

**ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI**  
**FAKULTA STROJNÍ**

**Studijní program:** B 2301 Strojní inženýrství  
**Studijní zaměření:** Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Pokus o přípravu bioodbouratelných objemových materiálů na bázi  
celulózy a vybraných minerálních plniv

**Autor:** Bc. Daniel Čapek  
**Vedoucí práce:** Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.

Akademický rok 2016/2017

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta strojní

Akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel ČAPEK**  
Osobní číslo: **S15N0069P**  
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie**  
Název tématu: **Pokus o přípravu bioodbouratelných objemových materiálů na bázi celulózy a vybraných minerálních plniv**  
Zadávající katedra: **Katedra materiálu a strojírenské metalurgie**

### Zásady pro vypracování:

Osnova diplomové práce:

1. Literární a patentová rešerše - ekologické výrobky firmy VERNACARE Ltd. na bázi odpadní celulózy využitelné ve zdravotnictví. Možnosti aplikace plastických i neplastických plniv v těchto materiálech
2. Praktická část
  - a) pokus o přípravu materiálů na bázi odpadní celulózy a vybraného plastického a neplastického minerálního plniva dle pokynů vedoucího DP
  - b) zjištění základních mechanických vlastností u těchto připravených materiálů.
3. Zhodnocení výsledků, diskuse, využitelnost v praxi včetně environmentálního posouzení
4. Závěr

Rozsah grafických prací: **fotodokumentace, obrázky**

Rozsah kvalifikační práce: **50 - 70 stran**

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

Seznam odborné literatury:

**Martinec L.** *Diplomová práce ZČU v Plzni 2012.*

**Utracki L. A.** *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites Vol. 1 a 2. Rapra Technology Ltd., 2004, United Kingdom. ISBN: 1-85957-485-8, 1-85957-486-6.*

**A. K. Mohanty et al.,** *Natural Fibers, Biopolymers, and Biocomposites Ed. CRC Press 2005. ISBN: 978-0-8493-1741-5.*

**Weiss Z., Kužvart M.** *Jílové minerály, jejich nanostruktura a využití Karolinum Praha 2005. ISBN: 80-246-0868-5.*

**R. Smith,** *Biodegradable polymers for industrial applications Ed. Woodhead Publishing Ltd. 2005.*

**Park H. - M. et al.** *Journal of Materials Science 38 (2003), 909 - 915.*

Vedoucí diplomové práce: **Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.**


Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Konzultant diplomové práce: **Doc. Ing. Petr Duchek, CSc.**


Katedra materiálu a strojírenské metalurgie

Datum zadání diplomové práce: **19. září 2016**

Termín odevzdání diplomové práce: **2. června 2017**

  
Doc. Ing. Milan Edl, Ph.D.  
děkan



  
Prof. Dr. Ing. Antonín Kříž  
vedoucí katedry

V Plzni dne 19. září 2016

## **Prohlášení o autorství**

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

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

V Plzni dne: .....

.....

Podpis autora

Tímto děkuji Doc. Ing. Petru Duchkovi, CSc. za vedení mé diplomové práce, za jeho ochotu, čas, trpělivost a cenné rady, které mi poskytl během zpracování zadaného tématu.

Dále děkuji všem, kteří poskytli svůj čas a dovednosti při vypracování mé diplomové práce, jmenovitě panu RNDr. Radku Fajgarovi, CSc., paní Doc. Ing. Ludmile Kučerové Ph.D., panu Ing. Petru Benešovi Ph.D. a panu RNDr. Petru Frančemu.

# ANOTAČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

<b>AUTOR</b>	<b>Příjmení</b> Čapek	<b>Jméno</b> Daniel		
<b>STUDIJNÍ OBOR</b>	B2301 „Materiálové inženýrství a strojírenská metalurgie“			
<b>VEDOUcí PRÁCE</b>	<b>Příjmení</b> Doc. Ing. Duchek, CSc.	<b>Jméno</b> Petr		
<b>PRACOVIŠTĚ</b>	ZČU - FST - KMM			
<b>DRUH PRÁCE</b>	<b>DIPLOMOVÁ</b>	<del><b>BAKALÁŘSKÁ</b></del>	<b>Nehodící se škrtněte</b>	
<b>NÁZEV PRÁCE</b>	Pokus o přípravu bioodbouratelných objemových materiálů na bázi celulosy a vybraných minerálních plniv			

<b>FAKULTA</b>	strojní	<b>KATEDRA</b>	KMM	<b>ROK ODEVZD.</b>	2017
----------------	---------	----------------	-----	--------------------	------

## POČET STRAN

<b>CELKEM</b>	78	<b>TEXTOVÁ ČÁST</b>	70	<b>GRAFICKÁ ČÁST</b>	8
---------------	----	---------------------	----	----------------------	---

<b>STRUČNÝ POPIS ZAMĚŘENÍ, TÉMA, CÍL POZNATKY A PŘÍNOSY</b>	Diplomová práce se zabývá přípravou biodegradabilního materiálu na bázi celulosy a termoplastického škrobu. Příprava materiálu vychází z teoretických podkladů o výrobě a složení výrobků z nasávané kartonáže. Práce dále uvádí, jak dosáhnout u připraveného materiálu hydrofobních vlastností a jak zvýšit jeho pevnost.
<b>KLÍČOVÁ SLOVA</b>	Celulosa, termoplastický škrob, včelí vosk, hydrofobní vlastnosti, nasávaná kartonáž, vakuové odsávání, mez pevnosti v tahu

## SUMMARY OF DIPLOMA SHEET

<b>AUTHOR</b>	Surname Čapek	Name Daniel	
<b>FIELD OF STUDY</b>	B2301 „Materials Engineering and Engineering metallurgy“		
<b>SUPERVISOR</b>	Surname Doc. Ing. Duchek, CSc.	Name Petr	
<b>INSTITUTION</b>	ZČU - FST - KMM		
<b>TYPE OF WORK</b>	<b>DIPLOMA</b>	<b>BACHELOR</b>	Delete when not applicable
<b>TITLE OF THE WORK</b>	An attempt to prepare biodegradable volumetric material based on cellulose and selected mineral fillers		

<b>FACULTY</b>	Mechanical Engineering	<b>DEPARTMENT</b>	KMM	<b>SUBMITTED IN</b>	2017
----------------	------------------------	-------------------	-----	---------------------	------

### NUMBER OF PAGES

<b>TOTALLY</b>	78	<b>TEXT PART</b>	70	<b>GRAPHICAL PART</b>	8
----------------	----	------------------	----	-----------------------	---

<b>BRIEF DESCRIPTION TOPIC, GOAL, RESULTS AND CONTRIBUTIONS</b>	The diploma thesis deals with the preparation of biodegradable material based on cellulose and thermoplastic starch. Background of thesis is based on knowledge about paper pulp manufacturing process and composition. There is a way how to get hydrofobic properties and higher tensile strength at the material described in the thesis as well.
<b>KEY WORDS</b>	Cellulose, thermoplastic starch, beeswax, hydrofobic properties, paper pulp, vacuum drainage, tensile strength

**Obsah**

1	Úvod .....	11
2	Uhlíková stopa lidské činnosti .....	11
3	Výzkum v oblasti alternativních materiálů .....	13
4	Biodobouratelnost .....	14
5	Nasávaná kartonáž.....	15
5.1	Historie nasávané kartonáže .....	15
5.2	Základní suroviny na výrobu nasávané kartonáže.....	16
5.2.1	Sběrový papír .....	16
5.2.2	Plniva.....	17
5.2.3	Retenční a odvodňovací prostředky .....	17
5.2.4	Klížidla .....	17
5.2.5	Barvy, pigmenty .....	17
5.2.6	Biocidy .....	18
5.2.7	Odpěňovače .....	18
5.2.8	Látky zvyšující pevnost.....	18
6	Technologie výroby nasávané kartonáže .....	18
6.1	Příprava vláknité suspenze .....	18
6.2	Odsávání vláknité suspenze.....	21
6.3	Sušení a dokončovací operace .....	21
7	Složení suspenzí některých výrobců nasávané kartonáže .....	22
7.1	Vernacare paper pulp composition .....	22
7.1.1	Výrobky Vernacare .....	23
7.2	Konkurenční výrobci .....	24
7.3	Poznatky pro návrh vlastní kompozice.....	25
8	Látky zvolené pro přípravu materiálu .....	25
8.1	Celulosa .....	25
8.2	Rostlinný škrob.....	26
8.3	Glycerin .....	27
8.4	Fermež .....	27
8.5	Minerální plniva .....	27
8.5.1	Jílová minerální plniva .....	28
8.5.2	Kaolinit.....	29
8.5.3	Mastek .....	30



