčastěji využívanou metodou termomechanického zpracování je extruze. Při vystavení škrobových zrn účinkům zvýšené teploty spolu s mechanickým působením dochází zcela ke ztrátě krystalické fáze a tvoří se pouze amorfní homogenní látka.

Škrob se řadí mezi termoplastické polymery. Aby mohl být zpracován, potřebuje být vystaven účinkům vyšší teploty, poté může přejít do plastického stavu. Problém nastává s jeho teplotou skelného přechodu (**T_g**) a teplotou tání (**T_m**), která se pohybuje v rozmezí teplot 220-240 °C. Tyto teploty jsou vyšší než teplota degradace škrobu (200-220 °C). **Z toho vyplývá, že škrob degraduje dříve, než by mohl přejít do plastického stavu, ve kterém se dá snadno zpracovat. Proto se za účelem snížení teploty skelného přechodu (T_g) používá tzv. plastifikátor.** Plastifikátor je nízkomolekulární látka, která se přidává při termomechanickém procesu zpracování škrobu za účelem zvýšení plastičnosti a zpracovatelnosti polymeru. Plastifikační látka proniká mezi jednotlivé molekuly škrobu a rozrušuje jeho vodíkové vazby mezi jednotlivými řetězci polymeru. Řetězce s oslabenými vazbami se od sebe oddalují a výsledkem je vyšší plasticita a modul pružnosti. Plastifikovaný škrob je v literatuře označován jako **termoplastický škrob (TPS)**.

Nejběžnějšími plastifikátory jsou (voda, polyoly např. glycerol, sorbitol atd.), tedy látky s hydroxylovou skupinou. Voda je považována za nejúčinnější plastifikátor. Podstatnou nevýhodou vody je, že její obsah není stálý. Jinými slovy obsah vody ve škrobu je závislý na okolních podmínkách prostředí (má snahu vypařovat se nebo pohlcovat vlhkost z okolního prostředí). Proto se mnohem častěji využívá glycerol. Ten není těkavý jako voda, a není tak potřeba sledovat míru jeho odpaření při zpracování. Má ale nižší plastifikační schopnosti oproti vodě. Glycerol má ve své struktuře OH skupiny, které mohou interagovat s vodíkovými vazbami ve škrobu. Výsledkem plastifikace je vysoce viskózní elastický materiál. [10, str. 149-150], [28, str. 18-20], [34, str. 105-107]

5 Jílové minerály

5.1 Jíl a jílový minerál

Jílem se myslí přírodní hornina, která se nevyznačuje vlastním chemickým vzorcem, protože se jedná o směs mnoha minerálů. Velikost částic jemnozrnného podílu jílových minerálů je menší než $2\mu\text{m}$. Jíl je charakteristický svými dvěma vlastnostmi. První z nich je plastičnost, jež se projeví po přidání vody. A pokud je jíl vysušen či vypálen, tvrdne. Tyto typické vlastnosti propůjčují jílu **jílové minerály**.

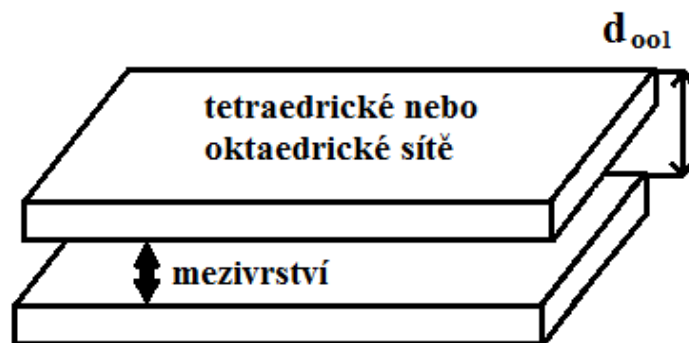
Majoritní skupinou tvořící jílové minerály jsou **fylosilikáty**. Kromě jílových minerálů jsou v jílech obsaženy i další minerály jako např. živec, minerály skupiny alofanu, karbonáty, zeolity a také oxidy a hydroxidy železa a hliníku. Ty jsou, ale pouze doprovodnými látkami a nemohou být zahrnuty mezi jílové minerály. [35, str. 11-12], [36, str. 9]

Rozdělení jílových minerálů podle minerálního složení:

- Kaolinitové
- Illitové
- Montmorillonitové

5.2 Struktura minerálů

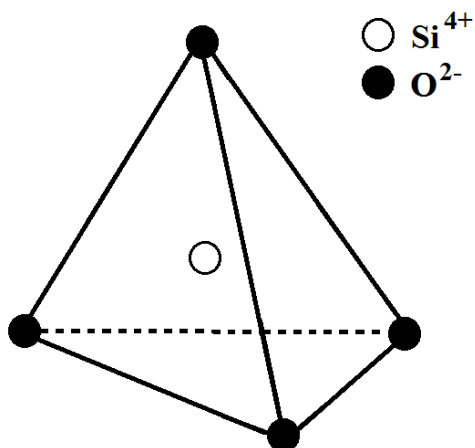
Fylosilikáty jsou silikáty s vrstevnatou strukturou, tvořenu dvěma základními stavebními jednotkami. Těmi jsou **tetraedry** a **oktaedry**. Tetraedry a oktaedry se spojují pomocí svých rohových atomů do rovinných sítí. Podle opakovaného motivu pospojovaných stavebních jednotek, vznikají sítě tetraedrické a oktaedrické. Jednotlivé sítě se na sebe navrstvují a vzniká tak pro fylosilikáty charakteristická vrstvená struktura. Prostor mezi jednotlivými vrstvami tetraedrů a oktaedrů se nazývá **mezivrství**. Na obrázku č. 10 je znázorněna jedna základní strukturální jednotka nebo také vrstva fylosilikátů, ta je tvořena jednou rovinnou sítí spolu s mezivrstvím. Velikost jedné strukturální jednotky se uvádí jako **mezivrstevní vzdálenost** a značí se d_{001} . Hodnota mezivrstevní vzdálenosti se udává buďto [nm] nebo Angströmech [Å]. [35, str. 12-17], [36, str. 9-10]



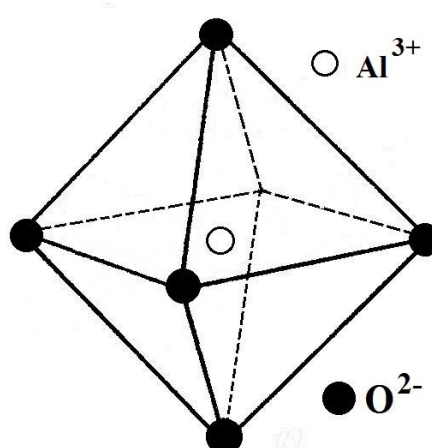
Obr. 10 Mezivrstevní vzdálenost

5.2.1 Tetraedrická síť

Na obrázku č. 11 je znázorněna struktura tetraedru, z níž jsou tvořeny vzájemným pospojováním tetraedrické sítě. Ke spojení dochází prostřednictvím třech rohových atomů. Poslední čtvrtý atom směřuje v libovolně kolmém směru k sousední rovinné síti. V rozích tetraedru se nacházejí kyslíkové anionty a centrální poloha je vyplněna kationtem. Kromě Si^{4+} může být v centrální poloze i kationt Al^{3+} . [36, str. 9-10], [35, str. 17-18]



Obr. 11 Tetraedr. Zdroj[35]



Obr. 12 Oktaedr. Zdroj[35]

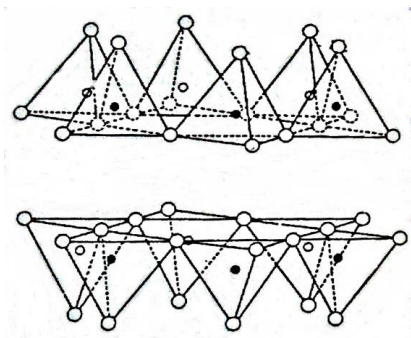
5.2.2 Oktaedrická síť

Rohy oktaedru jsou tvořeny kyslíkovými anionty O_2^- stejně jako u tetraedrů. Z obr. 12 je patrné, že kyslíkových aniontů je v případě oktaedru šest. V centrální pozici, je možné dvojí obsazení kationtů. Pozice jsou buďto obsazeny dvojmocnými kationty (Mg^{2+} , Fe^{2+}) nebo se v centrálních pozicích objevují trojmocné kationty (Al^{3+} , Fe^{3+}). [37, str. 26]

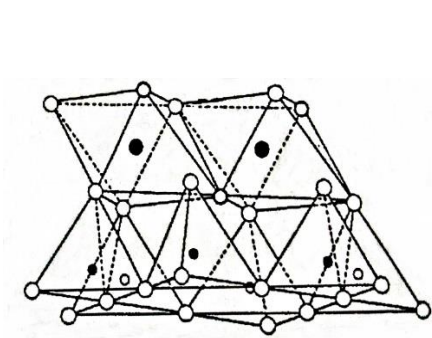
5.3 Skladba vrstvené struktury

Základní strukturální uspořádání u fylosilikátů je tvořeno buďto spojením dvou tetraedrických sítí nebo spojením oktaedrické a tetraedrické sítě. Existují však tři možnosti těchto spojení, ty je možné vidět na obrázcích č. 13-15.

- 1) Spojením pouze dvou tetraedrických rovinných sítí. Sítě jsou pospojovány za pomoci bazálních kyslíků tetraedrů. Toto uspořádání je zobrazeno na obr. 13.

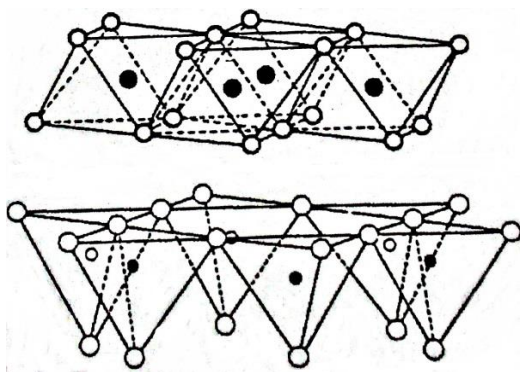


Obr. 13 Síť tetraedrů. Zdroj. [35]



Obr. 14 Síť typu 1:1. Zdroj [35]

- 2) Oktaedrická a tetraedrická síť se může spojit přes jejich společnou kyslíkovou rovinu. Tomuto uspořádání odpovídají dva typy vrstev (typ 1:1, typ 2:1). Na obrázku č. 14 je jedna vrstva jílu tvořena jednou tetraedrickou a jednou oktaedrickou sítí spojenou přes společnou rovinu kyslíkových atomů. Tato skladba vrstvy odpovídá **typu 1:1**. Jejím nejvýznamnějším představitelem je kaolinit a serpentinit. O **typu 2:1** se hovoří tehdy, je-li vrstva jílu uspořádána dvěma tetraedrickými sítěmi, mezi nimiž je vložena jedna oktaedrická rovinná síť. Hlavními zástupci tohoto uspořádání jsou slídy a smektity (např. montmorillonit).
- 3) Tetraedrická síť může být spojena s oktaedrickou sítí také přes rovinu bazálních kyslíků tetraedrů spolu s aniontovou (OH^-) rovinou oktaedrické sítě. Popsané spojení je možné vidět na obrázku č. 15. [35, str. 24]



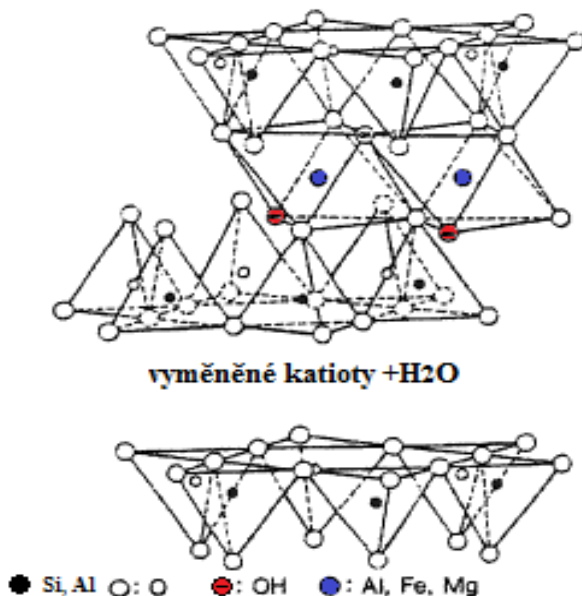
Obr. 15 Síť tetraedrů a oktaedrů. Zdroj [35]

6 Plastické plnivo

Mezi plastické materiály řadíme převážně jílové minerály. Charakteristické pro ně je, že při styku s vodou se chovají plasticky. A to už při obsahu vody kolem 20%. Pokud se nacházejí v plastickém stavu, je velmi snadné změnit jejich tvar, a to při použití malé síly. Podmínku, kterou musí plastické materiály splňovat, je vysoká disperznost neboli jemnost jednotlivých částic. Tuto podmínku splňují právě jílové minerály, které jsou tvořeny jemnozrnnými částicemi. Jílové minerály mohou tvořit koloidní roztoky, pokud dojde k rozdělení jejich vrstevnaté struktury. Dalším charakteristickým rysem jílových minerálů je jejich schopnost výměny iontů s prostředím a schopnost vázat do mezivrstevních prostor vodu. [38, str. 93-94]

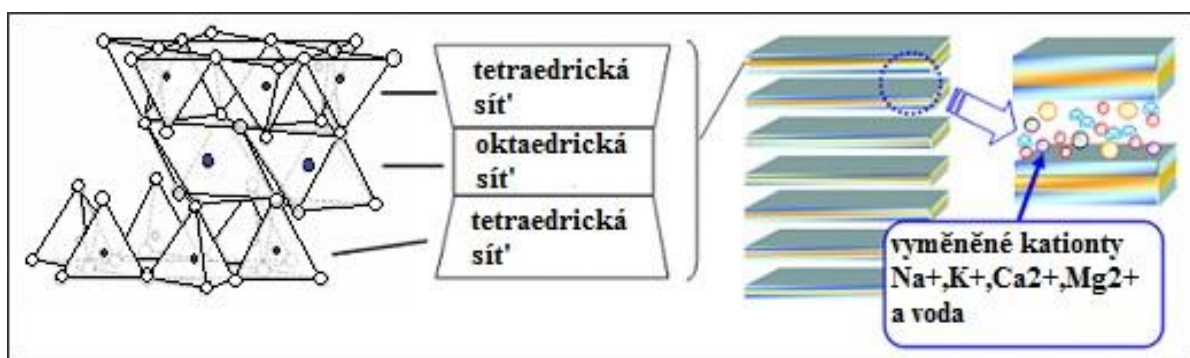
6.1 Montmorillonit

Montmorillonit se řadí mezi třívrstvé jílové minerály. V přírodě se nachází jako součást sedimentačních hornin. Struktura montmorillonitu je tvořena dvěma sítěmi tetraedrů, v jejichž centrálních polohách se nachází křemík. Mezi tyto dvě tetraedrické sítě je umístěna síť oktaedrů, tvořená kationtem hliníku. Seskupení těchto vrstev odpovídá typu 2:1, které je typické právě pro smektity. Nejvýznamnějším představitelem skupiny smektitů je právě montmorillonit.



Obr. 16 Struktura montmorillonitu. Zdroj [39]

Při vzniku montmorillonitu dochází v jeho sítích k izomorfní substituci, pomocí které je možné v oktaedru nahradit stávající kationty Al^{3+} za jiné kationty. Nejčastěji to bývají dvojmocné kationty Mg^{2+} , Fe^{2+} . Substituce neprobíhá jenom v oktaedrech. V tetraedrech se vyměňují původní kationty Si^{4+} za trojmocný kationt Al^{3+} . Dochází tedy k výměně kationtů s vyšší hodnotou kladného náboje, za kationty jiného prvku s nižší hodnotou. Tím, že došlo k výměně kationtů za kationty s nižší mocností, poklesne hodnota kladného náboje v sítích. Pokles hodnoty náboje se projeví záporným nábojem v rovinných sítích. Pro zachování iontové rovnováhy jsou v mezivrstevním prostoru kladné ionty. K vyvážení záporného náboje rovinných sítí se vyskytují v mezivrství jednomocné (Na^+) či dvojmocné kationty (Ca^{2+}). Tuto výměnu je možné vidět na obrázku č. 17.



Obr. 17 Výměna kationtů v mezivrství. Zdroj [40]

Je potřeba zmínit, že izomorfní substituce je přirozený děj, ke kterému dochází přímo při tvorbě montmorillonitu. Také proces vyrovnávání náboje v mezivrstevním prostoru probíhá při vytváření montmorillonitu. Čím větší je záporný náboj v sítích montmorillonitu, tím více je potřeba kladných nábojů v mezivrství.

Pokud jsou kationty v mezivrství, může zde probíhat iontová výměna za jiné kationty. V praxi se iontová výměna provádí ve vodném roztoku, jenž obsahuje příslušné kationty, které se mají vyměnit za stávající kationty v mezivrství. Poté se do roztoku přidá jemně namletý montmorillonit. Montmorillonit se dělí podle kationtů obsažených v mezivrství např. na **Na** nebo **Ca-montmorillonit**.

V případě přírodního montmorillonitu se v mezivrství vyskytují nejčastěji kationty Na^+ , Ca^{2+} . Spolu s těmito kationty se do mezivrstevního prostoru dostává i voda. Tato vázaná voda vytváří s kationty hydratační obaly. Pokud je mezivrství tvořeno kationty jednomocnými, vytvoří voda pouze jednu hydratační vrstvu. V případě dvojmocných kationtů např. Ca^{2+} potom vzniká dvojrstva hydratačního obalu. Přijímání vody do mezivrství je pro montmorillonit typické. Montmorillonit má dále možnost pojmout do mezivrství i jinou polární látku než vodu. Těto skutečnosti bylo využito při přípravě kompozitu na bázi škrob-jíl v experimentální části. A blíže bude tato problematika probrána v kapitole č. 8.1.

Obsah vody v mezivrství ovlivňuje mezivrstevní vzdálenost, protože molekuly vody vytváří kolem kationtů hydratační obaly. V případě Ca^{2+} bude mezivrstevní vzdálenost větší, neboť dvojmocný kationt Ca^{2+} se obklopuje dvěma vrstvami hydratačních obalů. Má tedy o jeden hydratovaný obal více než v případě kationtu Na^+ . Mezivrstevní vzdálenost d_{001} montmorillonitu je pro mezivrství tvořené jednou vrstvou hydratovaných obalů rovna $d_{001}=12,5\text{\AA}$ a pro dvojrstvé obaly je hodnota mezivrstevní vzdálenosti $d_{001}=15,2\text{\AA}$. [35, str. 132-137], [38, str. 97-99], [37, str. 86-92], [41], [36, str. 10-13]

6.2 Bentonit

Bentonit je jílovitá hornina, která vzniká odskelňováním nebo zvětráváním sopečné horniny, především sopečných tufů a sopečného popela. Bentonit získal svůj název podle města Fort Benton ve Spojených státech amerických. V nedalekém okolí tohoto města se nachází lokalita, kde došlo k první těžbě této horniny.

Majoritní složkou tvořící bentonit je montmorillonit, jehož obsah musí být minimálně 75%, ale je také znám bentonit s obsahem až 90% montmorillonitu. Zbývající část je tvořena doprovodnými látkami např. živcem, křemenem, vápencem, diatomitem a dalšími látkami. V menším množství jsou obsaženy i jílové minerály kaolinitu a ilitu. Obsah doprovodných látek významně ovlivňuje vlastnosti bentonitu. Pro bentonit je typické bobtnání po navlhnutí či přidání vody. Může až dvanáctinásobně zvětšit svůj objem, při absorpci vody v mezivrství. S bobtnáním souvisí i absorpční schopnost bentonitu. V některých literaturách se podle míry bobtnání určuje typ bentonitu (silně a mírně bobtnavý). Nejčastějším bentonitem je **Ca-bentonit**. Značení Ca označuje, že v mezivrstevním prostoru montmorillonitu je jako dominantní kationt obsažen vápník. Dalšími typy jsou **Mg-bentonit** a vzácnější **Na-bentonit**, který je známý také podle označení lokality těžby jako Wyomingský bentonit. Poslední jmenovaný má ze všech tří typů nejvyšší bobtnavost. Kationty sodíku jsou v přírodním bentonitu obsaženy vždy a to buď v převažující míře (to je případ bentonitu wyomingského typu) nebo jsou minoritními kationty u **Mg** a **Ca-bentonitu**. Protože vysoká bobtnací schopnost **Na-bentonitu** je velmi ceněna, provádí se tzv. natrifikace u ostatních typů bentonitu. **Natrifikace** je cílená výměna kationtů Ca^{2+} a Mg^{2+} za kationty Na^+ a provádí se rozpuštěním jílového materiálu ve vodném roztoku chloridu sodného nebo sody. [41]

Natifikací je tak možné získat bentonit, v jehož mezivrstvách se budou nacházet kationty Na^+ i z běžně dostupných bentonitů typu **Mg** nebo **Ca**. Natifikace se provádí také proto, že bentonit s Na^+ se mnohem lépe delaminuje než typy **Ca** nebo **Mg**. Pojem delaminace bude vysvětlen v kapitole č. 8.1. Proces natifikace může probíhat ve dvou typech:

- A) za sucha
- B) za mokra

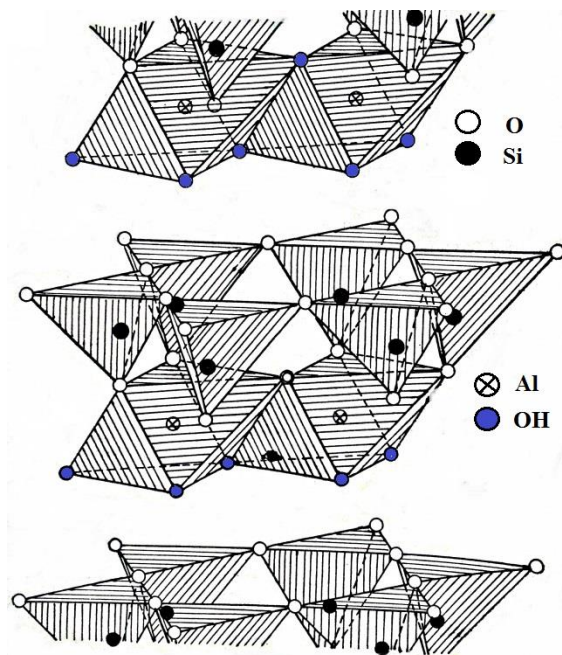
Přičemž mokrá způsob aktivace je vhodnější, protože se při něm vymění všechny kationty za sodné kationty. Nevýhodou natifikace je, že není možné dosáhnout takových hodnot bobtnavosti, jako u přírodního **Na-bentonitu** (Wyomingského typu).

Hlavní využití bentonitu připadá na slévárenské písky. Další významnou oblastí využití je výroba keramiky kde se přidává pro zvýšení její pevnosti. [43, str. 131-134], [37, str. 124-151], [44, str. 363-364]

6.3 Kaolin

Kaolin je neznepevněná hornina bílé barvy. Vznikající nejčastěji zvětráváním nebo hydrotermální přeměnou hornin, které mají bohatý obsah živců. Kaolin získal svůj název z Čínského slova Kau-ling, což je název kopce Jay Chou-Fu v Číně. Právě zde byl kaolin poprvé vytěžen.

Kaolin je tvořen směsí minerálů, přičemž hlavním minerálem tvořícím kaolin je kaolinit. Jeho množství může činit až 80%. Dále se zde vyskytují přídavné látky jako křemen, slída, živec. Kaolinit se od ostatních příměsí čistí pomocí plavení. Na obrázku č. 18 je zobrazena struktura kaolinitu. Kaolinit je tvořen vrstevnatou strukturou, která se tvoří střídáním základního motivu typu 1:1. Na obr. 18 je také možné vidět, že v případě kaolinitu je základní motiv tvořený oktaedrickou sítí, která má v centrální pozici **Al**. K oktaedrické síti je připojena jedna tetraedrická síť s **Si** v centrální pozici. Mezivrstevní vzdálenost jedné takto vytvořené dvojrvestvy dosahuje od 0,71 do 0,72 nm.



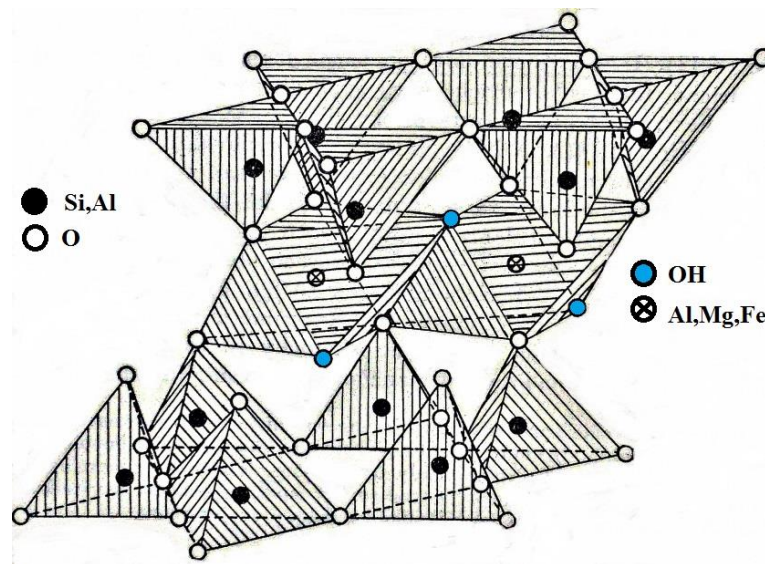
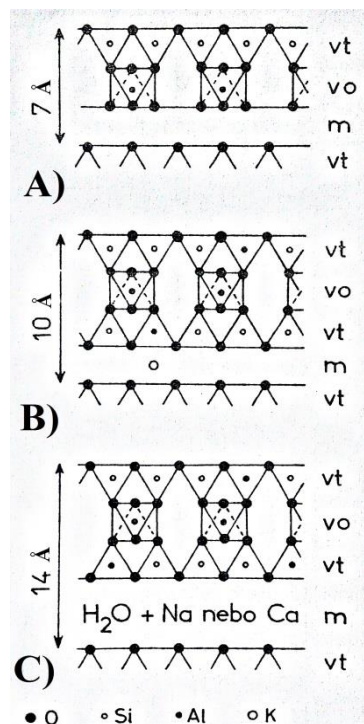
Obr. 18 Krystalová struktura kaolinitu. Zdroj [38]

V kaolinitu nedochází k izomorfní substituci, tudíž nemá nabité jílové vrstvy a nemusí se tak kompenzovat záporný náboj jílových vrstev kladnými ionty v mezivrstvích. Pokud kaolinit nemá ionty v mezivrstvích, nedojde ani k iontové výměně v mezivrstevním prostoru. Voda proto nemá jak proniknout do mezivrstev. Vysvětluje to proč se kaolinit nedelaminuje ve vodě.

Využití kaolinu je v papírenském průmyslu, kde se přidává jako plnivo a zároveň slouží k obarvení. Používá se v kosmetickém průmyslu, dále jako plnivo v gumárenství a při výrobě plastu. Největší oblast působnosti kaolinu nadále zůstává při výrobě keramiky. [44, str. 354], [45, str. 621-623], [46, str. 13- 233], [35, str. 65], [38, str. 103]

6.4 Illit

Jedná se o minerál, který je svou strukturou řazen mezi tzv. jílové slídy. Na obr. 20 je vidět, jakým způsobem je struktura illitu tvořena. Stejně jako v případě montmorillonitu je i illit typu 2:1. Je tedy tvořený dvěma tetraedry, v jejichž centrálních pozicích se nachází Si^{4+} a mezi ně je vložena jedna oktaedrická síť s Al^{3+} , která může být částečně nahrazena Fe^{3+} nebo Mg^{2+} . V tetraedrech probíhá substituce Si^{4+} za Al^{3+} . Pro vyrovnání náboje je v mezivrstvích kationt K^+ , který je ale nehydratovaný. Proto illit nebobtná. Na obrázku č. 19 jsou schématicky vyobrazeny struktury kaolinitu, montmorillonitu a illitu. Obrázek porovnává mezivrstevní vzdálenost mezi vyjmenovanými minerály. Mezivrstevní vzdálenost v případě illitu je 10 Å. Illit je bílý (popřípadě má různé odstíny světlé barvy) minerál, vznikající v alkalickém prostředí, které je bohaté na draslík, při rozkladném procesu slíd, alkalických živců a jejich silikátů. Také může vznikat při procesu přeměny montmorillonitu. [44, str. 30-31], [47, str. 87], [38, str. 99] Tento minerál získal svůj název podle státu Illinois, ve kterém byl poprvé popsán. [48, str. 3]



Obr. 20 Struktura illitu. Zdroj [38]

Obr. 19 Mezivrstevní vzdálenost [Å]: A) kaolinitu B) illitu C) montmorillonitu. Zdroj [47]

7 Neplastická plniva

Další možností plniv, jimiž se tato bakalářská práce zabývá, jsou neplastická plniva.

7.1 Silika

Křemík je po kyslíku druhým nejhojnějším prvkem na Zemi. V přírodě se křemík nevyskytuje jako čistý prvek, ale tvoří vždy sloučeniny s jinými prvky. Sloučením kyslíkových atomů s křemíkem vzniká oxid křemičitý. Oxid křemičitý se vyskytuje jak v krystalické tak i amorfni podobě. Krystalická forma oxidu křemičitého se běžně vyskytuje v minerálech a horninách. Nejběžnějšími představiteli krystalického SiO_2 je křemen, cristobalit, tridymit. Oxid křemičitý měl své využití už od dob rané civilizace při přípravě skla a dnešní doba je opět postavena na jeho základech. Křemen se dnes užívá např. v komunikačních systémech. [49, Str. 62.6], [50, str. 3-5], [51, str. IX-5]

V této bakalářské práci bude jako neplastické plnivo použita mikrosilika. Jako mikrosilika je označována amorfni fáze SiO_2 , která je tvořena malými kulovitými zrny, jejichž velikost se pohybuje od 0,1 μm do 0,2 μm . Mikrosilika nebo také **křemičitý úlet** vzniká jako odpadní produkt při výrobě ferosilicia v elektrické peci. V níž při teplotě 2000 °C probíhá redukce křemene na křemík. Při tomto procesu je plynným produktem SiO , který následně oxiduje na SiO_2 a poté z kondenzuje na amorfni částice oxidu křemíku. Obsah amorfniho SiO_2 v křemičitém úletu se pohybuje v rozmezí od 80 do 98%. Nejdůležitější vlastností křemičitého úletu je jeho poréznost. Díky níž se od něj dá předpokládat dobrá adhezní schopnost v připravovaném kompozitu (mezi pojivem a plnivem). Dále je pro něj charakteristický jeho velký měrný povrch. Ten dosahuje hodnot od 15 000 m^2/kg do 30 000 m^2/kg . Křemičitý úlet se používá hlavně jako příměs do betonu. [52], [53]

7.2 Křída

Křída je sediment horniny bílé resp. světle šedé barvy. Převažující látkou v křídě je nezpevněný vápenec, jehož množství je v literatuře uváděno od 90 až po 99%. Vápenec je označovaná usazená hornina, jejíž majoritní složkou je uhličitán vápenatý (CaCO_3). Vápenec je charakteristický svou vrstvenou strukturou.

Podle vzniku vápence ho lze dělit do čtyř kategorií:

- A) *Detrického původu*, který vzniká nahromaděním kalcitových úlomků, jakými jsou na příklad vápencové slepence.
- B) *Organického původu*, ty jsou tvořeny zbytky organismů (např. planktonu).
- C) *Biochemického původu*. Vápenec tohoto druhu se vytvořil při fotosyntéze, během které se z roztoku odvádělo CO_2 a za působení dalších biochemických dějů s přispěním působení bakterií. Tyto děje nejčastěji probíhaly u řas.
- D) *Chemogenního původu* vzniklého vysrážením CaCO_3 , ke kterému došlo při úniku CO_2 z mořské vody.

Křída je zhutnělá a tvoří kompaktní materiál, který je tvořený schránkami mrtvých planktonních organismů, mlžů a řasami které dopadaly na mořské dno a usazovaly se zde. Jsou také známé případy, kdy křída vznikla ve sladkovodních jezerech. Velikost částic křídý se pohybuje od 2 μ m do 5 μ m. [45, str. 724-725], [54, str. 559], [44, str. 405]

7.3 Křemelina

Křemelina nebo také Diatomit je neuzpevněná sedimentační hornina, která je tvořena z opálových schránek jednobuněčných řas, tzv. rozsivek (*Diatomaceae*). Křemelina vzniká tak, že uhynulé schránky rozsivek (tyto opálové schránky jsou tvořené SiO_2) se postupně ukládají na mořském, popřípadě na jezerním dně, kde potom zkamení. Pokud se hornina nachází v čistém stavu, je bílé barvy. U velmi kvalitní křemeliny je až 90% SiO_2 . S přibývajícimi nečistotami, kterými jsou nejčastěji sopečný popel, jíly, železité sloučeniny se barva mění do šeda nebo hněda. Zároveň s přibývajícimi nečistotami klesá pórovitost, ta je pro křemelinu nejtýpější vlastností a může u některých druhů rozsivek převyšovat hodnotu 80%. Další pro křemelinu typickou vlastností, je její malá objemová hmotnost v suchém stavu. Ta činí 0,3-0,5kg/m³ a díky ní může křemelina plavat na hladině vody. Má také velkou absorpční schopnost a žárupevnost. Ceněná je i pro své tepelně izolační schopnosti, které se využívá při výrobě tepelných izolátorů. Výborně také tlumí zvuk. Největší využití má však její vysoká pórovitost, která se uplatňuje u výrobků sloužících k filtraci např. v pivářském a vinařském průmyslu. Dále se přidává jako plnivo do keramiky, plastů a mýdel, ale také při výrobě papíru. Nejstarší využití křemeliny je jako abrazivního prostředku do zubních past a leštidel na kovy. [45, str. 718-719], [55, str. 219-220, 554-555], [56]

8 Nanokompozit

Lidská civilizace je spjata s vývojem materiálů. Poslední čtvrtina 20. století by se dala po vzoru předešlých etap lidské civilizace (např. době bronzové) označovat za dobu kompozitů. Kompozitní materiály řeší nedostatky, které postihují stávající materiály. Tradiční materiály řeší neustálé zvyšování požadavků na mechanické, fyzikální ale i chemické vlastnosti. Mezi jedny z nejrychleji se rozvíjejících odvětví patří výroba polymerů. Plastové výrobky doprovázejí celou škálu lidské činnosti a s tím je spojeno neustálé přibývání tohoto odpadu. Vytvořením kompozitu se mění možnosti využití klasických materiálů nevyjímaje polymerů. Kompozity lze dosáhnout specifických vlastností materiálu (fyzikálních, mechanických a chemických), kterých nedosahuje žádná z jednotlivých složek kompozitu. Tyto nově nabitě vlastnosti kompozitního materiálu je možné regulovat změnou poměru vstupních látek. Vhodnou volbou biopolymeru s příhodnými plnivy by bylo možné připravit materiál, který by měl dostatečné schopnosti k tomu, aby mohl konkurovat (mechanickými vlastnostmi, životností, cenou atd.) syntetickým polymerům. [57, str. 2], [58, str. 3-5]