8.5.4	Montmorillonit .....	30
8.6	Přírodní vosk.....	31
8.7	Celofán.....	32
9	Rešerše v oblasti materiálů z TPS a celulosy .....	32
10	Cíle praktické části .....	36
11	Použité pomůcky .....	36
12	Výrobní proces .....	36
13	Tvorba základní kompozice .....	39
13.1	Složení základní kompozice .....	39
13.2	Mez pevnosti v tahu .....	40
13.3	Vliv termoplastického škrobu .....	41
13.4	Použití minerálního plniva .....	42
13.5	Stárnutí materiálu.....	42
14	Dosažení hydrofobních vlastností .....	43
14.1	Použité látky.....	44
14.2	Hydrofobní efekt.....	45
14.3	Aplikace hydrofobizační látky .....	45
14.4	Mez pevnosti v tahu za mokra .....	46
14.5	Nasákavost .....	47
14.6	Napuštění včelím voskem .....	49
14.7	Měření kontaktního úhlu smáčení.....	52
15	Tvorba vícesložkových kompozitů .....	53
16	Biodegradabilita .....	57
17	Mikroskopie .....	59
17.1	Popis snímků.....	60
18	Poznatky z výrobního procesu .....	60
18.1	Sušení pod tlakem .....	61
19	Ekonomické zhodnocení .....	61
20	Shrnutí .....	62
21	Závěr.....	63
22	Použité zdroje .....	64

## Seznam použitých zkratk a symbolů

PET	polyethylentereftalát
BM	base material (základní materiál)
TPS	termoplastický škrob
PLA	polylactid acid (kyselina polymléčná)
RTI	regionální technologický institut
$R_m$ [MPa]	mez pevnost v tahu
$R_{m(w)}$ [MPa]	mez pevnosti v tahu za mokra
$m_E$ [GPa]	modul pružnosti v tahu
$R_{p0,2}$ [MPa]	smluvní mez kluzu
$R_B$ [MPa]	napětí při lomu
$A_{gt}$ [%]	prodloužení při maximálním napětí
$A_t$ [%]	prodloužení při lomu
$\sigma$ [1]	směrodatná odchylka
$m_d$ [kg]	hmotnost za sucha (rovnovážná hmotnost)
$m_w$ [kg]	hmotnost za mokra
$m_c$ [kg]	konstantní hmotnost
$m_1$ [kg]	počáteční hmotnost
$m_2$ [kg]	koncová hmotnost
$\Delta_m$ [kg]	rozdíl koncové a počáteční hmotnosti

# *A. Teoretická část*

## **1 Úvod**

Cílem práce je připravit bioodbouratelný materiál na bázi odpadní celulosy s využitím vhodných minerálních plniv. Obdobou takového materiálu je dnes již známá nasávaná kartonáž, jejíž některé složky nejsou v souladu s myšlenkou bioodbouratelnosti. Základní složkou pro nasávanou kartonáž je odpadní celuloza, tedy většina papírového odpadu. Mezi přední výrobce artiklů z nasávané kartonáže patří celosvětově společnost Vernacare, která vyrábí jednoúčelové pomůcky do zdravotnických zařízení a společnost Huhtamaki, jednička v obalovém průmyslu, kde její výrobky nahrazují plastové obaly.

Bioodbouratelné materiály nacházejí své místo v řešení otázky klimatických změn, která se čím dál více dostává do popředí celosvětově diskutovaných témat. Proto je tato problematika zařazena na začátek rešeršní části diplomové práce. Bioodbouratelnost, technologie přípravy a zpracování vstupních surovin na výrobu bioodbouratelného materiálu jsou v první části rešerše, spolu s patentovou rešerší týkající se přípravy výrobků z nasávané kartonáže. V druhé části rešerše jsou pak detailněji rozebrány látky, které budou použity při přípravě nového materiálu, například minerální plniva.

## **2 Uhlíková stopa lidské činnosti**

Uhlík, který lze považovat za základní stavební kámen veškerého života na Zemi, se pomalu díky neuvážené lidské činnosti stává jeho největším nepřítelem. Zatímco od průmyslové revoluce se lidstvo zabývalo především těžbou a výrobou artiklů produkujících při své výrobě škodlivé uhlíkové zplodiny, zdá se, že přichází doba nastavení uhlíkové rovnováhy, tedy doba, kdy se lidstvo bude snažit omezit produkci uhlíkových zplodin.

25. 10. 2016 „Rekordní koncentrace oxidu uhličitého v atmosféře ve výši 400 ppm, kterou vědci naměřili v loňském roce, byla letos již několikrát překročena. S následky takovéto koncentrace se lidstvo bude vypořádávat několik generací.“

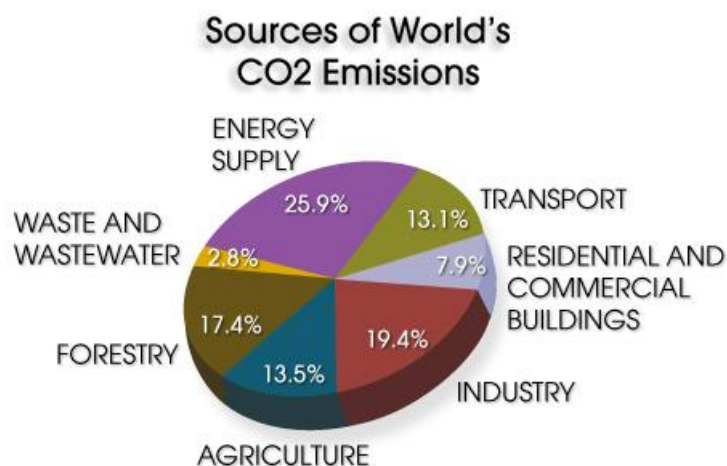
4. 11. 2016 vstupuje v platnost Pařížská mezinárodní klimatická dohoda, poté co ji ratifikovalo 55 smluvních stran Rámcové úmluvy OSN, jejichž souhrnný podíl na globálních emisích skleníkových plynů dosahoval 55 procent. Dohodu ratifikovaly vedle řady asijských a afrických států např. Indie, Čína, Kanada, USA a Brazílie. K nim se přidala rovněž Evropská unie a jedenáct jejích členských států – Dánsko, Francie, Maďarsko, Malta, Německo, Polsko, Portugalsko, Rakousko, Řecko, Švédsko a Slovensko. Tato dohoda upravuje další postupy ve věci ochrany klimatu a nahrazuje svého předchůdce, Kjótský protokol z roku 1997. Hlavním cílem dohody je snížit emise skleníkových plynů a udržet nárůst průměrné globální teploty pod 2 °C oproti hodnotám před průmyslovou revolucí.

„Česká republika se společně s EU a jejími členskými státy zavázala snížit emise skleníkových plynů o 40 % do roku 2030 v porovnání s rokem 1990.“

14. 11. 2016 „světová meteorologická organizace WMO oznámila, že rok 2016 se s největší pravděpodobností stane nejteplejším rokem od počátku měření průměrných ročních teplot, kdy průměrná teplota přesáhne hodnotu z doby před průmyslovou revolucí o 1,2 °C. Arktická oblast Ruska, Aljaška, Kanada, všechny tyto oblasti zaznamenávají odchylku od průměrných teplot dokonce o 3 – 6 °C.“

Toto byl pouze krátký výčet ze zpráv poslední doby týkajících se klimatických změn na naší planetě. Některé zdroje udávají, že hladiny oceánů od roku 1992 stouply v průměru o 7,6 cm, v některých místech planety až o 23 cm. Následky globálního oteplování ale nejsou jen o zvyšování hladin oceánů. Přináší s sebou extrémní výkyvy počasí i v mírném klimatickém pásu, záplavy, sucha, extrémní bouře. Zdánlivě lokální problémy se pak mohou stát problémy celých kontinentů, například v případě masových migračních vln do oblastí s přívětivějšími podmínkami pro život. Přední světoví klimatologové se shodují, že se lidstvo právě nachází na hranici, na které je třeba udělat správný krok a snížit a do budoucna úplně omezit produkci skleníkových plynů.