Kompozitní materiály jsou definovány jako materiály, které se skládají ze dvou a více složek lišících se od sebe svou fyzikální a chemickou podstatou. Smísením těchto složek vzniká zcela nový materiál se specifickými vlastnostmi, jenž se nenachází u samostatných složek tohoto kompozitu. Kompozitní materiály jsou tvořeny dvěma fázemi a to maticí a výztuží. Důležitým kritériem pro kompozit je, že výztuž musí být v kompozitu obsažena v minimálním podílu 5%. Tato bakalářská práce je zaměřena na přípravu nanokompozitních materiálů. Nanokompozitní proto, že obsažené částice v kompozitu mají velikost v řádech nanometrů. V experimentální části této bakalářské práce byly vytvořeny kompozitní materiály

s přídavkem 2,5% plniva. Pro nanokompozitní materiály je charakteristické, že i při menším poměru výztuže (v literatuře uváděno přibližně 3 až 5%), dokážou značně zpevňovat vzniklý kompozit. To je způsobeno tím, neboť částice při stejném obsahu jsou hustěji rozmístěny a můžou tak mít vyšší účinnost zpevnění. Kompozity se vyrábí buďto s matricí v tuhém stavu nebo v tekutém. Jednodušší a rozšířenější metodou přípravy je v tekutém stavu. Tato metoda byla také použita v této bakalářské práci. Podmínkou pro tuto metodu je dobrá smáčivost výztuže s matricí. Běžně se tato metoda aplikuje pro kompozity na bázi termoplastů. Termoplastický polymer je převeden do tekutého stavu, poté se smíchá s plnivem a po odpaření rozpouštěcí látky vytvrdne. [58, str. 3-24]

Matrice zabezpečuje spojení mezi jednotlivými fázemi, přenáší síly od vnějšího zatížení, chrání výztuž před okolím a tvoří tvar celého kompozitu. Hlavním předpokladem pro správnou funkci matrice je její adhezní schopnost mezi ní a výztuží. Ta je podmíněná viskozitou a povrchovým napětím matrice. [59, str. 71], [58, str. 5]

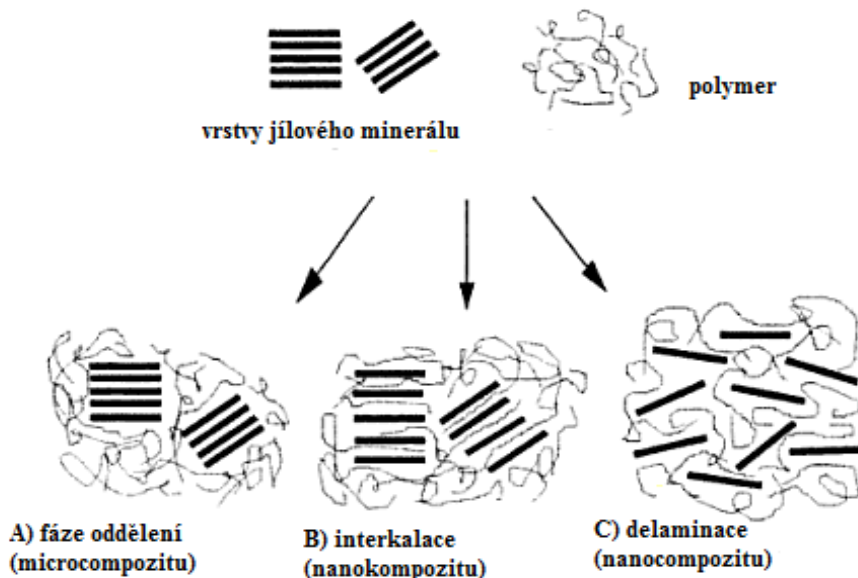
Výztuž nebo také plnivo je druhou fází kompozitu. Od plniva se očekává zpevňující účinek, neboť při namáhání přenáší účinky vnějších sil. Plnivo by mělo mít vysokou pevnost a modul pružnosti. [58, str. 12]

8.1 Kompozitní materiál na bázi škrob-jílový minerál

Jílové minerály jsou polárními látkami, proto je možné je rozpouštět pouze v polárních látkách. Jednotlivé vrstvy jílových minerálů jsou spojeny slabými Van Der Waalovými vazbami. Tyto síly je možné velmi snadno rozrušit změnou mezivrstevní vzdálenosti. Aby bylo možné připravit nanokompozit, musí se od sebe jednotlivé vrstvy oddělit. Takovému ději se říká delaminace. Delaminují se jen ty jílové minerály, jenž má izomorfní substituci v tetraedrických a oktaedrických sítích. Při izomorfní substituci se vyměňují ionty za ionty s nižší hodnotou náboje. Nižší mocnost substituovaných iontů způsobí záporný náboj v jílových sítích. Iontová nerovnováha musí být vyrovnána kationty v mezivrstevní. Je-li mezivrstevní jílového minerálu tvořené kationty, může proběhnout iontová výměna za jiné kationty.

Iontová výměna je základní typ interkalace. Interkalace je proces, při kterém se do mezivrstevního prostoru dostává cizorodá látka např. molekula. Iontová výměna se v praxi provádí ve vodném roztoku, v kterém jsou rozptýlené ty kationty, které se mají posléze objevit v mezivrstevní. Kromě kationtů se do mezivrstevní dostane také voda, která tvoří kolem kationtů hydratované obaly. Kationt, který je vyměněn v mezivrstevní má vliv na mezivrstevní vzdálenost. Podle množství vody v hydratovaných obalech se mezivrstevní buďto roztáhne nebo smrští. V případě montmorillonitu s Na^+ v mezivrstevní je možné neomezené přijímání vody. Právě v případě kationtu Na^+ se mezivrstevní vzdálenost zvětší natolik, že dojde k delaminaci. v obrázku č. 21 C) je možné vidět, že mezivrstevní vstřebalo dostatečné množství vody, aby se porušily slabé Van Der Waalovy síly. Uvádí se, že k jejich porušení je zapotřebí, aby se mezivrstevní vzdálenost roztáhla na 10nm. To způsobí, že dojde k rozptýlení jednotlivých vrstev jílové minerálu, neboli k delaminaci. U jílových minerálů, které nevykazují substituci kationtů v sítích jílového minerálu, nemůže dojít k iontové výměně a tedy ani k potřebné delaminaci. Příkladem takového jílového minerálu je kaolinit, který se nedá delaminovat. Pokud při iontové výměně je možné do mezivrstevní dostat vodu, která je polární látkou, je možné stejného výsledku dosáhnout i s jinou polární látkou. Delaminací se zpřístupní povrch jednotlivých jílových vrstev, mezi které se může interkalovat polární látka.

Konkrétním příkladem může být škrob. Škrob se přichytí k odhaleným jílovým sítím stejným způsobem, jakým se váže voda v mezivrstevním prostoru a to prostřednictvím vodíkových můstků. V experimentální části budou vytvořeny kompozity tvořené různými plnivy s matricí bramborového škrobu. [41]



Obr. 21 Schéma odlišných typů kompozitu vznikajících z interakce vrstvených silikátů a polymeru podle. Zdroj[60]

9 Experimentální část

9.1 Cíle

Experimentální práce je tvořena třemi hlavními body:

- A) Zhotovit folie kompozitu na bázi škrobu s plastickými plnivy (Sabenil, Kaolin DS1, Lutila, Cloisite Na, GEM) a neplastickými plnivy (nanosilika, křemičitý úlet, křída, křemelina). Dále vytvořit kompozit, který by byl tvořený matricí a přírodními vlákny (bambusová vlákna). V kapitole 9.3 jsou blíže popsána jednotlivá plniva.
- B) Na všech zhotovených kompozitních materiálech provést tahovou zkoušku k zjištění základních mechanických vlastností.
- C) U všech připravených kompozitních materiálů provést zkoušku rychlosti degradace ve vodním prostředí.

Všechny tři body experimentální práce platí také pro folii, která je tvořena pouze škrobovou matricí (bez plniva). Ta bude sloužit k porovnání základních mechanických vlastností s foliemi vyztuženými jednotlivými plnivy.

Společnost LB MINERALS, s.r.o. ve Skalné u Chebu otevřela nové ložisko jílové horniny. A hledá pro plnivo s názvem GEM využití. Budou proto sledovány naměřené

hodnoty u kompozitu s tímto plnivem a poté bude rozhodnuto, zda je toto plnivo vhodné pro tvorbu kompozitu.

9.2 Metoda přípravy nanokompozitu v roztoku

Existují různé metody přípravy nanokompozitu, lišící se od sebe různou náročností. V průmyslu se však nejvíce uplatňuje metoda využívající extruze. Za vhodnou metodu, pro přípravu nanokompozitního materiálu na bázi škrob-minerální plnivo v této bakalářské práci, byla zvolena metoda **přípravy v roztoku**. Je třeba zmínit, že se jedná o metodu aplikovanou v laboratorních podmínkách, která se v praxi nepoužívá. A to z důvodu značné náročnosti na zdroje, ať už se tím myslí spotřeba energie na vysušení folií nebo množství vody připadající na přípravu kompozitu. Tato metoda je poměrně rychlá a není obtížná na přípravu. Oproti tavné metodě, která potřebuje k roztavení polymeru a k delaminaci jílového plniva extruder, nepotřebuje metoda přípravy v roztoku žádné zvláštní zařízení. U metody přípravy v roztoku se k delaminaci a promísení používá konvenční míchačka.

Principem této metody je rozpustit škrob v takové látce, která je zároveň plastifikační látkou potřebnou na snížení teploty skelného přechodu. Tyto požadavky splňuje voda. Prostřednictvím vody se také delaminují vrstvy jílových minerálů a zpřístupňují tak své mezivrstvy pro polární látky. Tím je např. škrob, který se díky tomu může dobře spojit s jednotlivými rozptýlenými vrstvami jílového minerálu. Pokud je matrice i plnivo ve vodě dobře rozpustné, může se t vytvořit koloidní roztok a po odpaření vody zůstane kompaktní kompozit.

9.3 Materiály

9.3.1 Sabenil

Sabenil je obchodní název pro bentonit vyráběný společností KERAMOST, a.s. Jedná se o bentonit, který je natrifikovaný uhličitánem sodným (Na_2O_3). Hlavní zastoupenou složkou tvořící Sabenil je montmorillonit o obsahu od 65 do 80%. Sabenil je dodáván ve formě sypkého prášku. Celkové chemické složení je vidět v tabulce č. 3. Na obrázku č. 39 v příloze je vidět krystal jílového minerálu. Jeho velikost je přibližně $2\mu\text{m}$. [60]

materiál Sabenil									
prvky	Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	CoO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
obsah [%]	21,2	2,41	6,5	0,025	0,13	13,73	0,858	3,41	1,45
	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	<0,1	<0,01
	0,43	46,4	0,034	0,019	2,92	0,033	0,0568	Cr,Mn,Nb,Ni,V	Rb

Tab. 3 Chemické složení Sabenilu

9.3.2 Cloisite Na

Pod obchodním názvem Cloisite Na je označován produkt společnosti Southern Clay Products, Inc. Jedná se o čistý přírodní montmorillonit s 1% příměsí, který **nebyl modifikován** a v jehož mezivrstvě se nachází sodné kationty. Mezivrstevní vzdálenost Cloisitu Na je $12,1\text{\AA}$ a byla zjištěna z dostupné rentgenové difrakční analýzy. [62, str. 42]

9.3.3 Lutila

Název produktu Lutila vychází ze stejnojmenného názvu ložiska bentonitu na Slovensku. Tato lokalita patří společnosti Keramost, a.s. V tabulce č. 4 je uvedeno chemické složení.

materiál Lutila							
prvky	Al ₂ O ₃	CaO	CO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO
obsah [%]	28,5	1,6	4,5	0,063	3,16	1,01	2,04
	SiO ₂	SO ₃	SrO	ZnO	ZrO ₂	Na ₂ O	<0,1
	56,5	0	0,023	0,024	0,0279	2,12	Ba, Mn, Rb, Nb

Tab. 4 Chemické složení Lutila

9.3.4 Kaolin DS1

Kaolin je těžen v lokalitě Horní Bříza. Z mineralogického hlediska je primární složkou kaolinit s obsahem 74 %. Dále je tvořen ostatními minerály: slídou (o obsahu 14%), křemenem (11%) a ostatními sloučeninami. Je produktem společnosti LB MINERALS, s.r.o., která ho uvádí pod obchodním označením Kaolin DS1. Jedná se o sytký prášek tvořený z min. 40% částicemi o velikosti menších než 2 μ m. Tyto částice jsou vidět na obrázku č. 37 v příloze. Chemické složení je uvedeno v tabulce č. 5. [62, str. 42]

materiál Kaolin DS1											
prvky	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SrO	TiO ₂	<0,1
obsah [%]	44,9	0,12	0,06	1,02	2,67	0,3	0,05	47,4	0,0293	0,835	Rb

Tab. 5 Chemické složení Kaolinu

9.3.5 GEM

Jedná se o jíl s šarží GE I+II, který se uvádí pod obchodním označením GEM. Ložisko tohoto jílu patří společnosti LB MINERALS, s.r.o., které se nachází ve Skalně u Chebu. Z mineralogického hlediska se v separované frakci pod 4 μ m jílu GEM nachází tyto minerály: kaolinit 29%, illit 51%, smektit 16%. V jílu GEM je obsažen Ca/Mg montmorillonit. Jílový krystal je možné vidět na obrázku č. 36 v příloze. [63]

9.3.6 Křemelina

Křemelina použitá v této experimentální práci má chemické složení uvedené v tab. 6. Její strukturu je možné vidět na obr. 35 v příloze.

materiál Křemelina									
prvky	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	
obsah [%]	4,02	1,31	0,084	2,91	0,24	0,26	3,33	0,15	
	SiO ₂	SO ₃	SrO	TiO ₂	ZnO	ZrO ₂	<0,1	<0,01	
	84,4	0,039	0,016	0,729	0,021	0,0082	V	Mo	

Tab. 6 Chemické složení Křemeliny

9.3.7 Křída

Pro experiment byla použita křída z bývalé NDR. Její chemické složení je znázorněno v tab. 7. Na obr. 38 v příloze je vyfocena struktura křídý. Velikost jednotlivých částic se pohybuje přibližně od 3 do 5µm.

materiál Křída											
prvky	Al ₂ O ₃	CaO	CuO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	P ₂ O ₅	SiO ₂	SO ₃	SrO	ZnO
obsah [%]	0,39	97,37	0,11	0,139	0,061	0,41	0,068	1,21	0,044	0,0977	0,025

Tab. 7 Chemické složení Křídý

9.3.8 Nanosilika

V experimentu byla použita nanosilika od společnosti Sigma –Aldrich s.r.o. o velikosti částic 0,2-0,3µm a s čistotou 99,98 %.

9.3.9 Křemičitý úlet

Chemické složení je zobrazeno v tabulce č. 8. Z obrázku č. 34 v příloze je vidět, že aglomerát je velmi porézní. Velikost samotných částic je v řádově jednotkách mikrometrů.

materiál Silika						
prvky	CO ₂	CuO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	SO ₃	ZnO
obsah [%]	3,6	0,19	0,068	96	0,11	0,035

Tab. 8 Chemické složení Siliky

9.3.10 Glycerol

Byl použit glycerol p. A. od dodavatele Lach-Ner, s.r.o.

9.3.11 Bramborový škrob

Od společnosti Lyckeby-Amylex, a.s. byl dodán nemodifikovaný škrob, který byl tvořen 75% amylopektinem a 25% amylozou. Velikost škrobových zrn se pohybuje od 10 μ m do 100 μ m. [62, str. 41]

9.3.12 Fermež

Fermež je lněný olej, který byl převařený na teplotě 120-150C°. Takto připravený olej oxiduje na vzduchu, čímž vysychá a tvrdne. Pro účely experimentu byla použita běžně dostupná fermež. [64, str. 65]

9.3.13 Bambusová vlákna

Bambusová vlákna byla nastříhána na délku 5mm. Průměrná tloušťka vláken činila 0,181mm.

9.4 Vybavení

Jílové plnivo bylo rozemleto za pomoci laboratorního mlýnku. K přípravě nanokompozitu byla použita míchačka. Dále byl použit exsikátor k odstranění bublin z roztoku. Za pomoci elektronového skenovacího mikroskopu SEM TESCAN VEGA 3 SBH byly pořízeny snímky struktur jednotlivých plniv. Vzorky na zjištění základních mechanických vlastností byly trhány na přístroji Zwick/Roell Z005. XRD analýza byla provedena na difraktometru Dron IV, který byl zmodernizován firmou Seifert GmbH.

9.5 Postup přípravy kompozitu

V první řadě bylo zapotřebí jílové minerály dodané v granulích rozemlít laboratorním mlýnkem na jemný prášek. Plnivo GEM bylo dodáno v surovém stavu, a tak v něm byly obsaženy kromě jemných minerálů také hrubé částice. Jejich velikost je podstatně větší než jílových minerálů a musely být ze sypké zeminy odstraněny. K oddělení jemné frakce od hrubé byla použita metoda rozplavení. 20g plniva GEM bylo rozmícháno v 1 litru vody (24h intenzivní míchání pro důkladnou delaminaci). Druhý den byl roztok na pár minut zamíchán, aby se těžké částice hrubého sedimentu opět promíchaly. Poté se nechal roztok v klidu po dobu 2 minut, aby částice mohly opět pozvolna klesat. Po 2 minutách se roztok dekantoval. Následně bylo zapotřebí odpařit zbylou vodu, proto byla dekantovaná jemná frakce po několik dní pozvolna sušena na vzduchu. Po vypaření vody byl z nádoby seškrábnut jemný prášek a ten se zvážil. Z jednoho výplavu plniva GEM se získalo 6,48g jemné frakce.

Pro vytvoření kompozitu musela být všechna plastická plniva (Sabenil, Cloisite NA, Lulita, Kaolin DS1, GEM) připravena ve formě suspenze. Do 98ml vody se přidaly 2g plniva, výsledný roztok se míchal po dobu 24h pro docílení dostatečné delaminace jílových vrstev minerálu. Tímto způsobem byla získána 2% suspenze.