Téměř veškerá lidská činnost v dnešní době je spojena přímo nebo nepřímo s produkcí skleníkových plynů. Mezi ty kromě oxidu uhličitého patří ještě metan, vodní pára, oxid dusný, fluorované uhlovodíky, freony a další. Největším absorbentem tepla v atmosféře je vodní pára, ta ale podléhá přirozenému koloběhu vody a není hlavním emisním artiklem lidské činnosti. Největší podíl na ohřívání planety, zhruba 60 %, má na svědomí oxid uhličitý. Na jeho tvorbě se podílíme především spalováním fosilních paliv, jako jsou ropa, zemní plyn a uhlí. Ze statistik vyplývá, že hlavním producentem oxidu uhličitého je energetický průmysl, tedy výroba elektrické a tepelné energie. Ze států je v současné době největším producentem CO<sub>2</sub> Čína následovaná USA a za nimi další velké státy jako Indie, Kanada, Japonsko a Evropská unie. Na obr. 1 je znázorněn podíl jednotlivých odvětví lidské činnosti na tvorbě oxidu uhličitého.



Obr. 1 podíl jednotlivých odvětví lidské činnosti na tvorbě oxidu uhličitého [75]

Zajímavé je, že doprava není zdaleka na prvním místě, byť o emisích CO<sub>2</sub> z výfukových plynů se hovoří nejčastěji. Za zmínku stojí zajímavost, že zemědělství vyprodukuje velké množství CO<sub>2</sub>, ale zdaleka největší množství metanu, což je skleníkový plyn v dnešní době téměř neodbouratelný z atmosféry. O metanu se celkově málo mluví, nicméně jeho koncentrace v atmosféře vzrostla za posledních 40 let několikanásobně. Tento plyn absorbuje teplo v atmosféře 23 krát efektivněji než CO<sub>2</sub>. V atmosféře se díky člověku vyskytuje nejvíce kvůli chovu dobytka, který ho produkuje během trávení. Druhou největší zásobou metanu jsou hnojiva a hned za nimi jsou skládky. Málo známými antropogenními zdroji metanu jsou rýžová pole, uměle vytvořené přehrady, nebo například komposty. V souvislosti se snižováním emisí skleníkových plynů se do popředí dostává nápad zavedení uhlíkové daně. Každý výrobek, spotřební zboží, služby nebo energie, které zanechávají na planetě uhlíkovou stopu ve formě emisí skleníkových plynů, by v budoucnu mohly být zatíženy daní za

poškození planety – uhlíkovou daní. Tou je prozatím zatížena pouze těžba ropy, zemního plynu a uhlí. Na pařížské klimatické konferenci koncem roku 2015 vystoupil přední světový klimatolog James Hansen s nápadem zavedení uhlíkové daně na všechny výrobky, které jsou produkty fosilních paliv. Toto zatížení by mělo uvolnit cestu již existujícím ekologickým řešením, proti kterým v dnešní době bojují korporace, jejichž zisky jsou závislé na těžbě a spotřebě fosilních paliv. Uhlíková daň v takovéto podobě by se stala nástrojem pro vyrovnávání nerovností mezi největšími producenty CO<sub>2</sub> a zeměmi, na které dopady klimatických změn působí nejvíce. Přenášela by tak větší tíhu na regiony, které jsou za současnou situaci historicky zodpovědné.

Z pohledu bioodbouratelných materiálů je tato problematika značně složitá. Po skončení jejich životnosti mohou být odvezeny na skládku, některé lze kompostovat, přičemž se počítá s jejich rozkladem na základní chemické složky, a to vodu a oxid uhličitý a minerály. Proti nim stojí plastové obaly, které mají lepší vlastnosti a po vyhození se dostávají na skládky nebo do spaloven, jen malá část z nich je recyklována. Každé z uvedených zpracování obalových materiálů má své výhody a nevýhody. Kompostování se zdá být nejefektivnější z hlediska emisí skleníkových plynů, protože velká část CO<sub>2</sub> vzniklého při rozkladu materiálu je uchována v půdě. Navíc vzniklá složka půdy může být použita jako anorganické hnojivo. Při spalování unikají do atmosféry CO<sub>2</sub> a NO, ale na druhé straně vzniká při spalování teplo, které se dále využívá. Při kompostování tedy odpadá tepelné využití odpadových materiálů. Spalování však nezpracuje 100 % vstupních surovin a tak zbytek po spalování míří na skládku. Skládky jsou v současné době světově nejrozšířenějším druhem nakládání s odpady. Na skládkách ale dochází k rozkladu organických materiálů bez přítomnosti kyslíku, takže se uvolňuje značné množství metanu, který je značně účinnějším skleníkovým plynem než oxid uhličitý. Na druhé straně rozklad materiálu na skládkách není 100 % účinný, díky čemuž velké množství uhlíku zůstává uskladněno a vůbec se do atmosféry nedostane. Statistiky udávají, že roční příspěvek odpadového hospodářství k emisím skleníkových plynů je u rozvinutých zemí mezi 1 – 8 %.

U bioodbouratelných materiálů využívaných ve zdravotnictví pro jednorázové účely odpadají operace potřebné pro opětovné použití materiálů nejednorázových. Jedná se především o sterilizaci, která probíhá za vysokých teplot ve vodní páře. Ta je tedy závislá na fosilních palivech ve formě tepelné energie. Jednorázově použité výrobky jsou po použití hygienicky zpracované v macerátoru za použití studené vody a poté vyhozeny do kanalizace, kde vytvoří odpad vyprodukovaný v čističce a následně odvezený na skládku, nebo použitý jako hnojivo.

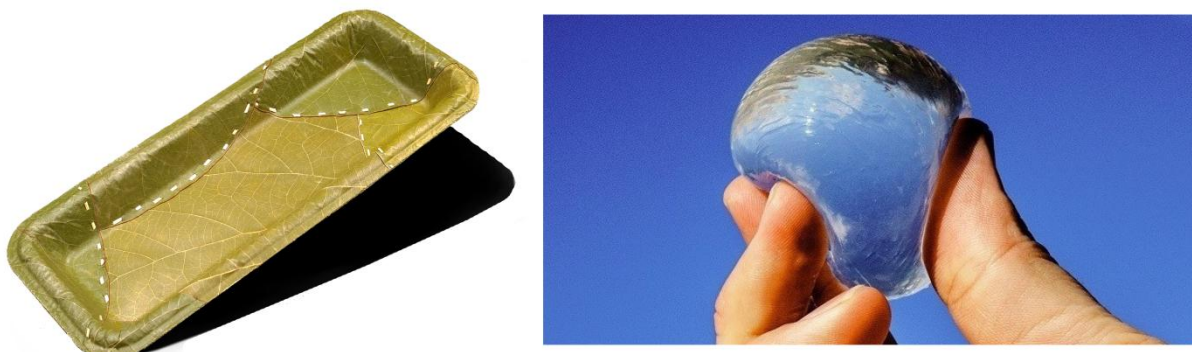
Použití bioodbouratelných materiálů tedy nelze jednoznačně označit jako přínosné v otázce emisí skleníkových plynů. Jejich použití by mělo zahrnovat kalkulaci, ve které se uváží environmentální dopad oproti použití jiných materiálů. [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11]

### 3 Výzkum v oblasti alternativních materiálů

Myšlenka snížení zatížení ekosystému planety se postupem času dostává i do oblasti vývoje nových materiálů. Snaha nahradit syntetické látky vyrobené často z uhlovodíků získaných ze zpracování ropy za látky přírodní a snadno obnovitelné se už v mnoha případech vyplatila. Některé nové materiály jsou uvedeny v této kapitole.

Alternativou k plastovým obalům na potraviny jsou tzv. Beeswraps, česky včelí obaly. Jedná se o omyvatelný, kompostovatelný materiál, vyrobený z bavlny, včelího vosku, přírodní pryskyřice a jojobového oleje. Společnost Leaf Republic vyrábí jednorázové nádoby vyrobené

ze 3 vrstev, přičemž spodní a horní vrstvu tvoří listy, mezi nimiž se nachází voděodolná vrstva na bázi papíru. Toto nádobí je podle výrobce rozložitelné do 28 dnů. PET lahve již také poznaly svého konkurenta, kterým je 100% rozložitelná láhev nebo kapsle Edible water (česky jedlá voda). Oba výrobky jsou vyrobeny z extraktu z mořských řas a jsou pro člověka stravitelné. Nádobí od Leaf Republic a Edible water znázorňuje obr. 2.