V experimentální práci bylo vytvořeno celkem jedenáct druhů folií, které jako základ tvořila matrice bramborového škrobu. Jedna z folií byla připravena pouze z matrice bramborového škrobu. Účelem její přípravy bylo porovnat její základní mechanické vlastnosti s mechanickými vlastnostmi zbývajících deseti folií připravených s plnivem. Folie jsou připraveny s plnivem:

- A) **plastickými** (Bentonit, Sabenil, Kaolin DS1, Cloisite Na, Lutila, GEM)
- B) **neplastickými** (křída, křemelina, křemičitý úlet, nanosilika, bambusová vlákna)

9.5.1 Folie bez plniva

Samotný experiment začínal tím, že se kádinka naplnila 500ml odstáté vody. Takto odměřené množství vody bylo připraveno k přidání glycerolu. Ten slouží jako plastifikační látka, která poruší jednotlivé vazby pojící strukturu v bramborovém škrobu a tím dojde k zvýšení plasticity polymeru. Do kádinky bylo přivedeno 14,63g glycerolu. Potom bylo naváženo 34,13g bramborového škrobu. Škrob byl poté přimíchán do již připravené kádinky s vodou a glycerolem. Tyto body přípravy jsou pro všechny folie stejné. Tímto postupem byla zhotovena také folie tvořená pouze bramborovým škrobem a plastifikátorem, která slouží jako porovnávací folie. Od těchto bodů přípravy se folie na bázi škrob-plnivo liší.

9.5.2 Folie na bázi škrob-plnivo

Tento postup je oproti folii tvořené matricí škrobu a glycerolu, rozšířen o přidané plnivo. Plnivo bylo naváženo na 1,25g, aby součet jednotlivých složek: **škrob 34,125g (68,25%), glycerol 14,625g (29,25%) a plniva 1,25g (2,5%) dával celkovou navážku 50g (100%)**. V případě plastických plniv je plnivo přidáno ve formě již připravené 2% suspenze o objemu 62,5ml. Toto množství suspenze obsahuje stejnou hmotnost plniva jako u plniv neplastických, které se přidávají v sypkém stavu. V obou případech plniv (plastických a neplastických) bylo tedy připraveno stejné množství plniva o 1,25g. Připravené složky (voda s glycerolem, bramborový škrob a plnivo) je nutné dostatečně rozmíchat. Je nutné do kádinky přidávat škrob a plnivo postupně, nikoliv naráz, aby se při míchání netvořily hrudky. K promíchání vzniklého roztoku stačí přibližně pětiminutové míchání, aby se všechny složky zhomogenizovaly. Parametry míchačky byly nastaveny na otáčky 800ot/min. Po důkladném promíchání, byl roztok v kádince dolit na hodnotu 700ml z důvodu lepšího tečení a snadnějšího natahování suspenze. Poté byla kádinka ponořena do vodní lázně, která se ohřívala až do teploty 80 °C. Ohříváním suspenze začal škrob vstřebávat do svého zrna vodu. Po dosažení teploty gelatinizace se jednotlivá škrobová zrna rozpadla a ze suspenze se tvořil koloidní roztok s vysokou viskozitou. Ke gelatinizaci je zapotřebí nejenom vystavit roztok zvýšené teplotě, ale také mechanickému působení. Toho bylo docíleno za pomoci míchání. Roztok byl nejprve ohříván na teplotu 50 °C při otáčkách 300 ot/min. Po překročení této teploty byly otáčky míchačky sníženy na 150 ot/min při ohřevu do 80°C. Po dosažení teploty 80°C byla suspenze již znatelně viskózní. Poté se suspenze ponechala na teplotě 80 °C při stejně nastavených otáčkách po dobu 20 minut. V průběhu této výdrže roztok postupně začínal gelatinizovat a vznikl koloidní roztok.

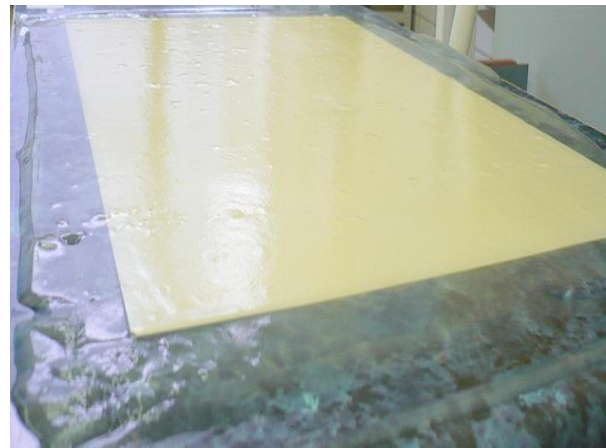


Obr. 22 Ohřívání suspenze

Zgelatinizovaný koloidní roztok byl po uplynutí příslušné doby vyndán z vodní lázně a následoval proces, při kterém byly z koloidního roztoku odstraněny bubliny. Pro odstranění přebytečného množství vzduchu z koloidního roztoku byl použit exsikátor. Vakuace v exsikátoru probíhala řádově v několika minutách (jednotlivé roztoky se při vakuaci chovali různě, a potřebovali tak různou dobu pro odstranění bublin z koloidního roztoku). Pokud nebyl vzduch z roztoku odsán dostatečně, vytvořily se na výsledné folii bubliny, které byly na závadu při tahové zkoušce, protože byly iniciátory napětí. Po vakuaci následovalo samotné natahování folie. K tomuto účelu byla připravena rovinná deska, na kterou se připevnila podložka z PVC. Na tuto podložku byl nalit koloidní roztok a za pomoci hliníkového pravítka čtvercového průřezu byl plynulým pohybem roztáhnut po podložce. Popisované natahování folie, je zobrazeno na obrázku č. 23. Při natahování folií je nutné dbát na to, aby nedošlo k odlepení podložky od rovinné desky. V takovém případě by byla folie poškozená a nemusela by mít po celé ploše konstantní tloušťku. Po natažení folie se ponechala pozvolna schnout. Folie byla zcela suchá až po sedmi dnech. Na závěr se musela folie ještě z podložky opatrně odlepit. Po tomto úkonu byla folie zcela připravena pro další použití v experimentu. Tloušťka folií se pohybovala okolo hodnoty 0,08mm až 0,12mm.



Obr. 23 Natahování folie Sabenilu



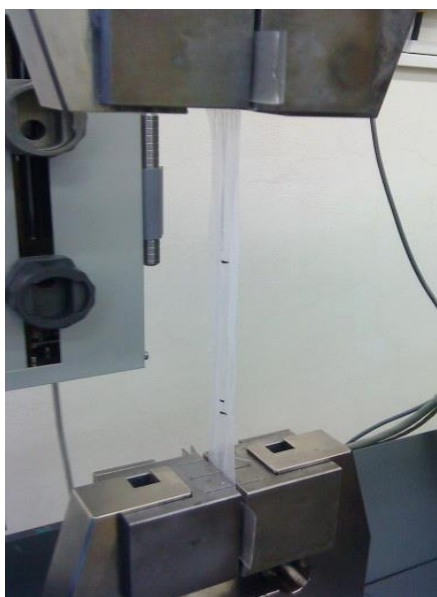
Obr. 24 Folie Sabenilu po několika hodinách
tuhnutí



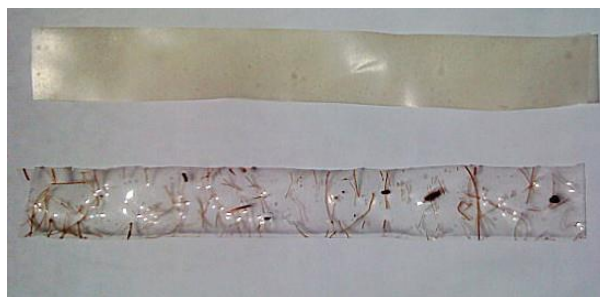
Obr. 25 Folie Sabenilu po týdnu pozvolného sušení

9.6 Stanovení základních mechanických vlastností

Dalším bodem experimentální části této bakalářské práce je stanovení základních mechanických vlastností. Pro toto stanovení byl použit univerzální trhací stroj od společnosti Zwick/Roell, na kterém byly provedeny tahové zkoušky všech jedenácti folií. Z tahových zkoušek jednotlivých folií pak byly zjištěny základní mechanické vlastnosti (**pevnost v tahu R_m , poměrné prodloužení při přetržení ϵ_t**). Z hodnot tahových zkoušek lze určit, jaký měla jednotlivá plniva vliv na mechanické vlastnosti. Pro účely tahové zkoušky byly zhotoveny vzorky podle normy ČSN EN ISO 527-3, která je určena pro stanovování tahových vlastností plastových folií do tloušťky nepřesahující 1mm. Vzorky byly připraveny dle této normy na 20mm šíře, zatěžovanou délku 100mm mezi čelistmi trhacího stroje a celkovou délku vzorku 150mm. Vzorky pro tahovou zkoušku byly vždy staré 7 dní od jejich vytvoření. Tyto vzorky je možné vidět na obrázku č. 27. Tahová zkouška probíhala při relativní vlhkosti 20-40% a teplotě 25°C. Na tahovou zkoušku bylo připraveno vždy 5 vzorků dané folie. Pouze u opakované folie s plnivem GEM, která byla po svém vytvoření potřena fermeží a musela týden pozvolna schnout, byly připravené vzorky tři. Pro úplnost na této folie bylo připraveno celkem 6 vzorků. První 3 byly po svém připravení rovnou trhány pro zjištění mechanických vlastností a zbylé 3 vzorky nejprve prodělaly degradaci ve vodním prostředí po dobu jedné hodiny a teprve poté byly trhány.



Obr. 26 Tahová zkouška na univerzálním trhacím stroji Zwick/Roell



Obr. 27 Připravené vzorky na tahovou zkoušku dle normy

Na univerzálním trhacím stroji byly nastaveny hodnoty: *Počáteční zatížení 0,15N*

Rychlost zatěžování 50mm/min

9.6.1 Výsledky a diskuze

Materiál	Pevnost Rm [MPa]	Prodloužení ϵ_t [%]
matrice	3,28±0,38	60,5±15,2
křemičitý úlet	4,73±0,92	30,7±8,2
nanosilika	3,42±0,34	55,5±8,1
křída	5,11±0,37	42,4±18,0
křemelina	2,72±0,12	38±3,8
Cloisite Na	3,22±0,3	25,1±6,0
Cloisite Na reprodukce	2,85±0,21	49,3±10,5
Sabenil	5,93±1,04	30,7±5,2
Lutila- příčný	3,79±0,13	54,9±4,7
Lutila-podélný	2,98±0,9	27,6±1,8
Kaolin DS1	3,63±0,16	35,1±3,9
GEM	5,00±0,56	61,9±6,4
bambusová vlákna	2,71±0,64	17,7±1,4

Tab. 9 Pevnost jednotlivých folií s příslušnými plnivý

V tabulce č. 9 jsou uvedeny naměřené hodnoty pevností a poměrné prodloužení při přetržení jednotlivých vytvořených folií. Z naměřených hodnot vyplývá, že nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu bylo dosaženo pomocí plniva **Sabenilu**. Hodnota pevnosti v tahu folie s tímto plnivem je $5,93 \pm 1,04$ MPa. Tato hodnota je přibližně dvojnásobná oproti hodnotě pevnosti folie tvořené pouze matricí (porovnávací folie). Zvýšená pevnost odpovídá poměrnému prodloužení, které dvojnásobně kleslo ($30,7 \pm 5,2\%$) oproti folii s matricí. Zvýšení pevnosti úměrně odpovídá snížení poměrného prodloužení. **Sabenil** je plnivo, které je tvořeno až z 80 % montmorillonitem. Jedním z možných kritérií pro vyšší hodnoty pevnosti v tahu se zdál být obsah montmorillonitu ve struktuře plniva. Ukázalo se však, že ten není směrodatným ukazatelem, protože relativně nízkých hodnot pevnosti bylo dosaženo u kompozitu s plnivem **Cloisite Na**, který je tvořen téměř čistým montmorillonitem. Naměřené hodnoty $R_m = 3,22 \pm 0,3$ MPa a $\epsilon_t = 25,1 \pm 6\%$ se zdály být neprůkazné, protože oproti předpokladu byla pevnost mnohem nižší. Proto se folie s tímto plnivem reprodukovala. Z tabulky č. 9 je vidět, že hodnota pevnosti reprodukováné folie ($2,85 \pm 0,21$ MPa) klesla oproti původní folii o 11,5 %. Naopak mírně vzrostlo prodloužení. Hodnoty pevnosti původní a reprodukováné folie s plnivem **Cloisite Na** lze považovat za velmi podobné. Zjištění proč bylo naměřeno tak nízkých hodnot pevnosti u kompozitu s plnivem **Cloisite Na**, vyžaduje přípravu další série vzorků, nejlépe z jiné šarže materiálu.

Druhé nejvyšší hodnoty pevnosti v tahu dosáhla **křída**. Její hodnota byla $5,11 \pm 0,37$ MPa a poměrné prodloužení kleslo oproti folii s matricí méně než u **Sabenilu**. Konkrétně na hodnotu $42,4 \pm 18,0$ %.

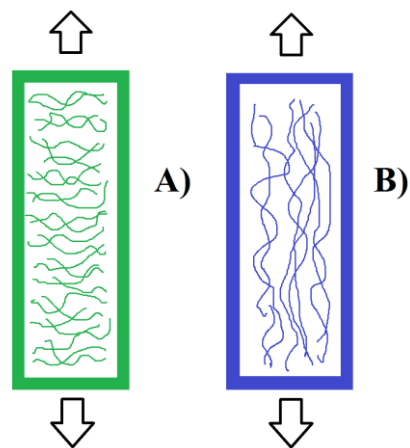
Dalším kritériem ovlivňujícím pevnost je velikost a tvar částic. U křemeliny, která měla z uvedených minerálních plniv největší částice, byla naměřena druhá nejnižší hodnota pevnosti v tahu. Její hodnota byla pouhých $2,72 \pm 0,12$ MPa což je téměř o 17% méně než u samotné matrice. Lze usuzovat, že dalším rozhodujícím hlediskem způsobujícím nižší pevnost, byl samotný tvar částic. Z fotografie č. 35 je možné vidět částice rozsivek, které mají ostré tvary. Dá se tedy usuzovat, že tento tvar působí příhodně na iniciaci napětí.

Všechny vzorky byly na foliích připraveny v podélném směru, ale u folie s plnivem **Lutila** musely být orientovány i v příčném směru a to z důvodu nedostatečného místa pro příčné vzorky (vysoká lokální koncentrace bublin). Tím bylo zjištěno, že směr orientování vzorků na folii pro tahovou zkoušku má také vliv na hodnotu pevnosti. V tabulce č. 9 jsou hodnoty pevnosti plniva **Lutila**, u kterého byly vzorky z folie odebrány ve směru podélném a příčném. Orientace vzorků je znázorněna v obrázku č. 28.

Obrázek č. 30 znázorňuje tahový diagram kompozitu s plnivem **Lutila**. Z obrázku je možné vidět, že všechny křivky mají stejné průběhy lišící se od sebe pouze poměrným prodloužením při přetržení. Křivky čtyř vzorků situovaných zcela vlevo v tomto diagramu, dosáhly vyšších hodnot pevnosti jen díky tomu, že snesly větší prodloužení. Tyto křivky přísluší vzorkům, které byly na folii orientovány v příčném směru. Vzorky připravené v tomto směru měly vyšší hodnoty pevnosti v tahu a jejich prodloužení při přetržení bylo dvojnásobné oproti vzorkům v příčném směru.

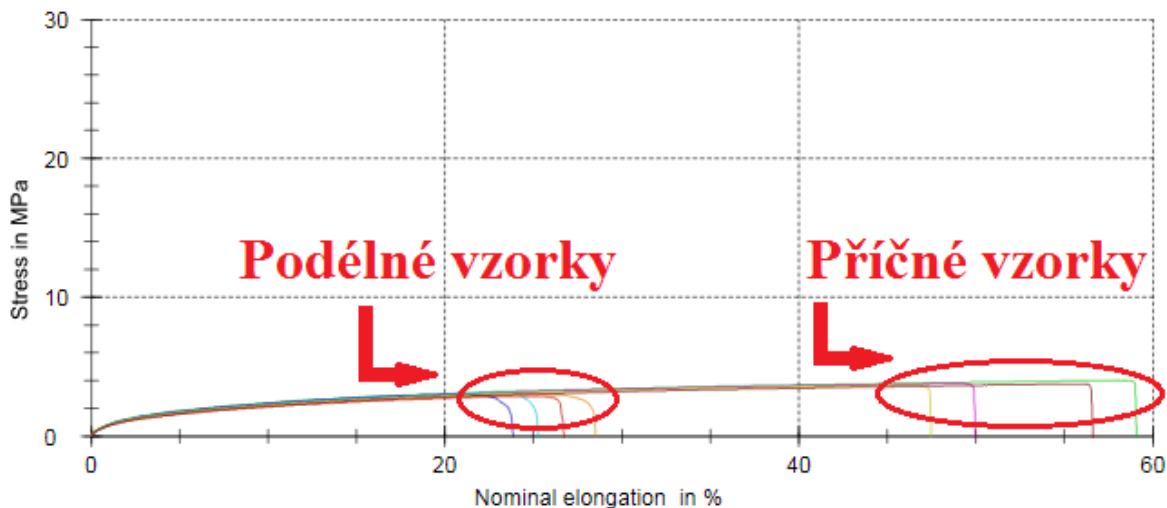


Obr. 28 Orientace vzorků na folii s plnivem Lutila



Obr. 29 Orientace vláken

Bylo zjištěno, že všechny vzorky kompozitů se chovají jako elastomery, protože po nějaké době se vrátily na původní délku před přetržením. Je možné spekulovat, že v příčném směru jsou molekuly usměrněné ve směru kolmém na osu vzorku (znázorněno v obr. 29 A). A v případě elastomeru tato orientace molekul způsobí, že snesou větší prodloužení do směru působící síly oproti molekulám orientovaným podle obr. 29 B). Vliv orientace potřebuje k prozkoumání více vzorků.