Obr. 2 jednorázové nádobí od spol. Leaf Republic a kapsle s vodou Edible water [44], [46]

Společnost BASF, přední světový výrobce chemických látek, ve svém magazínu zmiňuje možnost využití dalších obnovitelných látek pro nové materiály. Například kaučuk na výrobu pneumatik lze získat z kořenů pampelišek a první pampeliškové pneumatiky by měly brázdit silnice už v roce 2022. Velký potenciál jako náhrada plastů má lignin, který je produkován jako odpadní látka při získávání celulosových vláken pro výrobu papíru. Jeho roční produkce činí 50 milionů tun. V kombinaci s přírodními vlákny tvoří materiál označovaný jako liquid wood, který lze vstříkovat stejně jako synteticky vyrobené plasty. Přírodní vlákna, například z lnu, konopí nebo agáve, se uplatňují jako výztuž plastových materiálů. Automobilka Mercedes ve svém modelu E-Class jako první automobilka na světě použila pro výrobu střešního rámu materiál složený výhradně z přírodních vláken. Rám byl o 40 % lehčí než tradiční kovový rám. [44], [45], [46], [71]

## 4 Biodegradabilita

Ve své podstatě je skoro každý materiál biodegradabilní, jde však o to, za jak dlouhý časový úsek. Zatímco výrobky z biodegradabilních polymerů se rozkládají v řádu minut, týdnů nebo měsíců (obdobu polystyrenu vyrobeného na bázi škrobu se ve vodě rozpustí během několika minut, kompostovatelné fólie do 90-ti dnů), tak například křídový papír se kompletně rozloží za cca 12 měsíců, hliník za cca 400 let a některé materiály jako například sklo nebo PET se rozloží až za miliony let. Za biodegradabilní materiál se nicméně považuje materiál, který ve vhodném prostředí, půdách, kompostech, odpadních i přirozených vodách, podléhá aerobnímu nebo anaerobnímu rozkladu bez zásahu člověka.

Z hlediska rozkladu rozlišujeme formu aerobní a anaerobní. Při aerobním rozkladu, tedy za přítomnosti kyslíku, dochází k rozložení materiálu pomocí vhodného prostředí a organismů, které pro svoji činnost potřebují kyslík ze vzduchu. U anaerobního rozkladu místo vody a oxidu uhličitého vzniká bioplyn a tzv. digestát. Bioplyn je směsí  $\text{CH}_4$  a  $\text{CO}_2$ , digestát je organické hnojivo dále rozložitelné na separát a fugát, tedy na oddělenou pevnou a kapalnou složku.

Aby došlo k biologickému odbourání materiálu, musí u něho proběhnout biologická degradace – biodegradace. Protože připravovaný materiál bude polymerního charakteru,

následující odstavec se bude věnovat biodegradaci polymerních materiálů. Tu způsobují mikroorganismy, plísně, řasy nebo houby a vyznačuje se dvěma hlavními fázemi. První z fází se nazývá depolymerizace. Protože jsou molekuly polymerů nerozpustné ve vodě a značně veliké, pro mikroorganismy je nemožné tyto látky dostat dovnitř svých buněk, ve kterých probíhá většina biochemických procesů. Namísto toho musejí mikroorganismy ze svých buněk extrahovat extracelulární enzymy, které depolymerizují daný materiál vně buněk. Extracelulární enzymy jsou příliš velké k penetraci polymerních molekul do větší hloubky a tak proces depolymerizace probíhá pouze na povrchu materiálu. Depolymerizace probíhá do takové míry, aby vzniklé molekuly byly rozpustné ve vodě a bylo možné je transportovat do buněk, kde proběhne metabolická reakce, jejímž produktem budou oxid uhličitý, voda a biomasa, tvořena minerály látek obsažených v rozkládaném materiálu. Fáze, ve které probíhá metabolická reakce uvnitř buněk, se označuje jako mineralizace.

Proces biodegradace ovlivňují některé okolní faktory. Vnější faktory jako například UV záření nebo vysoká teplota prostředí mohou napomáhat degradaci materiálu, stejně tak jako vlhkost, teplota, pH, přítomnost kyslíku a komplexnost degradovaného materiálu.

Termín biodobouratelný je synonymem pro biodegradovatelný, který bude používán ve zbytku práce. Biodegradabilitu polymerních materiálů stanovuje v České republice norma ČSN ISO 13432. Pro vyhodnocení biodegradability se používá velké množství testovacích metod, které se dají rozdělit na dvě hlavní skupiny. Těmi jsou tzv. screening testy a testy v reálných podmínkách. [7], [8], [47], [69], [72]

## 5 Nasávaná kartonáž

Příkladem biodegradovatelného materiálu je nasávaná kartonáž, jejíž struktura, vlastnosti a výrobky jsou předlohou experimentální části diplomové práce. Nasávaná kartonáž je obalový materiál známý déle než sto let, který nachází uplatnění při balení křehkých výrobků, kde poskytuje nejen obalovou, ale také fixační funkci, dokáže pohlcovat vibrace a otřesy a zároveň je dostatečně pevný a stoprocentně recyklovatelný. V současné době se používá nejvíce na obaly v potravinářském a strojním průmyslu, na obaly spotřebitelských výrobků a v neposlední řadě se výrobky z nasávané kartonáže využívají jako jednorázové pomůcky ve zdravotnictví (výrobky firmy Vernacare).

### 5.1 Historie nasávané kartonáže

První, kdo začal sériově vyrábět výrobky z nasávané kartonáže, byl americký podnikatel Martin L. Keyes (1850 – 1914), který roku 1903 založil společnost Keyes Fibre Company, ve které vyráběl talíře a misky z dřevěného odpadu a celulosy. Keyes Fibre Company začátkem 20. století udávala trend v odvětví nasávané kartonáže, v roce 1915 začala vyrábět talíře odolávající vodě a stala se první společností, která vyráběla talíře s oddělenými oddíly na různé součásti jídel. Roku 1930 Keyes Fibre Company vyrobila jako první výrobek s hladkým povrchem. V průběhu 20. století byly postupně vynalézány další a další možnosti použití nasávané kartonáže, v roce 1931 to byly přepravní obaly na vejce, jejichž obal, jak je dnes známý, spatřil světlo světa až v 60. letech 20. století. Do Evropy se nasávaná kartonáž dostala ve 30. letech, po tom, co Severoirský podnikatel F. R. Best koupil od Keyese licenci na výrobu. Další licence pak byly prodány do Dánska, Finska, Holandska, Jižní Afriky, a dalších koutů světa. Keyesova společnost byla v roce 1980 koupena velkou nadnárodní společností Van Leer, stejně tak jako většina malých nebo národních firem. Tak vznikly na poli nasávané

kartonáže tři velké společnosti, Teneco, Hartmann a Huhtamaki, kteří se v roce 1998 podíleli na produkci nasávané kartonáže z 90 %. Společnost Huhtamaki v dnešní době vlastní Keyesovu bývalou společnost Keyes Fibres a působí také v České Republice. [9], [10]

## 5.2 Základní suroviny na výrobu nasávané kartonáže

Základní stavební jednotkou nasávané kartonáže, stejně jako u některých druhů kompozitních materiálů, jsou vlákna. Ty zajišťují materiálu dobré mechanické vlastnosti. Vlákna drží pohromadě díky přítomnosti dalších přísad, které se dají rozdělit na plnidla, klíždla, odvodňovací prostředky, biocidy a další pomocné chemické prostředky. Zatímco dnes se jako hlavní surovina používá sběrový papír, tedy odpadní celuloza, nasávaná kartonáž se dá vyrábět a dříve se vyráběla primárně z jiných surovin. Jako první se používala rozvlákněná hadrovina. Ta se namáčela do chemikálií, ve kterých se nechávala delší dobu ležet a hnit, čímž došlo k jejímu rozpadu na jednotlivá vlákna. Druhou historicky používanou surovinou byla dřevovina. Jednalo se o celulosová vlákna získávaná z odkorněných kulatin broušených na rotujících brusných kamenech. Kulatiny se před broušením pro změkčení namáčely ve studené nebo v teplé vodě, a také v chemikáliích. Rotující brusný kámen následně vytrhával jednotlivá vlákna ze změkčených kulatin. Podle druhu přípravy kulatin se rozlišovala dřevovina bílá (máčeno ve studené vodě), hnědá (máčeno v teplé vodě) a chemická. Další vstupní surovinou pro výrobu nasávané kartonáže byla buničina. Ta je dnes hlavní surovinou pro výrobu papíru a je také jednou ze složek odpadní celulosy. Buničina se vyrábí z jednoletých rostlin i dřevin a základním procesem její výroby je rozrušení ligninu, který drží pohromadě jednotlivá vlákna celulosy tvořící buněčné sítě, tzv. buněčné stěny. Výroba buničiny zahrnuje odkornění vstupních dřevin, jejich následné rozštěpkování a vaření štěpky, při kterém vlivem přidaných chemikálií dochází k rozkladu ligninu. Štěpka může být vařena v kyselém – sulfitovém nebo zásaditém - sulfátovém prostředí. Vyrobena buničina se následně pere od použitých chemikálií a získaná vlákna se upravují v mlýnech na potřebnou délku.

Všechny uvedené druhy vláken se používají na výrobu nasávané kartonáže i dnes, nicméně převážně jen na speciální druhy výrobků.

### 5.2.1 Sběrový papír

Opadní celuloza, jejíž hlavní složkou je sběrový papír, je základní složkou pro výrobu nasávané kartonáže. Někdy bývá označována také jako sekundární vlákno. Skládá se z vyhozených papírových výrobků, novin, obalů, kartonů atd. Podle životního cyklu těchto výrobků rozlišujeme sběrový papír z výroby pre – uživatelský a post – uživatelský. Recyklace sběrového papíru pro jeho znovu užití obsahuje mechanické rozvláknění za pomoci zvýšené teploty a chemikálií, protlačování na sítěch pro odstranění lepidel a adhezních složek, odinkoustování a případně také bělení.

Třídění odpadu a následná recyklace papírových výrobků má značný environmentální dopad, přesto k jeho třídění nedochází v takové míře, kterou by zasluhovalo. V USA tvoří 35 % skládkového odpadu papír. Využití odpadní celulosy při výrobě nového papíru způsobí podle United States Environmental Protection Agency o 35% menší znečištění vody a o 74 % menší znečištění atmosféry než využití celulosy získané těžbou dřeva. Zdroje rovněž udávají, že recyklací 1 tuny novinového papíru se zachrání 1 tuna dřeva, u 1 tuny papíru na psaní pak 2 tuny dřeva. Spolu s úsporou dřeva dojde ještě k úspoře zhruba 26 m<sup>3</sup> vody, 2,3 m<sup>2</sup> skládkové



půdy, 2 barelů ropy a 4000 kilowatthodin. Naproti tomu výroba z těžené celulosy spotřebovává menší množství fosilních paliv.

Odpadní celulosa využívaná pro nasávanou kartonáž se používá v rozvlákněné formě a je míchána s vodou a vhodnými níže popsány aditivami. Podrobné složení vzniklé směsi a technologie přípravy jsou podrobněji rozebrány v následujících kapitolách.

Očištěná vlákna odpadní celulosy se kromě vody míchají s vhodnými aditivami podle účelu použití vzniklého výrobku. Aditiva se podle své funkce dají rozdělit do několika skupin:

- Plniva
- Retenční a odvodňovací prostředky
- Klíždla
- Barvy, pigmenty
- Biocidy
- Odpěňovače
- Látky zvyšující pevnost

### 5.2.2 Plniva

Plniva se používají ve výrobcích z nasávané kartonáže z důvodu zlepšení určitých vlastností, zejména optických. Těmi mohou být například hladkost povrchu, vyšší bělost nebo rozměrová stálost. Velikost částic plniv je mnohonásobně menší než u celulosových vláken a tak plniva zaplňují mezery mezi vlákny. Plniva se dělí na plastická a neplastická, plastická plniva získávají plasticitu při kontaktu s vodou. Plniva se do směsi na výrobu nasávané kartonáže přidávají nejčastěji v rozvlákňovačích, v suchém stavu nebo rozmíchaná s vodou. Nejčastěji používanými plnivami jsou kaolin a uhličitán vápenatý.

### 5.2.3 Retenční a odvodňovací prostředky

Retenční a odvodňovací prostředky napomáhají vláknům a malým částicím udržet se ve směsi během jejího odvodňování, které zároveň urychlují. Někdy mohou také urychlovat sušení. Do směsi se tato aditiva přidávají většinou ředěná s vodou, aby se rychleji navázala na vlákna. Nejčastějšími zástupci jsou síran hlinitý, chemicky modifikované škroby, polyakrylamidy nebo polyetyleniminy.

### 5.2.4 Klíždla

Klíždla jsou látky zajišťující výrobkům z nasávané kartonáže dočasnou odolnost proti vlhkosti a působení vodných roztoků. Klíždla se dělí na ASA a AKD klíždla, parafinická, pryskyřičná a další. Důležitou charakteristikou klíždla po přidání do směsi je jejich iontový charakter. Kationická klíždla se lehce naváží na vlákna, která mívají v suspenzi záporný náboj a zlepšují odvodnění výrobků. Mezi zástupce této skupiny patří například Besoplat. Klíždla anionická se na vlákna samovolně nenaváží a proto se společně s nimi přidává do směsi retenční aditivum, například síran hlinitý. Zástupci této skupiny klíždla jsou Sexotal a Sacocell.

### 5.2.5 Barvy, pigmenty

Pro barvení vláknitých surovin se používá mnoho druhů barviv, dají se rozdělit na barviva ve vodě rozpustná a nerozpustná. Na barvení recyklovaného sběrového papíru se často používají kationická barviva typu Bazasol od společnosti BASF. Výhodou těchto barviv je jejich

vysoká vydatnost a také dobré navázání na vlákna vlivem jejich kladného iontového charakteru. Nevýhodou těchto barev je jejich fotodegradace, na denním světle po určité době blednou. Nejlepší dobou pro aplikaci barvy je rozvláknování, kdy barvy mají dostatečnou dobu na navázání na vlákna. Předávkování směsi barvou způsobuje tzv. krvácení výrobku, tedy uvolňování barvy při kontaktu s kůží. V takovém případě se do směsi musí přidat speciální aditiva na zadržení barviv.

### 5.2.6 Biocidy

Protože i čistá voda obsahuje v 1 ml přibližně 10 000 – 100 000 mikroorganismů a suspenze nasávané kartonáže obsahuje skoro 100 % vody, podléhají výrobky z nasávané kartonáže poměrně rychlé biodegradaci ve formě růstu plísní a hub. Biocidy jsou látky snižující koncentraci mikroorganismů ve vodě. Jsou nerozpustné ve vodě a prakticky se neváží na celulosová vlákna. Pokud jsou biocidy kationické, naváží se na vlákna a v tom případě mají konzervační účinky. Z hlediska účinku se biocidy dělí na širokopásmové a selektivní. Největší význam mají biocidy u výrobků, které přichází do styku s potravinami. V případě úniku velkého množství biocidů do odpadních vod hrozí vyhubení některých druhů mikroorganismů v dané oblasti. Jejich užívání je kontrolováno ministerstvem zdravotnictví ČR. Mezi zástupce patří například biocid Protectol GDA nebo Busan 1072, oba širokopásmové biocidy proti plísním.

### 5.2.7 Odpěňovače

Odpěňovače jsou aktivní látky, které snižují povrchové napětí vody, čímž z hladiny vytlačují pěnotvorné látky. Obecně se jedná o chemická aditiva na bázi vyšších alkoholů a esterů mastných kyselin.

### 5.2.8 Látky zvyšující pevnost

Látky zvyšující pevnost se dělí na dvě skupiny a to látky zvyšující pevnost za sucha a za mokra. Pro zvýšení pevnosti za sucha se používají nejčastěji škroby a jejich modifikace. Molekuly škrobů mají podobnou stavbu jako molekuly celulosy, silný pozitivní náboj a tak se velmi dobře váží na celulosová vlákna. Zvýšení pevnosti se pohybuje okolo 20 %. Používají se škroby bramborové, kukuřičné a další. Látky zvyšující pevnost za mokra zvyšují pevnost výrobků z nasávané kartonáže na 40 % pevnosti za sucha, oproti obvyklým 5 %. Jedná se většinou o syntetické polymery. [11], [14], [13], [29]

## 6 Technologie výroby nasávané kartonáže

Výroba nasávané kartonáže se dá rozdělit na 3 hlavní fáze. V první fázi probíhá rozvláknění odpadní celulosy, čištění a další úpravy a její následné smíchání s čistou vodou a aditivu. Ve druhé fázi je vzniklá suspenze nasávána do forem, odkud putuje na vysušení a dokončovací operace, které spolu se sušením tvoří třetí fázi výroby.