Obr. 30 Tahový diagram kompozitu s plnivem Lutila

Zajímavých zjištění dosáhl i výplav z jílu GEM. Toto plnivo prokázalo také zpevňující charakter. Jeho hodnota pevnosti byla $5,00 \pm 0,56$ MPa. GEM dosáhl největšího prodloužení ze všech použitých plniv ($61,9 \pm 6,4\%$) a tato hodnota byla větší i než u samotné matrice. Pro toto plnivo hledá společnost LB MINERALS, s.r.o. uplatnění. Ze zjištěných hodnot pevnosti vyplývá, že i toto plnivo by bylo vhodné pro přípravu biopolymerního kompozitu. V porovnání s klasickými minerálními plnivy si plnivo GEM vedlo následovně. Ve srovnání s plnivem Lutila měl GEM o 36% vyšší hodnoty pevnosti.

Na kompozit s plnivem Sabenil, který v experimentu dosáhl nejvyšší pevnosti v tahu, ztrácel jen 15,7%. Přičemž plnivo Sabenil je tvořeno natrifikovaným montmorillonitem, jenž má vyšší bobtnací a tím i delaminační účinky než v případě hořečnato/vápenatého montmorillonitu u plniva GEM. Je možné usuzovat, že právě díky lepší delaminaci Sabenilu je pevnost v tahu větší než u plniva GEM.

Z vyhodnocených výsledků tahové zkoušky vyplývá, že pro přípravu biokompozitního materiálu by bylo nejvhodnějším plnivem z hlediska zpevňujícího účinku plnivo s názvem Sabenil. Naopak nejnevhodnějším plnivem z hlediska vyztužujících vlastností je plnivo s bambusovými vlákny. Bambusová vlákna byla oproti samotné folie značně silnější, a proto působila jako vruby. Nejnižších hodnot z minerálních plniv dosáhla křemelina. Z obr. 35 v příloze je vidět, že její částice měly největší rozměry a jejich tvar působil jako koncentrátor napětí a iniciátor trhlin.

9.7 Rychlost degradace

Poslední bod experimentální práce, zjišťuje degradační schopnosti vzorků jednotlivých folií ve vodním prostředí. V této části experimentu se zjišťovala změna základních mechanických vlastností (pevnost v tahu a poměrné prodloužení při přetržení) po hodinovém setrvání vzorků folií ve vodní lázni.

Nejprve byly připraveny vzorky z jednotlivých folií. Jelikož měla po degradaci ve vodném prostředí proběhnout tahová zkouška z těchto vzorků, byly vzorky připraveny podle stejných parametrů jako v případě vzorků pro tahovou zkoušku (2x15cm) v kapitole č. 9.6. Pro zjištění degradace ve vodném prostředí se připravily tři vzorky z každé folie. Byly použity všechny připravené folie, kromě folie vyztužené bambusovými vlákny. Vzorky s bambusovou výztuží nebyly podrobeny degradaci ve vodném prostředí z toho důvodu, že bambus chemicky neovlivňuje strukturu matrice během degradace ve vodném prostředí. A proto se neočekává, že by výsledky byly jiné oproti ostatním foliím s plnivem. Po přípravě vzorků, následovalo vždy jejich vážení (všech tří vzorků zároveň) v suchém stavu, tedy před samotnou degradací ve vodném prostředí. Poté byly vzorky umístěny do vodní lázně po dobu jedné hodiny. Po uplynutí této doby se vzorky znovu zvážily pro zjištění hmotnosti po degradaci a procentuálního nárůstu hmotnosti vlivem nasáknutí vzorků. Poté se vzorky ponechaly pozvolna schnout na vzduchu a po týdenním sušení se znovu vážily. Všechny naměřené hmotnosti (za sucha, po hodinové degradaci ve vodě a po týdenním pozvolném sušení) vzorků od jednotlivých folií jsou zaznamenány v tabulce č. 10. Tabulka také obsahuje procentuální nárůst hmotnosti, způsobený nasáknutím vzorku a dále relativní úbytek hmotnosti po vysušení. Oba parametry jsou vztaheny vůči původní hmotnosti za sucha.

Název plniva	Hmotnost vzorku [g]			Nárůst hmotnosti [%]	Úbytek hmotnosti [%]
	Za sucha	Po hodině	Po týdnu		
Kaolin DS1	1,20	2,08	0,80	73,3	-33,3
Sabenil	1,44	2,57	1,00	78,5	-30,6
Lutila	1,56	2,72	1,10	74,4	-29,5
Cloisite Na	1,48	2,29	0,99	54,7	-33,1
křemelina	0,70	1,38	0,49	97,1	-30,0
křída	1,52	2,54	1,10	67,1	-27,6
křemičitý úlet	0,95	1,60	0,66	68,4	-30,5
manosilika	1,09	1,98	0,72	81,7	-33,9
matrice	0,84	1,62	0,56	92,86	-33,33
GEM	1,87	3,07	1,34	64,17	-28,34

Tab. 10 Degradace ve vodě

9.7.1 Výsledky a diskuze

Z hodnot v tabulce č. 10 je možné říct, že nejvíce vstřebával vodu kompozit obsahující křemelinu. Její hmotnost vzrostla z 0,7g na 1,38g. Z toho plyne, že o 97,1% zvětšila svou hmotnost. Druhou nejvyšší hodnotu nasákavosti měla samotná matrice, její hodnota byla 92,86%. Naproti tomu nejnižší hodnoty nasákavosti bylo dosaženo u folie s plnivem Cloisite Na. U kterého by se dala předpokládat vysoká nasákavost způsobená tím, že se ve struktuře plniva Cloisite Na nachází čistý montmorillonit, který silně bobtná.

Tahová zkouška se musela provádět až po vysušení vzorků, protože vzorky nasákly velké množství vody. Vzorky nasáklé vodou byly velmi měkké a nebylo tak možné provést na nich tahovou zkoušku, jelikož by se vzorky znehodnotily již při upnutí do čelistí trhačky.

Obr. 31 zobrazuje vzorky s plnivem: A) Kaolin DS1 B) nanosilika C) Sabenil po týdenním vysušení. Všechny vzorky folií s minerálními plnivy, které prodělaly degradaci ve vodním prostředí, se po vysušení zkroutily. O této tvarové změně vypovídá i samotný obrázek č. 31. Na dotek byly vzorky velmi křehké a snadno se rozpadaly v ruce. Na takto křehkých vzorcích nebylo možné provést tahovou zkoušku.



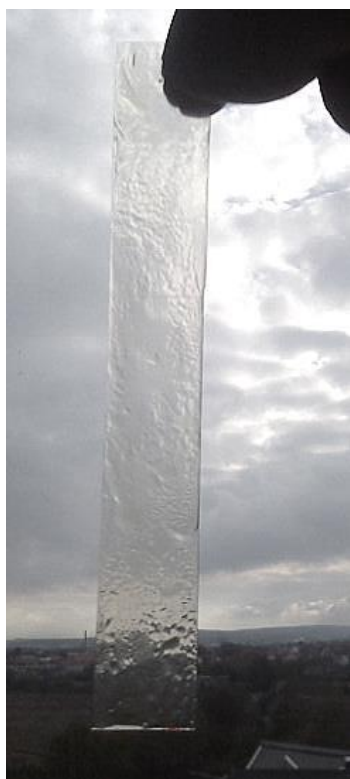
Obr. 31 Vzorky folií s plnivý: A) Kaolin DS1 B) nanosilika C) Sabenil, které prodělaly hodinové loužení ve vodní lázni a poté sušení po dobu jednoho týdne.

Z naměřených hodnot úbytků hmotnosti všech vzorků folií je na první pohled nápadný přibližně stejný pokles hmotnosti o 30%. Tento pokles hmotnosti nemohl být zapříčiněn odplavením škrobu z kompozitu, jelikož škrob se ve studené vodě rozpouští jen minimálně. Tento hmotnostní úbytek 30%, odpovídá procentuálnímu zastoupení glycerolu v kompozitu. Fakt, že se během degradace ve vodním prostředí vyloužil plastifikátor je potvrzen i vizuální kontrolou. Plastifikátor je látka, která činí kompozit elastickým. Pokud v kompozitu není, bude materiál sice pevnější ale také křehčí, což se také stalo (viz obr. 31). Z těchto skutečností je možné říci, že onou vyplavenou látkou je plastifikátor (glycerol). Jak je možné vidět na obrázku č. 31, vzorky po vysušení byly natolik pokroucené a křehké, že nebylo možné na nich provést tahovou zkoušku ke zjištění změn mechanických vlastností po degradaci ve vodním prostředí.

9.7.2 Vzorky s fermeží

V minulé podkapitole byla popsána degradace vzorků ve vodním prostředí, v jejímž závěru bylo uvedeno, že během degradace musel plastifikátor opustit vzorky. Kompozity během degradace nasákly vodou, a protože glycerol je rozpustný ve vodě, tak se z kompozitu vyloužil a namísto něj se do kompozitu dostala voda. Po odplavení glycerolu ztratily vzorky svou elasticitu a přišly tím také o své mechanické vlastnosti. Ztráta pevnosti po degradaci ve vodním prostředí není vhodná pro praktické využití biokompozitních materiálů, jelikož předpokládaným využitím tohoto materiálu je obalový průmysl.

Proto bylo rozhodnuto vytvořit ještě o jednu folii, jejíž povrch by byl ošetřen hydrofobizační látkou. Pro tento účel byla použita fermež, kterou byla folie potřena. Účelem fermeže mělo být zabránění pronikání vody do struktury biokompozitu a vyloužení plastifikátoru.



Obr. 32 Vzorek GEMU s fermeží

Název plniva	Hmotnost vzorku [g]		
	Za sucha	Po hodině	Po týdnu
GEM+fermež	2,1	2,27	2,13
Nárůst hmotnosti [%]		Úbytek hmotnosti [%]	
8,1		-1,9	

Tab. 11 Degradace ve vodě vzorku GEM+ fermež

Materiál	Pevnost Rm [MPa]	Prodloužení ϵ_t [%]
GEM+fermež	4,939±0,59	56,3±12,3
GEM+fermež+H ₂ O	1,604±0,26	29,77±10
GEM	5,00±0,56	61,9±6,4

Tab. 12 Základní mechanický vlastnosti (GEM+fermež) a (GEM+fermež+ H₂O)

Pro přípravu folie s fermeží byla vybrána folie s plnivem **GEM** a to z důvodu, že společnost LB MINERALS, s.r.o. hledá možné využití pro své nově otevřené ložisko tohoto jílu.

Po vytvoření a týdenním sušení folie s plnivem **GEM**, byla na její povrch nanесena slabá vrstva fermeže. Aby přebytečné množství fermeže mohlo stéct z folie, byla proto folie pověšena. Pověšená folie se nechala na vzduchu pozvolna schnout opět po dobu jednoho týdne. Poté byla folie připravena na samotný experiment. Ten je rozdělen do dvou bodů. V prvním bodě se připravily 3 vzorky a na nich se provedla tahová zkouška. Hodnoty základních mechanických vlastností jsou uvedeny v tabulce č. 12. Vzorky vztahující se k této části experimentu jsou v tabulce označeny jako **GEM+fermež**. V druhém bodě bylo připraveno stejné množství vzorků. Tyto vzorky, ale nejprve prodělaly hodinovou degradaci ve vodní lázni. Pro tento účel se vzorky opět zvažily (před degradací, po hodinové degradaci a po týdenním sušení). Všechny naměřené hodnoty jsou v tabulce č. 11. Teprve po degradaci ve vodní lázni prodělaly vzorky tahovou zkoušku. Hodnoty mechanických vlastností v druhé části experimentu jsou v tabulce č. 12 označeny jako **GEM+fermež+H₂O**.

9.7.3 Výsledky a diskuze

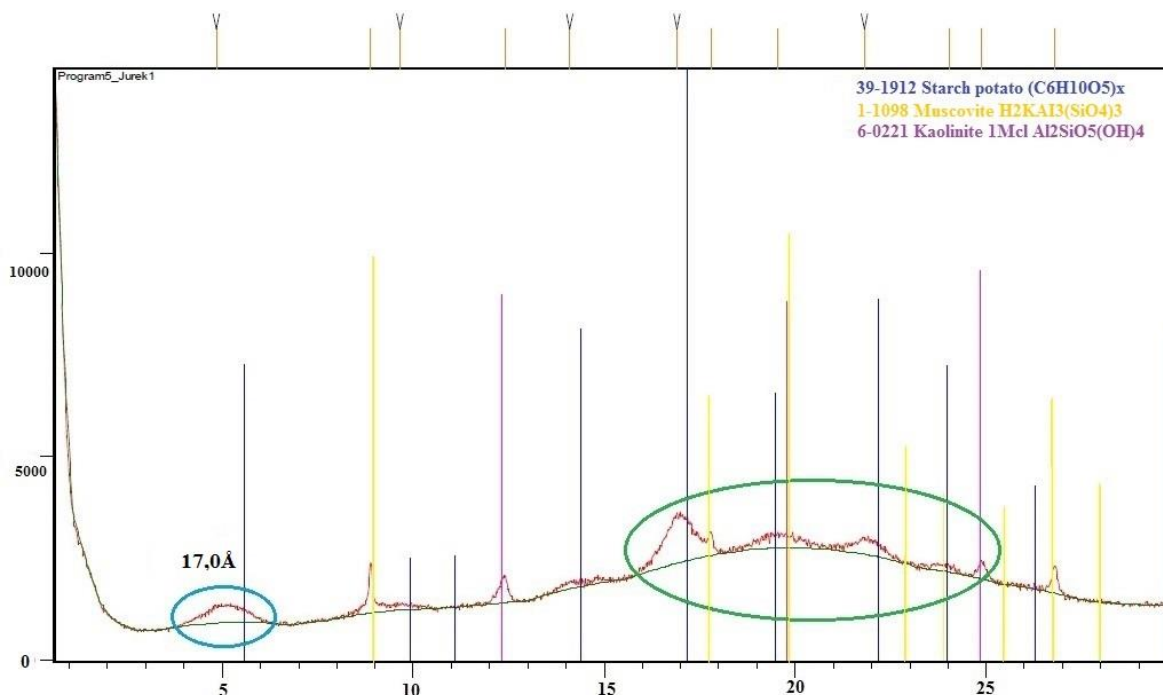
Z tabulky č. 12 je patrné, že pevnost v tahu u vzorků popsaných v prvním bodě experimentu (viz. **GEM+fermež**) se pevnost zmenšila jen nepatrně oproti původní folie s plnivem **GEM**. Konkrétně z 5,00±0,56MPa na 4,939±0,59MPa. Poměrné prodloužení bylo naměřeno na hodnotě 56,3±12,3%. Kleslo tedy také jen o minimální hodnotu. U vzorků označených jako **GEM+fermež+H₂O** sice pevnost klesla na hodnotu 1,604±0,26MPa, což je

hodnota podstatně menší než měla samotná matrice. Ale je zřejmé z tabulky č. 11, že fermež zabránila nasáknutí většího množství vody. Z tabulky č. 11 je možné vyčíst, že se vyplavilo pouze 1,9% plastifikátoru. Z výsledků je možné konstatovat, že fermež vzorkům poskytla hydrofobizační účinek, díky čemuž si vzorky zachovaly dostatečnou elasticitu a bylo tak možné na nich provést tahovou zkoušku.

9.8 XRD analýza

XRD analýza byla provedena na vzorku folie s plnivem GEM. Cílem této analýzy bylo zjistit hodnotu mezivrstevní vzdálenosti kompozitu a dále zjistit zda došlo k delaminaci a byl tak vytvořen nanokompozit.

Difraktogram zaznamenává intenzitu rentgenového záření v závislosti na úhlu, pod kterým záření dopadalo na vzorek. Na obrázku č. 33 je difraktogram kompozitu s plnivem GEM. První pík znázorněný modrým kruhem v difraktogramu značí mezivrstevní vzdálenost jílového minerálu d_{001} . Její hodnota je $17,0\text{\AA}$. Pík není ostrý, což naznačuje, že struktura nebyla zcela pravidelně uspořádaná. Vysvětluje to, proč pík nemá ostré maximum. Druhá oblast vyznačená zelenou barvou značí, že ve výsledné struktuře se nachází škrob. Termoplastický škrob v kompozitu je bezprostředně po přípravě tvořen amorfni fází a s postupem času krystalizuje. Vzorek folie byl starý 7 dní, část termoplastického škrobu za tu dobu stačila zkrystalizovat. Na obrázku č. 40 v příloze je znázorněn difraktogram samotného škrobu a jak je z něho patrné má mezi úhly 15 až 25 stejný průběh křivek jako v případě difraktogramu s plnivem GEM. GEM je tvořený kaolinitem, ilitem a montmorillonitem. Poslední jmenovaný jílový minerál má mezivrstevní vzdálenost o hodnotě $d_{001}=15,2\text{\AA}$. Z difraktogramu je ale vidět, že GEM má $d_{001}=17,0\text{\AA}$. Lze tedy konstatovat, že mezivrstevní vzdálenost se zvětšila. Mohlo by to být způsobeno interkalací glycerolu v montmorillonitu, ale také mohlo dojít k interkalaci řetězců škrobu mezi vrstvy jílových minerálů plniva GEM. Pík označený modrým kruhem naznačuje, že k samotné delaminaci nedošlo, jelikož v případě dokonalé delaminace by tato oblast byla zcela bez difrakčního maxima.



Obr. 33 Difraktogram kompozitu s plnivem GEM

10 Závěr

Cílem experimentální práce bylo zhotovit kompozitní materiály na bázi systému škrob-minerální plnivo. Pro přípravu kompozitů byly použity:

- A) **plniva plastická** (Sabenil, Cloisite Na, Lutila, GEM, Kaolin DS1)
- B) **plniva neplastická** (křemelina, křída, nanosilika, křemičitý úlet, bambusová vlákna).