### 6.1 Příprava vláknité suspenze

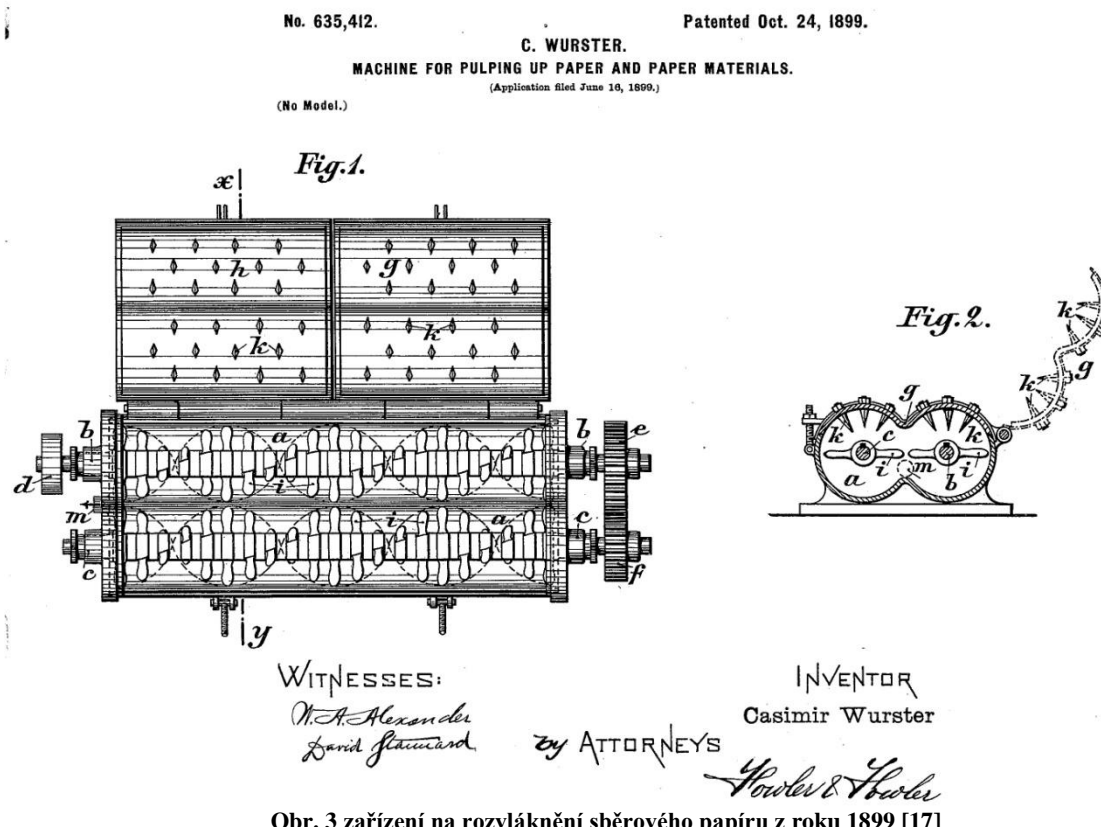
Vodná suspenze celulosových vláken a přídatných aditiv je výchozím produktem pro formování výrobků z nasávané kartonáže. Vstupní surovinou na přípravu suspenze je sběrový papír a voda. Příprava zahrnuje následující operace:

- Třídění sběrového papíru

- Rozvláknění sběrového papíru
- Čištění a sítování vláknité suspenze
- Odinkoustování vláknité suspenze
- Bělení

Před zpracováním sběrového papíru je potřeba jej roztřídit na jednotlivé druhy. Každý typ papíru vyžaduje jiné zpracování, podle obsahu použitých plniv, chemikálií, inkoustů a podobně. Účelem třídění je také odstranit všechny nežádoucí materiály jako sponky a jiné kovové materiály.

Roztřídný sběrový papír následně putuje do rozvláknovače, kde je ponořen do bubny s horkou vodou, ve kterém je na dně rotor s noži nebo lopatkami, který svým otáčným napomáhá rozvláknění. Rozvláknění probíhá vlivem mechanickým pomocí vzniku turbulencí od činnosti rotoru, dále vlivem horké vody, která napomáhá nestabilitě vodíkových vazeb mezi jednotlivými vlákny a dále pomocí rozvláknovacích aditiv, kterými jsou nejčastěji hydroxidy, například NaOH. Samotné rozvláknovače lze rozdělit na horizontální a vertikální podle osy uložení rotoru v bubnu. Vertikální rozvláknovače se nehodí pro sběrový papír s velkým obsahem nečistot, protože ty poškozují rotor uložený ve spodní části. Pod rotorem se nachází výstupní síto, na kterém se nečistoty zachytávají. U horizontálního rozvláknovače nedochází k tak velkému opotřebení rotoru díky jeho uložení na boční straně bubny. Horizontální rozvláknovač se tak hodí i pro sběrový papír s velkým podílem nečistot, jeho provoz je však energeticky náročnější. Na následujícím obrázku je znázorněn schematický náčrtek rozvláknovače patentovaného v roce 1899.



Obr. 3 zařízení na rozvláknění sběrového papíru z roku 1899 [17]

Rozvláknovač potřebuje pro svoji činnost pohon s rotačním výstupem, který roztáčí hřídele s lopatkami (b,c). Rozvláknovač, jak uvádí jeho vynálezce Casimir Wurster, dokáže pracovat ve dvou režimech, a to buď jen jako míchač směsi odpadní celulosy a vody, přičemž separuje nečistoty s větší měrnou hmotností než má celulosa u dna, nebo jako rozvláknovač a to v případě kdy je zavřené víko (g), tak že se rotující lopatky těsně míjí s noži (k), které drtí vloženou směs.

Po rozvláknění následuje odstranění zbylých nežádoucích složek, jako jsou malé částice plastických hmot a lepidel. Čištění probíhá síťováním, kdy jsou oddělovány frakce nežádoucích velikostí, nebo pomocí odstředivých sil v rotačních bubnech kuželovitého tvaru, kde částice s větší měrnou hmotností odlétají pryč, zatímco vlákna s nízkou měrnou hmotností zůstávají ve středu bubnu.

Po čištění rozvlákněné směsi probíhá její odinkoustování, v angličtině nazývané jako deinking. Kromě částic inkoustu jsou v této fázi úpravy směsi odstraněny i poslední zbytky lepidel. Proces odinkoustování se nazývá flotace a je založen na principu probublávání směsi plynu s povrchově aktivními látkami na bázi mýdel. Bubliny s těmito látkami na sebe vážou částice inkoustu a lepidel a unášejí je směrem vzhůru na hladinu směsi. Na hladině se tak tvoří pěna, která se odstraňuje dřív, než dojde k prasknutí bublin a zpětnému uvolnění unesených částic zpět do směsi.

Podle účelu použití vzniklé směsi může a nemusí následovat její bělení, nebo přidání chemických látek zlepšujících vlastnosti následného potisku, nebo obarvení výrobku. Bělení probíhá ve speciálních kádích s přidáním vhodných chemikálií. Těmi jsou například peroxid vodíku, hydrosiřitan nebo kyselina formadinin sulfonová.

Po dokončení přípravy vláken na výrobu nasávané kartonáže dochází k jejich praní a následnému smíchání s čistou vodou. K této suspenzi je pak přidáno množství aditiv, které se různí podle účelu použití výrobku a výrobní společnosti. Podíl vody v suspenzi tvoří obvykle 99 %. Podle technické úrovně výroby nasávané kartonáže probíhají výše zmíněné operace na kontinuálních linkách nebo na oddělených pracovištích. [74], [12], [13], [17],

## 6.2 Odsávání vláknité suspenze

Připravená vodní suspenze je přiváděna do nádrže, do které je částečně ponořený buben s formami po svém obvodu. Formy jsou děrované a potažené síťovinou, většinou hliníkové, nebo bronzové. Uvnitř bubnu je vakuum, které zajišťuje nasátí suspenze na formu. Buben se pomalu otáčí a během otáčení dochází k odsávání vody ze suspenze. Z původního 1% roztoku vláken ve vodě se díky odsávání stává zhruba 25 % roztok. Zhruba ve  $\frac{3}{4}$  jedné otočky bubnu je nasátý tvar předán snímacímu zařízení, které má tvar negativu formy a to předává výrobek na dopravník, po kterém se výrobek dostává do sušárny. Aby došlo k předání nasátého výrobku z původní formy snímacímu zařízení, mění se podtlak na povrchu formy na přetlak. Stejný princip využívá i snímací zařízení při nakládce i vykládce výrobku. Aby finální výrobek vykazoval co nejvyšší kvalitu, během jeho pohybu na bubnu je forma s nasátou vlákninou oplachována vodou pod vysokým tlakem tak, aby nedocházelo po odevzdání výrobku k roztřepení hran. Zároveň dochází k oplachu formy v momentu, než se ponoří do nádrže se suspenzí, aby nedošlo ke vzniku povrchových vad výrobku. Výrobek, který se dostává na dopravník, se označuje jako tzv. mokrá váha. Se 75% vody je výrobek kontrolován na kontrolních stanovištích, jestli splňuje požadované standardy výroby. Pokud standardy nesplňuje je vrácen zpět do vany se suspenzí. Správné vlastnosti výrobku jsou ovlivněny několika faktory, které jsou při fázi formování sledované. Jedná se o:

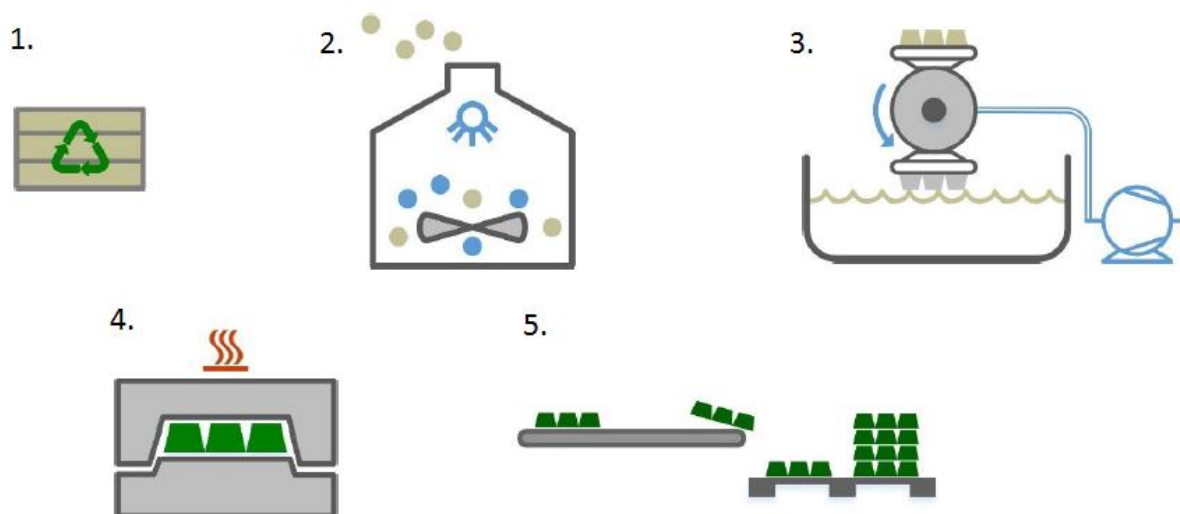
- Hustotu suspenze
- Výšku hladiny v nádrži
- Podtlak ve formě
- Obvodovou rychlost bubnu
- Teplotu

Tyto parametry přímo ovlivňují množství nasáté suspenze během jednoho pracovního cyklu formy a tím i výslednou mokrou váhu výrobku přicházejícího na dopravník. Pokud výrobek projde stanovištěm kontroly, dostává se do sušárny. [10], [74]

## 6.3 Sušení a dokončovací operace

Sušárny bývají obvykle plynové nebo kombinované (plyn – elektrika). V sušárně dojde k poklesu obsahu vody tak, aby finální výrobek měl koncentraci mezi 92 – 95% sušiny. V případě přesušení výrobek ztrácí pružnost, křehne a kroutí se. Teplota v sušící komoře se zpravidla pohybuje mezi 200 – 280 °C, za optimální teplotu je považována hodnota 260 °C. Po vysušení je výrobek prakticky hotový, musí ale projít výstupní kontrolou, která může být vizuální nebo strojní. U některých výrobků může po sušení následovat potisk.

Každý výrobce, podle druhu výrobku který vyrábí, používá trochu jiný výrobní postup. Někteří výrobci uvádějí po sušení fázi nazývanou air cure, během níž je výrobek ponechán na vzduchu po dobu až 3 měsíců. Po této fázi následuje přelisování výrobku v lisu po dobu 1 minuty při teplotě 200 °C a tlaku 30 – 100 tun. Jiný výrobce uvádí lisování už ve fázi sušení. Schéma výroby tímto způsobem je znázorněno na obr. č. 4. [10], [74]



1. recyklace papíru, 2. rozvláknění sběrového papíru, 3. odsávání výrobků z vodné suspenze, 4. sušení výrobků pod tlakem, 5. výstupní kontrola

Obr. 4 schéma výrobního procesu nasávané kartonáže [73]

## 7 Složení suspenzí některých výrobců nasávané kartonáže

Každý výrobce používá pro své výrobky jinou kompozici suspenze. Kompozice se liší především v aditivech, která jsou přidávána podle vlastností, které jsou od výrobku vyžadovány. Některé firmy si svoje kompozice nechávají patentovat, zatímco jiné patenty nakupují. Příkladem společnosti, která vlastní patent na složení suspenze pro výrobky z nasávané kartonáže je společnost Vernacare.

### 7.1 Vernacare paper pulp composition

Protože v experimentální části práce půjde o přípravu materiálu podobného nasávané kartonáži, výrobky firmy Vernacare byly zvoleny jako předloha tohoto nového materiálu. Z tohoto důvodu se bude další část rešeršní části věnovat právě výrobkům této firmy. Vernacare je přední výrobce jednorázových výrobků napříč celým zdravotnickým sektorem. Jednorázové, neboli „single use“ výrobky Vernacare vyrábí již 50 let a v této oblasti byla firma prvním průkopníkem. Firma dnes působí v 50 zemích po celém světě, nicméně původem je z Velké Británie, kde mají její výrobky největší odbyt. V dnešní době ve Velké Británii 94 % nemocnic využívá single use systém, tedy jednorázové výrobky. Jejich největší výhodou je zabránění přenosu infekce mezi pacienty, tak jak tomu často bývá u nejednorázových pomůcek používaných ve zdravotnictví. Výrobky firmy Vernacare jsou vyráběné výhradně z recyklovaného novinového papíru. Do portfolia výrobků firmy Vernacare patří nádoby všeho druhu používané ve zdravotnictví, bažanty, lopatky na smetí, misky a jejich různé modifikace. Firma se zabývá také zpracováním použitých výrobků, vlastní několik patentů na výrobu recyklačních jednotek právě jednorázových výrobků z nasávané kartonáže. V oblasti registrace nových patentů se firma značně angažuje a na serveru EspaceNet má zaregistrovaných zhruba 50 patentů týkajících se výrobků z nasávané kartonáže. Předmětem jednoho patentu je právě kompozice suspenze použité pro výrobu nasávaných výrobků. Patent nese název Mouldable paper pulp composition a byl publikován 16. 1. 2008. V patentu jsou podány základní informace o vodné suspenzi se základním

materiálem obsahujícím papírové částice a klížidlo proti vlhkosti. Popisovaná směs je určena pro výrobu nádob na mytí s otevřenou horní částí a odolností proti mycím prostředkům. V následující tabulce jsou uvedeny složky suspenze a jejich množství a také jejich anglické označení.

Pozn: Množství je udáváno v různých jednotkách, jak udává patent. Jednotka DW/kgBM (dry weight per kilogram of base material) označuje množství suché váhy na kilogram základního materiálu, kterým se rozumí směs vláken a aditiv před smícháním s vodou.

Tab. 1 složení suspenze výrobků firmy Vernacare, patent GB 2439947

složka č.	název	označováno jako	množství
1	celulosová vlákna	paper particles	80 - 95 % DW/kgBM
2	Mystolene D2404	detergent resistant binding agent	30 - 40 ml/kgBM
3	přírodní vosk (včelí)	binder	7 - 9 % DW/kgBM
4	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	sizing agent	200 - 230 g/kgBM
5	biozynol, bactolyse	biocide	0,1 - 0,5 g/kgBM

Směs obsahuje kromě celulozových vláken, na které jsou dle patentu vhodné recyklované noviny, aditivum označované jako binder. Jedná se o vosk, který má za úkol držet pohromadě vlákna spolu s dalšími složkami směsi. Dle patentu tento vosk může být syntetický (alkyl ketene dimer) nebo přírodní (včelí vosk). Dále směs obsahuje látku označovanou jako detergent resistant binding agent, tedy látku zvyšující odolnost výrobků proti mycím prostředkům. Přidáním tohoto aditiva výrobek odolá po určitou dobu kontaktu s mýdly a dalšími mycími prostředky při zachování původní pevnosti. Toto aditivum tedy spadá do kategorie aditiv zvyšujících pevnost za mokra. Detergent resistant binding agent může dle patentu být jakákoliv látka zabezpečující potřebné vlastnosti výrobku, Vernacare používá aditivum na bázi flourouhlíkové emulze Mystolene D2404. Tato látka se používá v textilním průmyslu jako impregnace, váže se na většinu organických i syntetických vláken a její povaha v roztoku je mírně kationická. Spalováním této látky se uvolňují škodlivé fluorovodíky, v půdě je však plně biodegradovatelná (uvádí výrobce). Další složkou směsi označované jako base material (BM) je tzv. sizing agent. Jedná se o aditivum, které má za úkol zlepšit provázání ostatních složek ve směsi, snižuje její výsledné pH a napomáhá výrobkům lépe držet svůj tvar. Nejvhodnější sizing agent dle patentu je látka na bázi hlinitých solí, konkrétně síran hlinitý Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Poslední složkou směsi je biocidní aditivum, jehož úkolem je zamezení růstu mikroorganismů před, během a po výrobě artiklů ze směsi. Zastoupení biocidu ve směsi je nejmenší, Vernacare používá ve směsi minimálně dvě odlišná biocidní aditiva, která obsahují látky biozynol a bactolyse.