Mechanické vlastnosti

- **Sabenil: Dosáhl nejvyšších hodnot pevnosti v tahu ($5,93 \pm 1,04$ MPa).** Hodnota poměrného prodloužení při přetržení byla oproti matici poloviční ($30,7 \pm 5,2\%$).
 - **Cloisite Na: Oproti předpokladu měl nízkou pevnost (pouhých $3,54 \pm 0,49$ MPa).** Bylo očekáváno, že tato hodnota bude vyšší, jelikož se jedná o čistý montmorillonit.
 - **Bambusová vlákna: Kompozit vyztužený tímto plnivem měl ze všech plniv nejnižší hodnotu R_m .** Její hodnota byla $2,71 \pm 0,64$ MPa a také v případě ϵ_t bylo dosaženo jen minimálního protažení ($17,7 \pm 1,4\%$).
 - **Křemelina: Nejnižších hodnot R_m u minerálních plniv bylo dosaženo s tímto plnivem ($2,72 \pm 0,12$ MPa).** To je o 17% méně než u matrice.
 - **GEM: Příznivých výsledků pevnosti dosáhlo i toto plnivo, pro které hledá společnost LB MINERALS, s.r.o. uplatnění. Hodnota pevnosti v tahu byla $5,00 \pm 0,56$ MPa a $\epsilon_t = 61,9 \pm 6,4\%$.**
- **Všechny folie podrobené degradaci ve vodě vyloužily ze své struktury glycerol.** Vizuální kontrola vzorků po týdenním sušení vypověděla, že všechny vzorky ztuhly a při doteku se drolily. Tato ztráta elasticity byla způsobena právě vyplavením glycerolu.
- **S cílem zabránit vnikání vody do struktury kompozitu, byl povrch vzorků kompozitu s plnivem GEM potřen fermeží. Ukázalo se, že fermež splnila úkol hydrofobizační látky.** Kompozit oproti původní hmotnosti za sucha nasákl pouze o 8,1% a jen 1,9% plastifikátoru opustilo kompozit. Přičemž kompozit po hodinové degradaci ve vodě ztratil přibližně dvě třetiny své pevnosti.
- **XRD analýza ukázala, že k samotné delaminaci u kompozitu s plnivem GEM nedošlo, pouze se zvětšila mezivrstevní vzdálenost.**

Jako nejvhodnější plnivo pro přípravu kompozitu z hlediska pevnosti v tahu se ukázalo plnivo s názvem Sabenil. Bylo zjištěno, že značného zpevňujícího účinku dosáhlo i plnivo GEM. Mohlo by být tedy také použito jako plnivo v biopolymerním kompozitu. Předpokládané využití těchto kompozitů je v obalovém průmyslu. Proto by se měl výzkum dále zaměřit na potlačení hydrofilního charakteru kompozitu.

11 Seznam použité literatury

- [1] Produkce, využití a odstranění odpadu v roce 2009. In: *Český statistický úřad*. [online]. 20. 8. 2012. [cit. 4. 11. 2013]. Dostupné z: https://http://www.czso.cz/csu/tz.nsf/i/produkce_vyuziti_a_odstraneni_odpadu_v_roce_2009
- [2] GOWARIKER, V. R, N. V. VISWANATHAN a Jayadev SREEDHAR. *Polymer science* [online]. 1.vyd. New Delhi: New Age International, 2005. [cit. 15. 11. 2013]. ISBN 0-85226-307-4. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=mVCzE_AfIUIC&dq=inauthor:%22Vasant+R.+Gowariker%22&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [3] *Koroze plastů* [online]. Praha: Ústav materiálového inženýrství, Fakulta strojní [cit. 16. 10. 2012]. Dostupné z: http://www.umi.fs.cvut.cz/files/kkm_koroze_plastu.pdf
- [4] HONZÍK, Roman: Plasty se zkrácenou životností a způsob jejich degradace. *Biom.cz* [online]. 18. 8. 2004, [cit. 5. 11. 2013]. ISSN: 1801-2655. Dostupné z: <http://biom.cz/cz/odborne-clanky/plasty-se-zkracenou-zivotnosti-a-zpusoby-jejich-degradace>
- [5] SHAFIUR, Rahman, Jasim AHMED a M. RAHMAN. *Handbook of food design* [online]. 1.vyd. Chichester: Blackwell Publishing, 2012. [cit. 18. 11. 2013]. ISBN-10 1-4443-3011-X. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=3AlxQK6KoOUC&dq=Handbook+of+food+proces+desing&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [6] GORDON, L. Robertson. *Food packaging: principles and practice* [online]. 3.vyd. Boca Raton: CRC Press, 2012. [cit. 15. 11. 2013]. ISBN 978-1-4398-6241-4. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=y27tL_7ZJFUC&dq=Food+Packing:principles+and+practise,+third+edition,+Gordon+L.+Robertson&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [7] UV záření. In: *Státní zdravotní ústav*. [online]. 5. 3. 2008. [cit. 20. 11. 2013]. Dostupné z: <http://www.szu.cz/tema/zivotni-prostredi/koupani-ve-volne-prirode/uv-zareni?highlightWords=z%C3%A1%C5%99en%C3%AD>
- [8] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 1.vyd. Praha: VŠCHT, 1995. ISBN 80-7080-241-3.
- [9] PARK, Haesun, Kinam PARK a Waleed S. W. SHALABY. *Biodegradable hydrogels for drug delivery*. [online]. Lancaster [Pensylvánie]: CRC Press, 1993. [cit. 2. 12. 2013]. ISBN 1-56676-004-6. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=l_OGMwaGkgQC&dq=inauthor:%22Haesun+Park%22&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [10] SMITH, Ray. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 0-8493-3466-7.
- [11] SCHINDLER, Jiří. *Mikrobiologie pro studenty zdravotnických oborů*. [online]. 1.vyd. Praha: Grada Publishing a.s., 2010. [cit. 5. 12. 2013]. ISBN 978-80-247-3170-4. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=jcjk-BXL82oC&dq=Mikrobiologie+pro+studenty+zdravotnick%C3%BDch+obor%C5%AF&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [12] KOPÁČEK, Petr. Nehoda tankeru s ropou. In: *Usar* [online]. Praha: 26. 10. 2006 [cit. 5. 12. 2013]. Dostupné z: <http://www.usar.cz/webmagazine/subcategories.asp?idk=319>

- [13] Bio-Plastic (S) Pte Ltd. *Oxo-biodegradable plastic products life cycle*. [online]. Dostupné z: <http://bioplastics.com.sg/why-bioplactic/>
- [14] NIAOUNAKIS, Michael. *Biopolymers: reuse, recycling, and disposal*. [online]. 1. Vyd. Amsterdam: Oxford: Elsevier, 2013 [cit. 2. 2. 2014]. ISBN 978-1-45573145-9. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=9WrWBHqTnoEC&dq=Biopolymers:+Reuse,recycling+and+disposal&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [15] Röchling Engineering Plastics KG. *Analýza biopolymeru*. [online]. Dostupné z: <http://www.roechling.com/de/artikel/gesucht-technische-anwendungen-fuer-biokunststoffe.html>
- [16] Making plastics environmentally friendly. *Oxo-biodegradable plastic technology* [online]. EPI Enviromental Products Inc, ©2014 [cit. 6. 2. 2014]. Dostupné z: <http://www.epi-global.com/en/tdpa-biodegradability-claims.php>
- [17] EPI Enviromental Products Inc.[fotografie]. *EPI-Global*. [online]. Dostupné z: <http://www.epi-global.com/img/file/plastic%20bag%20test.pdf>
- [18] MATHLOUTHI, E. *Food packaging and preservation* [online] Gaithersburg, Md: Springer, 1994 [cit. 13. 2. 2014]. ISBN 0-8342-1349-4. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=gNkTBKZrcloC&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [19] RAFAEL, A. et al. *Poly(lactic acid): synthesis, structure, properties, processing, and application* [online] Hoboken, N. J.: Wiley, ©2010 [cit. 20. 2. 2014]. ISBN 978-0-470-29366-9. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=UBUdo_mbr6AC&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [20] SUSHEEL, Kalia a Luc AVÉROUS. *Biopolymers: biomedical and environmental applications* [online] Hoboken, N. J.: Wiley, ©2011 [cit. 21. 2. 2014]. ISBN 978-0-470-63923-8. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=Pk_0QKYPUosC&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [21] VODRÁŽKA, Zdeněk, 1996. *Biochemie*. 2.vyd.Praha: Academia. ISBN 80-200-0600-1.
- [22] ŠORM, František. *Bílkoviny-základ života*. 1. Vyd. Praha: Nakladatelství československé akademie věd, 1960.
- [23] KOOLMAN, Jan a Klaus-Heinrich RÖHN. *Barevný atlas biochemie* [online] 1. Překlad 4. Vyd. Praha: Grada Publishing a.s., 2012 [cit. 21. 2. 2014]. ISBN 978-80-247-2977-0. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=mysfytSIIX8C&dq=Barevn%C3%BD+atlas+biochemie&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [24] TREGUBOV, Nikolaj et al. *Technológia škrobu a výrobkov zo škrobu*. Bratislava: Alfa, 1986.
- [25] KOPŘIVA, Bedřich. *Chemie sacharidů*. 1. Vyd. Praha: SNTL, 1964.
- [26] GROFOVÁ, Zuzana. *Nutriční podpora: praktický rádce pro sestry* [online] 1. Vyd. Praha: Grada, 2007. [cit. 22. 2. 2014]. ISBN 978-80-247-1868-2. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=7UKRMfvNWWIC&dq=Nutri%C4%8Dn%C3%AD+podpora-praktick%C3%BD+r%C3%A1dce+pro+sestry&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [27] VAN DER MAAREL, Marc J. E. C., Bart VAN DER VEER, Joost C. M UITDEHAAG, Hans LEEMHUIS a L. DIJKHUIZEN. Properties and applications of starch-converting enzymes of the α -amylase family. *Journal of Biotechnology* [online]. 2002 [cit. 25. 2. 2014].

DOI: 10.1016/S0168-1656(01)00407-2. Dostupné z:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168165601004072>

[28] AVÉROUS, Luc a Eric POLLET. *Environmental silicate Nano-biocomposites*. [online] Londýn: Springer, 2012. [cit. 27. 2. 2014]. ISBN 978-1-4471-4108-2. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=J_v7XhvaHIwC&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[29] TALWAR, G. P. A L. M. SRIVASTAVA. *Textbook of biochemistry and human biology*. [online]. 3. Vyd. Eastern economy ed. New Delhi: Prentice-Hall of India, 2003 [cit. 22. 3. 2014]. ISBN 978-812-0319-653. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=LKy0weDEFp8C&dq=TALWAR,+G.,+P.+a+L.M.+SRIVASTAVA.+Textbook+of+biochemistry+and+human+biology&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[30] SMIDSRØD, OLAV a T. Moe STØRKER. *Biopolymer chemistry*. [online]. Trondheim: Tapir Academic Press, ©2008. [cit. 27. 2. 2014]. ISBN 82-519-2384-2. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=qDWZiFcbS0EC&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[31] TAYLOR, Steve a Marjorie P. PENFIELD a Ada Marie CAMPBELL. *Experimental food science*. [online] 3. Vyd. Oxford: Elsevier Science, 2005 [cit. 27. 2. 2014]. ISBN 978-032-3140-041. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=rlpRi4urAMkC&dq=Experimental+food+science&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[32] ESKIN, N. A. Michael a Fereidoon SHAHIDI, *Biochemistry of foods*, [online] 3. Vyd. Oxford. Elsevier Science, 2012, ISBN 978-0-12-242352-9. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=c13Pq5YzPxC&dq=Biochemistry+of+foods&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[33] RUBIO Amparo Lopez a Elliot GILBERT. *Structural characterisation of resistant starch fractions from extruded maize* [online]. Dostupné z: <http://www.ansto.gov.au/ResearchHub/Bragg/CurrentResearch/ScientificHighlights/Structuralcharacterisation/index.htm>

[34] BERTOLINI, Andréa C. *Starches: characterization, properties, and applications*, [online]. Boca Raton: CRC Press, 2010 [Cit. 28. 2. 2014]. ISBN 978-1-4200-8023-0. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=iv2u5fM2as8C&dq=Starches:+characterization,+properties,+and+applications&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[35] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART, *Jilové minerály: Jejich nanostruktura a využití*. 1. Vyd. Praha: Nakladatelství Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.

[36] DLOUHÝ, Jaromír. *Příprava nových kompozitních systémů typu jíl-polymer*. Plzeň, 2009. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní.

[37] GREGOR, M. A R. ČÍČEL, *Bentonit a jeho využitie*. 1.vyd. Bratislava: Vydav. Slov. Akadémie vied, 1969.

[38] POSPÍŠIL, Zdeněk a Aleš KOLLER. *Jemná keramika: Úvod a základy technologie*. Bratislava: SNTL-Nakladatelství technické literatury, 1981.

[39] MITTAL, Vikas. *Nanocomposites with biodegradable polymers: synthesis, properties and future perspectives* [online] 1. Vyd. New York: Oxford University Press, 2011 [cit. 1. 3. 2014]. ISBN 978-0-19-958192-4. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=41iYrzghiMwC&dq=Nanocomposites+with+biodegradable+polymers:+synthesis,+properties,+and+future+perspectives&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

- [40] KUNIMINE INDUSTRIES Co., LTD. Details of the montmorillonite.[online]. Dostupné z: http://www.kunimine.co.jp/english/bent/bent_02.htm
- [41] JESENÁK, Karol. Polymérne ílové nanokompozity. In: Chemické listy [online]. Bratislava: 8. 5. 2014, Dostupné z: http://ww.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_08_657-664.pdf
- [42] JELÍNEK, Petr. Iontová výměna u montmorillonitických jílu a její důsledky. In: XII Konferencja odlewnicza TECHNICAL 2010 [online]. Brunów: 17. 5. 2010 [cit. 14. 5. 2014]. Dostupné z: http://www.technical.com.pl/files/exposition/Konferencje_XII_Konferencja_Odlewnicza_Technical_i12uu.pdf
- [43] KENNEDY, B. A. *Surface mining*. [online]. 2.vyd. Littleton, Colo: Society for mining, metalurgy, and exploration, 1990 [cit 15. 3. 2014]. ISBN 08-733-5102-9. Dostupné z: <http://books.google.cz/books?id=qJrYnpT2pYC&pg=PA14&dq=Surface+mining&hl=cs&sa=X&ei=dJ-IU834OtOS7Ab264HQBA&ved=0CCAQ6AEwAA>
- [44] PETRÁNEK, Jan. *Usazené horniny: Jejich složení, vznik a ložiska*. 1. Vyd. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd, 1963.
- [45] SVOBODA, J. *Encyklopedický slovník geologických věd*, 1. Svazek, Praha: Acadmia. 1983. A-M
- [46] WEAVER, C. E. *Clay, muds, and shales*. [online]. Amsterdam: Elsevier, 1989 [cit. 6. 3. 2014]. ISBN 0-444-87381-3. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=sayQrD0TqiYC&dq=Clay,Muds,+and+shales,+C.E.Weaver&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [47] PETRÁNEK, Jan. *Malá encyklopedie geologie*. České Budějovice: JIH, 1993. ISBN 80-900351-2-4.
- [48] MEUNIER, Alain a Bruce Velde. *Illite: origins, evolution and metamorphism*. [online]. New York: Springer, ©2004 [cit. 18. 3. 2014] ISBN 3-540-20486-5. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=kUWtIF4JPnAC&dq=Illite:+origins,+evolution,+and+metamorphism&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [49] STELLMAN, Jeanne Mager. *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations*. [online]. 4.vyd. Ženeva: International Labour Office, ©1998 [cit. 20. 3. 2014]. ISBN 92210981764. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=nDhpLa1rl44C&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [50] VANSANT, E. F. A P. Van Der VOORT a K. C., VRANCKEN. *Characterization and chemical modification of the silica surface*. [online]. Amsterdam: Elsevier, 1995 [cit. 28. 3. 2014]. ISBN 0-444-81928-2. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=QL-hZejwyG8C&dq=Characterization+and+chemical+modification+of+the+silica+surface&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [51] *Crystalline silica*. [online]. Littleton, CO: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, ©1998 [cit. 1. 4. 2014]. ISBN 0-87335-166-5. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=QYFdbgROfIoC&dq=Crystalline+Silica&hl=cs&source=gbs_navlinks_s
- [52] HeidelbergCement [online]. *Příručka technologa-beton-suroviny, výroba, vlastnosti*. 2010. [cit. 16. 5. 2014]. Dostupné z:

http://www.heidelbergcement.com/NR/rdonlyres/3C0A2CE4-C25E-472C-9690-570271F4E311/0/Beton_P%C5%99%C3%ADru%C4%8Dka_technologa_vyd2010.pdf

[53] PAVLÍK, Vladimír. *ch-p6b.pdf* [online]. 22. 11. 2006. [cit. 24. 5. 2014]. Dostupné z: <http://www.kmti.szm.com/ch-p6b.pdf>

[54] SVOBODA, Josef a kolektiv. *Naučný slovník 2. Díl*. 1.vyd. Praha: Československá akademie věd. 1961. N-Ž

[55] SVOBODA, Josef a kolektiv. *Naučný slovník 1. Díl*. 1.vyd. Praha: Československá akademie věd. 1960. A-M

[56] Diatomite. *Minerals education coalition* [online]. Englewood, CO: ©2013. [cit. 23. 4. 2014]. Dostupné z: <http://www.mineralseducationcoalition.org/minerals/diatomite>

[57] JANČAR, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. Vyd. Brno: VUT, 2003. ISBN 80-214-2443-5.

Prof. RNDr. Josef Jančar, CSc,

[58] MÍŠEK, Bohumil. *Kompozity*, 1. Vyd. Brno: Technický dozorčí spolek-Sekce materiálů a svařování, 2003. ISBN 80-903386-0-7.

[59] EHRENSTEIN, Gottfried W. *Polymerní kompozitní materiály*. V ČR 1.vyd. Praha: Scientia, 2009. ISBN 978-80-86960-29-6

[60] KLAUS, Friedrich, Stoyko FAKIROV a Zhong ZHANG. *Polymer composites from nano- to-macro-scale*. [online]. New York: Springer, 2005 [cit. 28. 4. 2014]. ISBN 0-387-24176-0. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=-FHfk_7ZbfoC&dq=Polymer+composites+from+nano-+to-macro-scale&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

[61] Keramost, a.s. Bezpečnostní list. In: *Keramost* [online]. 1. 12. 2008. Aktualizace 18. 10. 2012. [cit. 10. 5. 2014]. Dostupné z: <http://www.keramost.cz/dokumenty/bl-bentonit-aktivovany-cz.pdf>

[62] MARTINEC, Lukáš. *Aplikace vybraných minerálních plniv biorozložitelných kompozitních materiálech*. Plzeň, 2013. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni. Fakulta strojní.

[63] LB Minerals, soukromé sdělení, 29. 1. 2014.

[64] LOSOS, Ludvík a Miloš GAVENDA. *Štukatéřství* [online]. 1.vyd. Praha: Grada, 2010 [cit. 27. 5. 2014]. ISBN 978-80-247-2175-0. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=lrCKZuSemdQC&dq=%C5%A1tukat%C3%A9rstv%C3%AAD&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

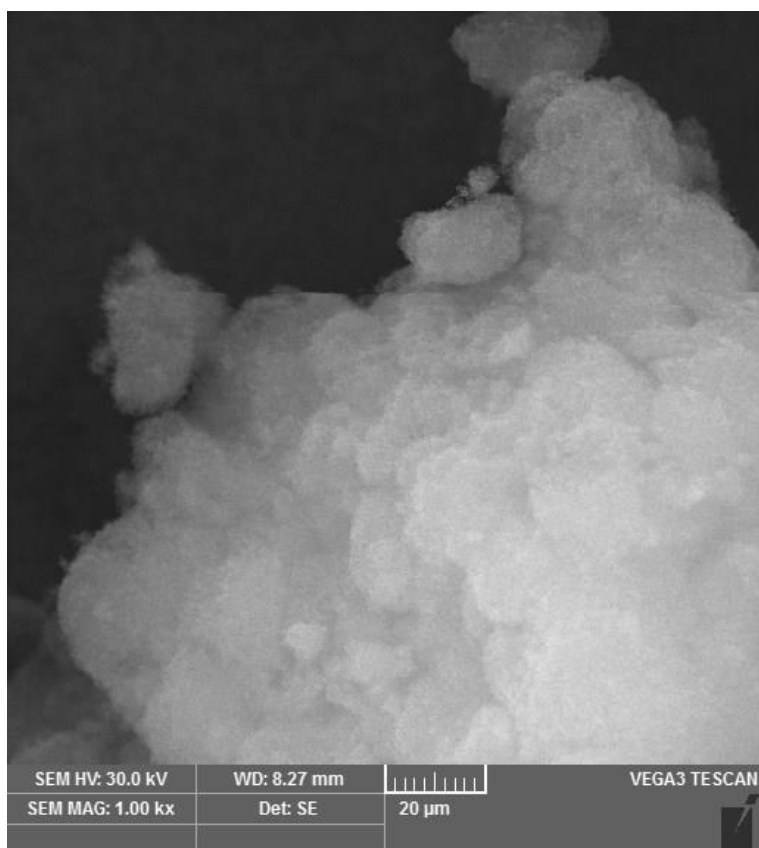
[65] SUSHEEL Kalia a M. W. SABAA. *Polysaccharides based graft copolymers*. [online]. Berlín: Springer, 2013 [cit. 2. 6. 2014]. ISBN 978-364-2365-669. Dostupné z: http://books.google.cz/books?id=cVNBAAAAQBAJ&dq=polysaccharide+based+graft+copolymers&hl=cs&source=gbs_navlinks_s

Grafická příloha

Seznam příloh:

- Příloha A:** Fotky jednotlivých plniv ze skenovacího elektronového mikroskopu
- Příloha B:** Difraktogram škrobu
- Příloha C:** Tahové diagramy jednotlivých kompozitních materiálů

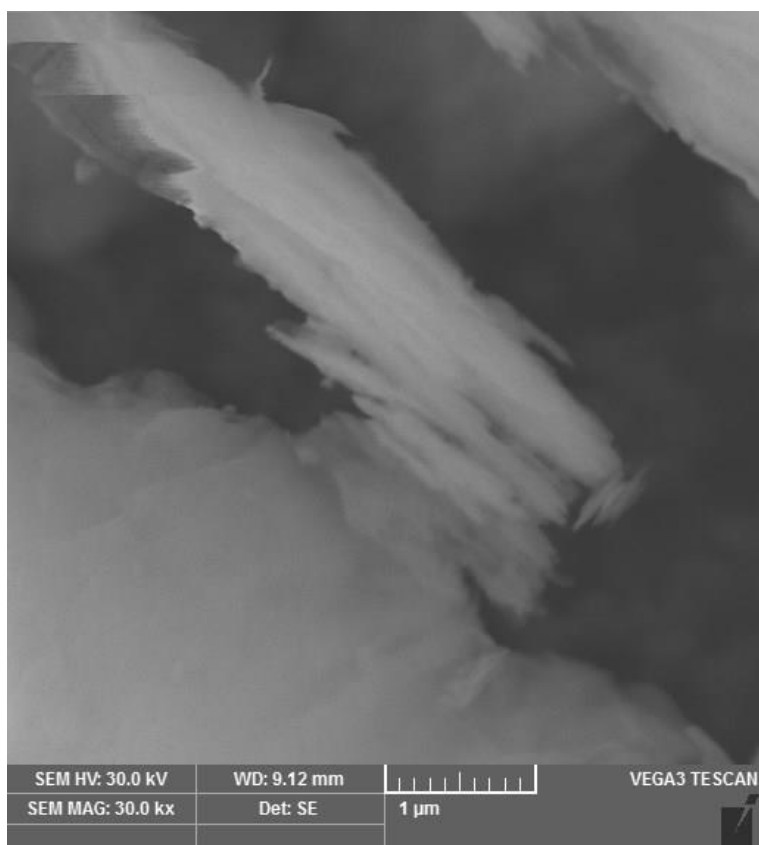
Příloha A



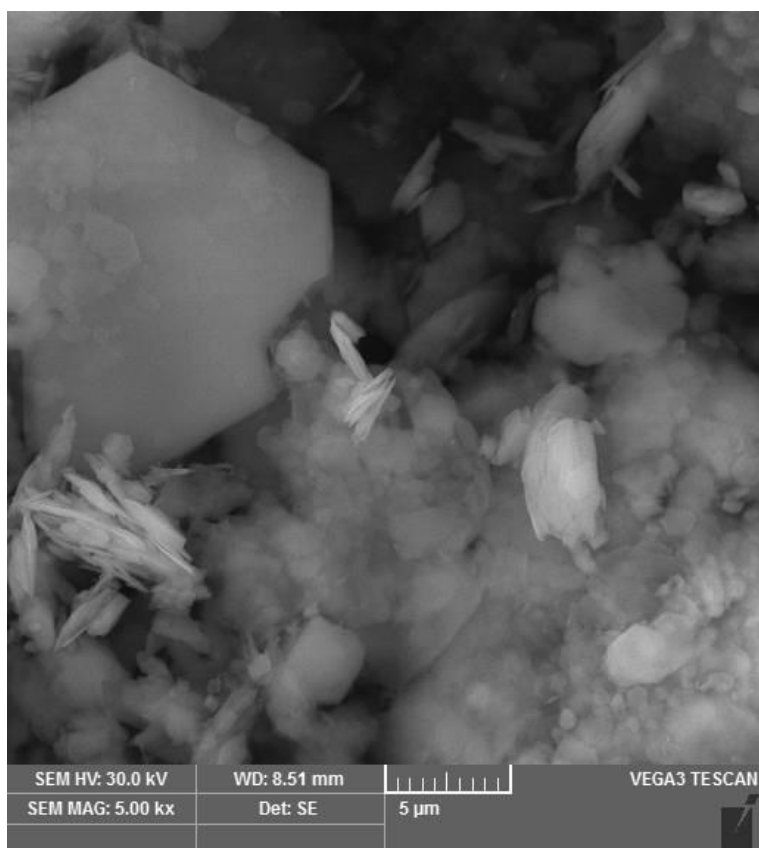
Obr. 34 SEM-křemičitý úlet



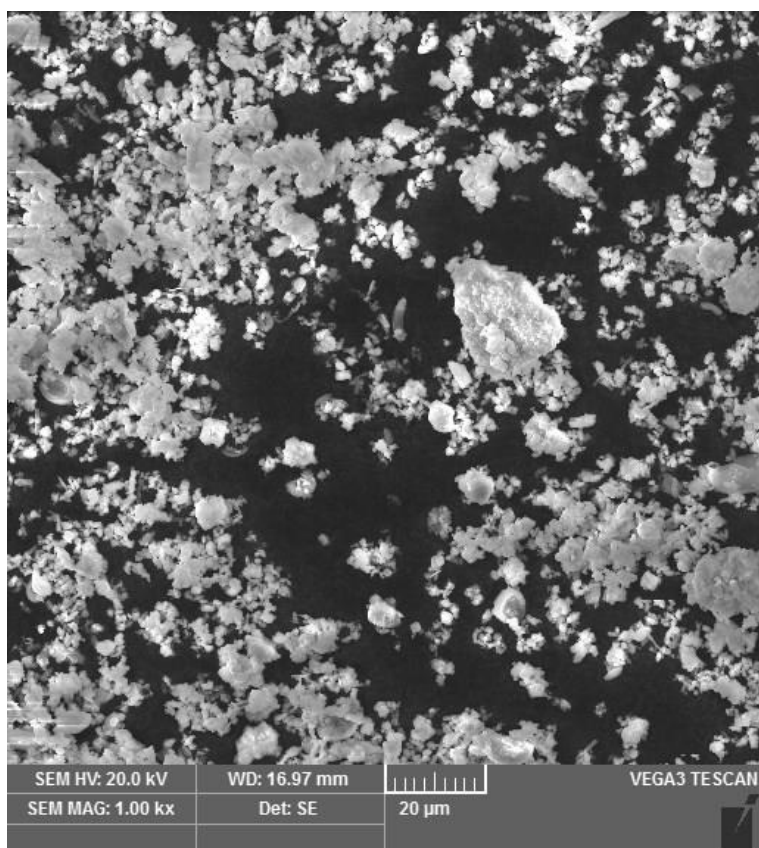
Obr. 35 SEM-křemelina



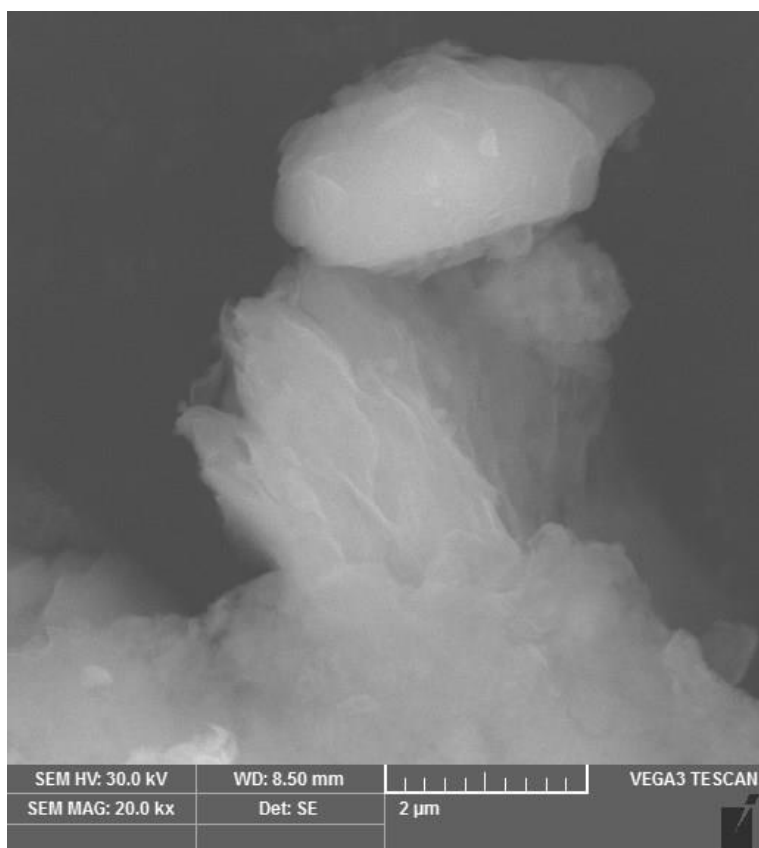
Obr. 36 SEM-GEM



Obr. 37 SEM-Kaolin DS1

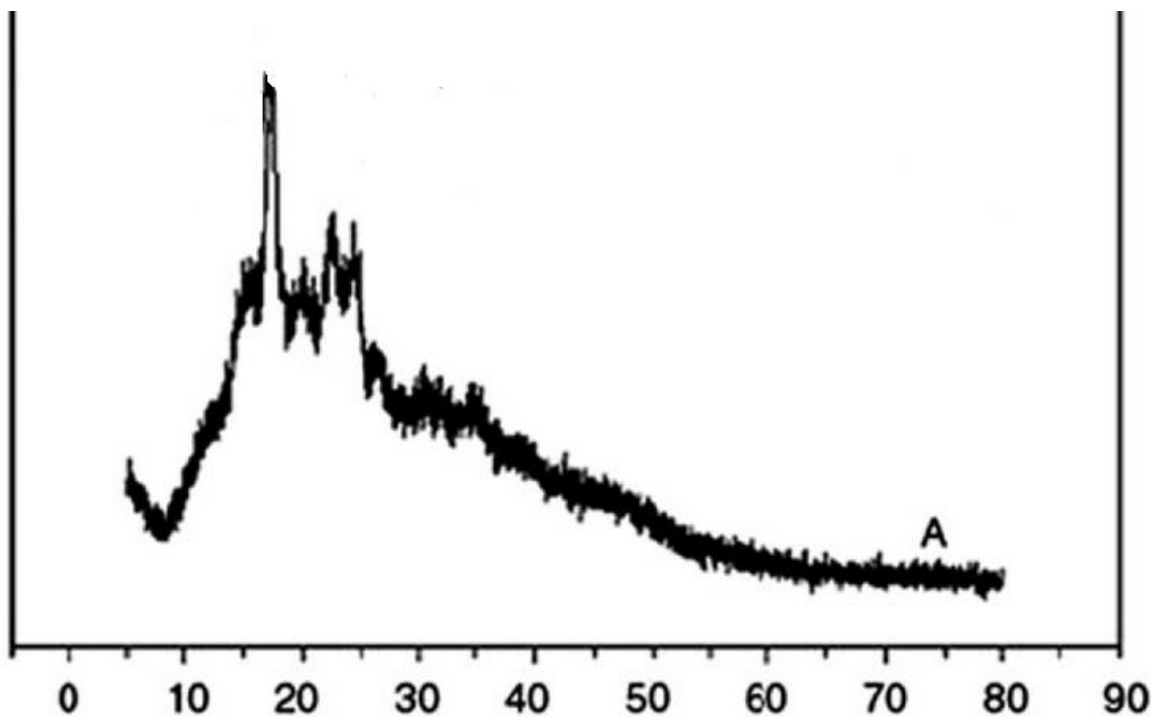


Obr. 38 SEM-Křída



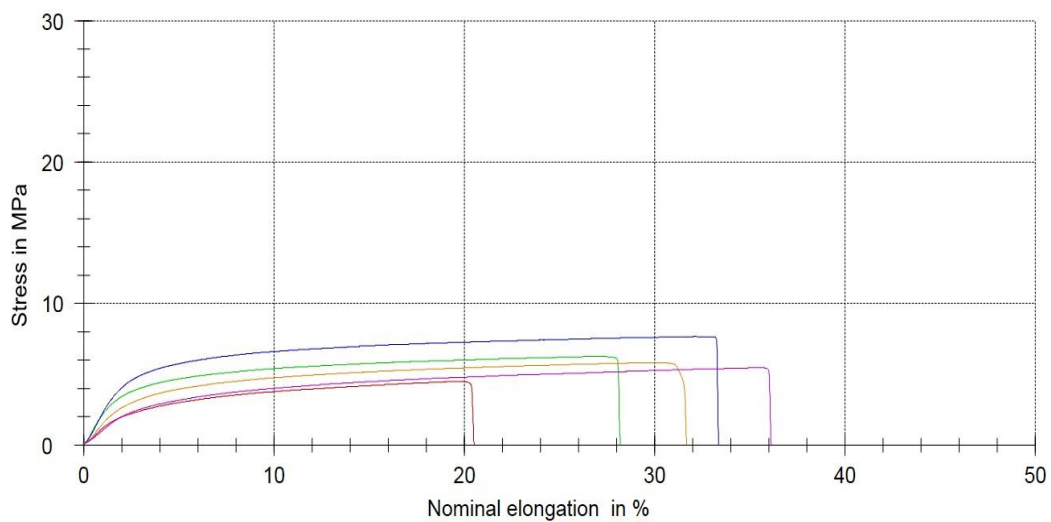
Obr. 39 SEM-Sabenil

Příloha B

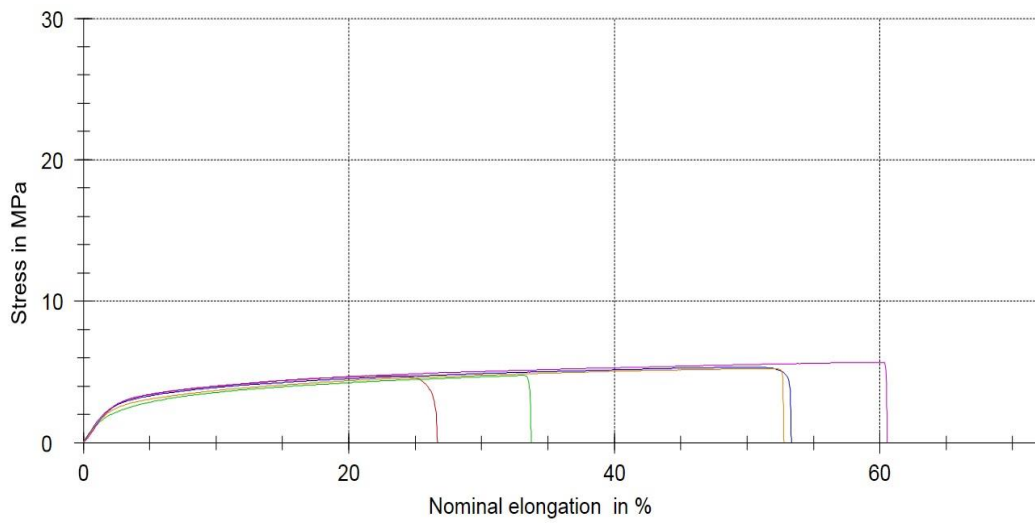


Obr. 40 Difraktogram samotného škrobu. Zdroj [65]

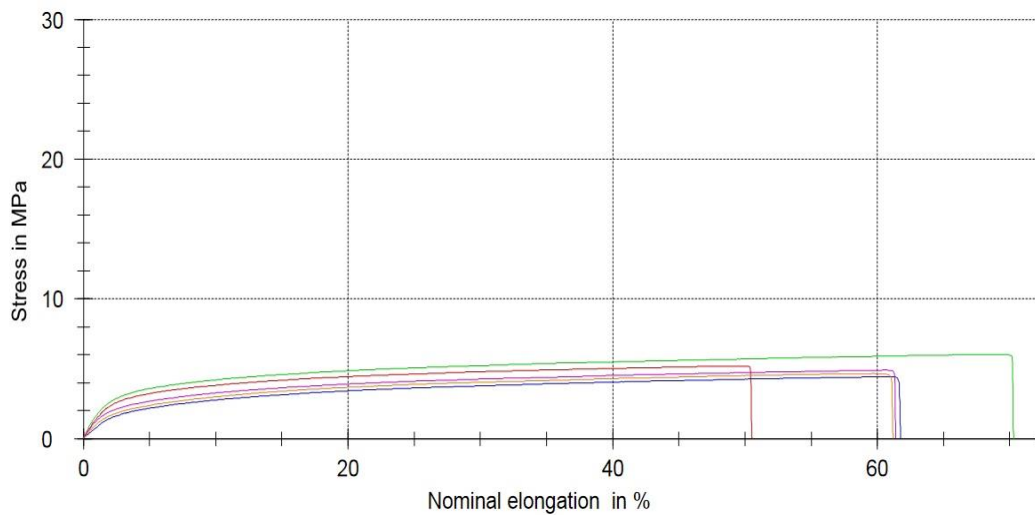
Příloha C



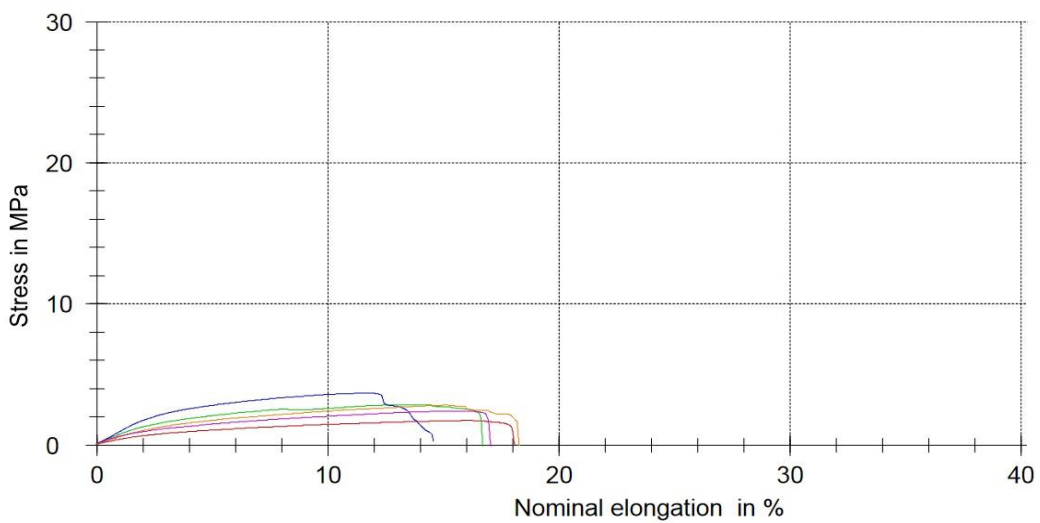
Obr. 41 Tahový diagram kompozitu s plnivem Sabenil



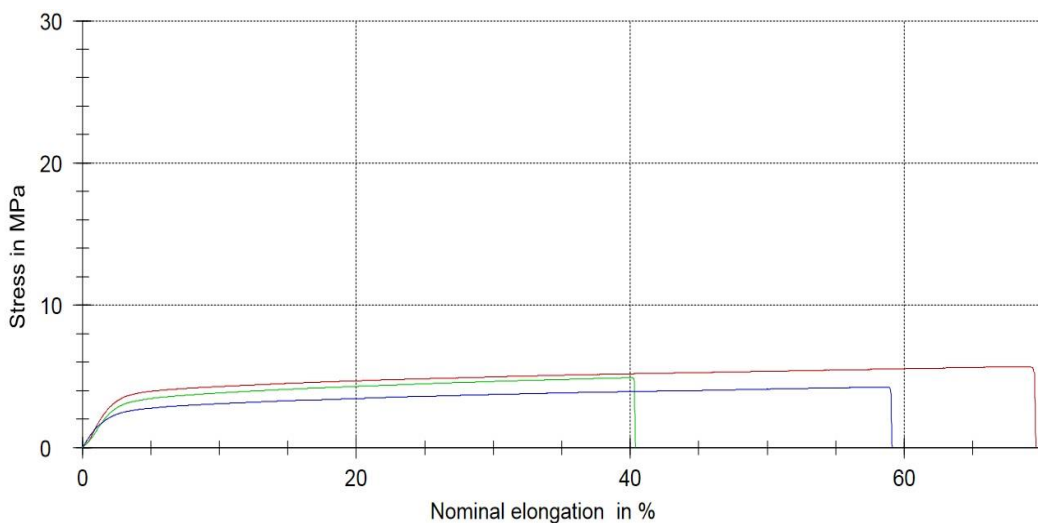
Obr. 42 Tahový diagram kompozitu s plnivem křídou



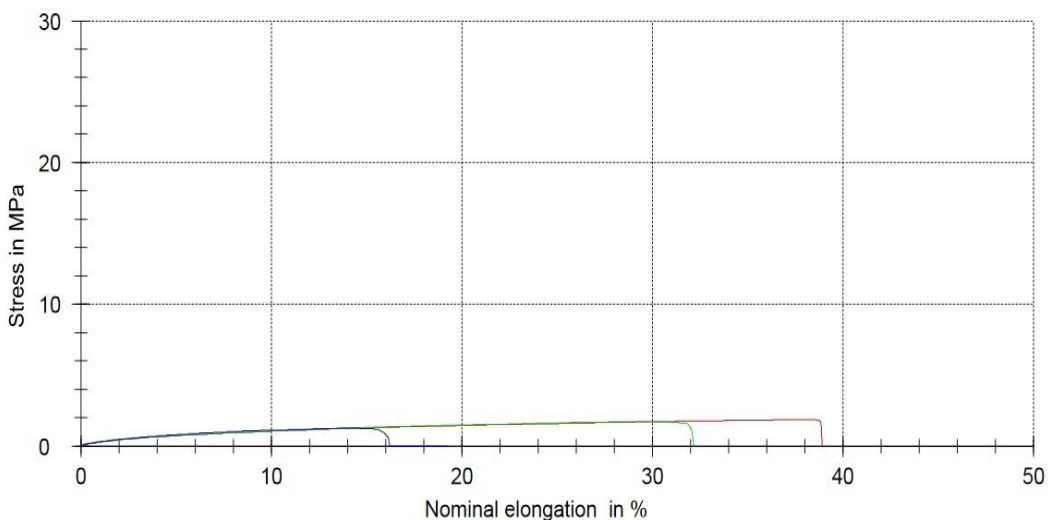
Obr. 43 Tahový diagram kompozitu s plnivem GEM



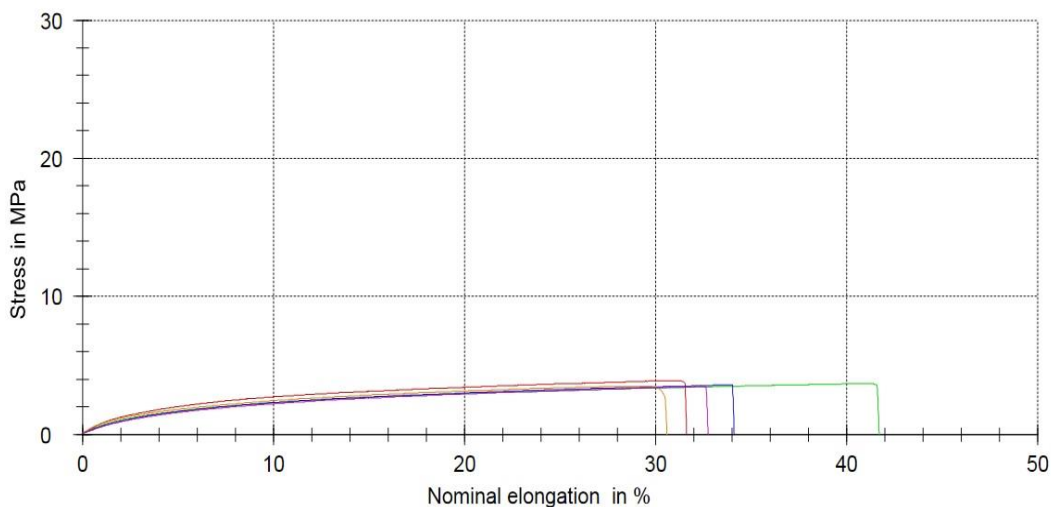
Obr. 44 Tahový diagram kompozitu s plnivem bambusových vláken



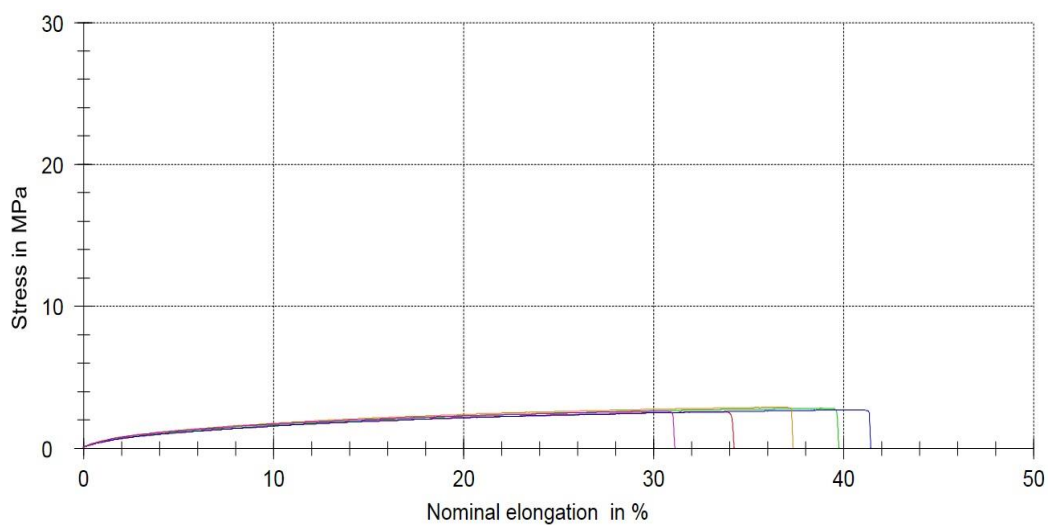
Obr. 45 Tahový diagram kompozitu s plnivem GEM+fermež



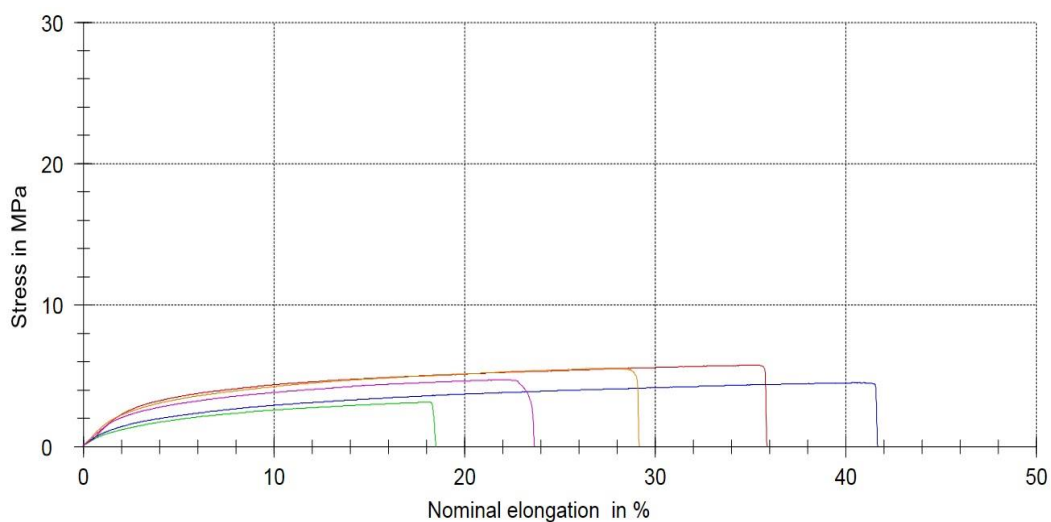
Obr. 46 Tahový diagram kompozitu s plnivem GEM+fermež+H₂O



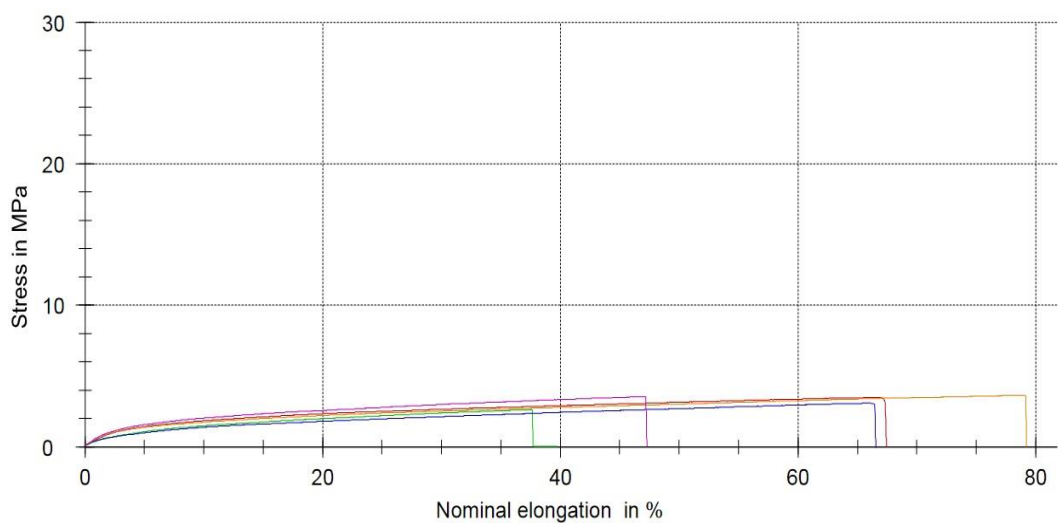
Obr. 47 Tahový diagram kompozitu s plnivem Kaolin DS1



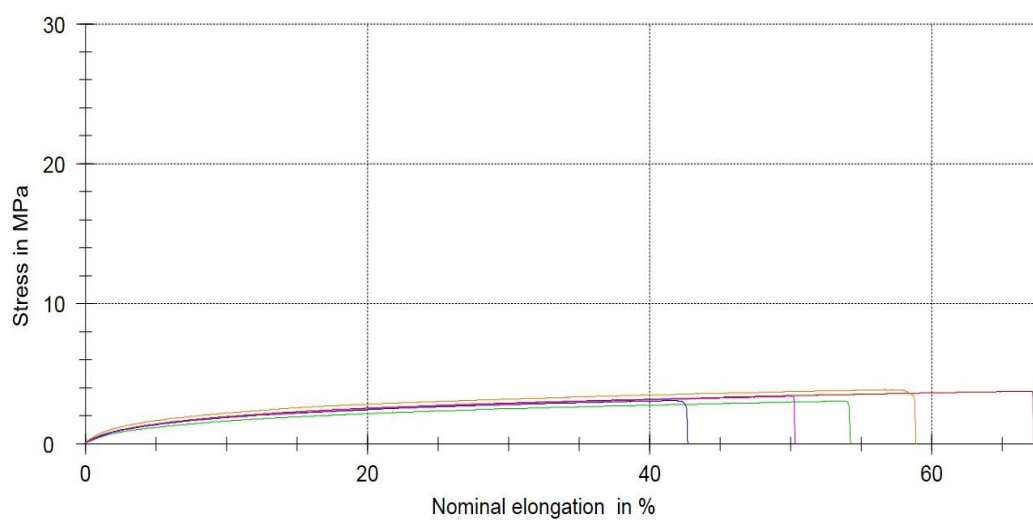
Obr. 48 Tahový diagram kompozitu s plnivem křemelinou



Obr. 49 Tahový diagram kompozitu s plnivem křemičitý úlet



Obr. 50 Tahový diagram kompozitu (tvořený pouze maticí)



Obr. 51 Tahový diagram kompozitu s plnivem nanosilikou