Výše zmíněné prekurzory jsou smíchány s vodou tak, že jejich koncentrace ve vodě je dohromady okolo 0,8 – 1,5 %. Takto připravená suspenze je následně připravena k formování. Patent udává, že takto připravené výrobky mohou bez ztráty své pevnosti přijít do kontaktu kromě mýdel a mycích prostředků také s oleji, barvami a některými lepidly. [26], [28], [15]

### 7.1.1 Výrobky Vernacare

Hlavními výrobky společnosti Vernacare jsou nádoby z nasávané kartonáže. Obecné vlastnosti těchto nádob jsou popsány v patentu GB 2449721 s názvem Receptacles, particularity of molded paper pulp publikovaném 3. 12. 2008. Nádoby jsou v tomto patentu definovány jako nádoby s plochým dnem, rozšiřujícími se bočními stěnami pro udržení kapaliny a dalšími funkčními prvky. Těmi mohou být stupnice pro odečítání objemu kapaliny

v nádobě, zahnutí horních konců, různé záhyby a průtlačky pro snadnější manipulaci s nádobami. Patent rovněž definuje mezní tvar některých konstrukčních prvků nádob, například vnitřní rádius u dna nádoby nesmí být menší než 2 mm, rádius záhybu na horním okraji nádoby by neměl překročit 5mm. Nádoby definované tímto patentem jsou určeny pro nemocnice, domy s pečovatelskou službou a všechny instituce, kde hrozí riziko přenosu infekce. Patent rovněž udává některé nevýhody nádob, například deformaci nádob při jejich manipulaci, obtížnou manipulaci s nádobami v rukavicích a horší kontrolu vylévání kapaliny z nádoby. Na následujícím obrázku jsou znázorněny některé z nádob vyráběných společností Vernacare. [27]



Obr. 5 ukázka výrobků firmy Vernacare [26]

## 7.2 Konkurenční výrobci

Výzkum v oblasti jednoúčelových nádob pro zdravotnictví probíhá pravděpodobně jen velmi zřídka, protože žádný výrobce těchto produktů nevlastní patent na kompozici vláknité suspenze, nebo patent nebyl nalezen. Většinou se jedná o velké společnosti zabývající se produkcí zdravotnických pomůcek širokého spektra. Příkladem je společnost Curas, která vlastní obchodní značku Hygiene pulp™ pro výrobky z nasávané kartonáže. Další výrobci výrobků z nasávané kartonáže často pocházejí z Asie, odkud také pochází patent Paper pulp composition and paper pulp molding product. Autorem patentu je Wu Zilin, o kterém se nepodařilo sehnat žádné upřesňující informace. Patent je publikovaný 9. 4. 2014 a zabývá se kompozicí suspenze na výrobky z nasávané kartonáže mající vysokou pevnost a voděodolnost. V následující tabulce jsou uvedeny složky suspenze a jejich množství a také jejich anglické označení.

Tab. 2 složení suspenze na výrobky z nasávané kartonáže, patent TW201425688

složka č.	název	označováno jako	množství
1	celulosová vlákna	paper particles	75 - 90 % DW/kgBM
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	waterproof and moisture res. agent	8 - 20 % DW/kgBM
3	polyakrylamid	adhesive agent	1,5 - 3 % DW/kgBM
4	polyethylen	adhesive agent	5 - 20 % DW/kgBM
5	nespecifikované	water repellent, oil repellent	nespecifikované

Výrobce používá pro zvýšení pevnosti a vlhkuodolnosti oxid hlinitý ve formě prášku. Aby se oxid hlinitý ze směsi nevyplavil, jsou u směsi použity dva retenční prostředky a to rostlinný škrob a vodný roztok polyetylenu. Výrobce dále uvádí možnost použití prostředků zajišťujících odolnost proti mýdlům a mycím prostředkům. V patentu naopak není zmínka o žádném biocidním aditivu. Podle vynálezce je takto připravená směs vhodná na velkou škálu



výrobků, které by bez přidání oxidu hlinitého za vlhka ztrácely svoji pevnost, například průmyslových obalů, obalů na potraviny, jednorázových pomůcek ve zdravotnictví, hraček (masky) a dalších. [25]

### 7.3 Poznatky pro návrh vlastní kompozice

Z citovaných patentů plyne, že výrobky z nasávané kartonáže většinou obsahují jedno aditivum zajišťující výrobkům nadstandardní vlastnosti v určité oblasti. Může se jednat o odolnost proti mycím prostředkům nebo vlhkosti, nebo například vysokou pevnost. Aby se tato aditiva během výroby nevyplavila spolu s vodou z výrobku, jsou používána retenční aditiva, která zajišťují adhezi mezi celulosovými vlákny a ostatními přísadami. Tato aditiva mohou být syntetická, zajímavé je ale použití aditiv přírodních, například včelího vosku nebo rostlinného škrobu. Problémem u aditiv zajišťujících výrobkům speciální vlastnosti je jejich zpracování. Na rozdíl od ostatních složek směsi mnohdy nespádají do kategorie biodegradabilních látek. Během přípravy vlastní kompozice tak bude dán zřetel na nahrazení těchto aditiv organickými látkami zajišťujícími podobné vlastnosti. Ani v jedné kompozici se neobjevuje žádné plnivo, pravděpodobně protože na výrobky nejsou kladeny téměř žádné vzhledové požadavky. V kompozici navržené směsi se však plniva objeví, minimálně pro porovnání vlastností výrobku s plnivy a bez nich.

## 8 Látky zvolené pro přípravu materiálu

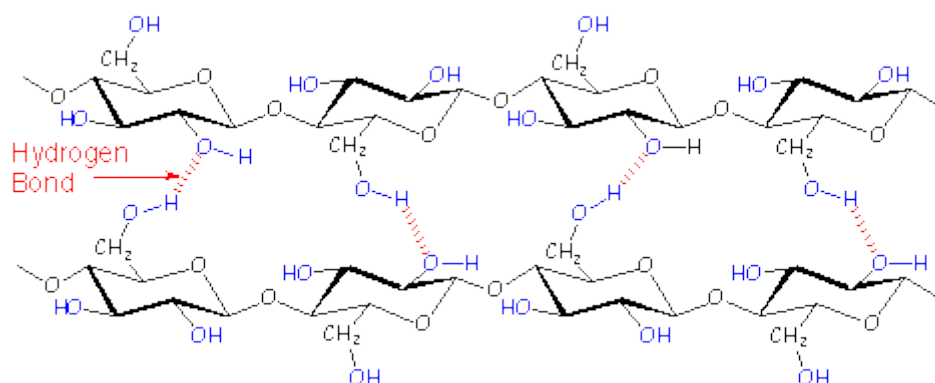
Kromě celulosových vláken a vody byly na základě patentové rešerše kompozic nasávané kartonáže pro přípravu nového materiálu zvoleny následující látky:

- Celulosa
- Rostlinný škrob
- Glycerol
- Fermež
- Minerální plniva
- Přírodní vosk
- Celofán

### 8.1 Celulosa

Celulosa je světově nejrozšířenějším biopolymerem, ročně jí vzniká až  $1,5 \times 10^9$  tun. Jedná se o polysacharid tvořený glukózovými jednotkami spojenými  $\beta$ -1,4- glykosidickou vazbou. Řetězce glukózy jsou nerozvětvené, počet glukózových molekul v řetězci se pohybuje okolo pěti set. Celulosa je hlavní stavební látkou rostlinných buněčných stěn, získává se separací ze dřeva a je hlavní stavební látkou vláken lnu, bavlny a konopí. Pro většinu živočichů na Zemi je nestravitelná, působí jako vláknina.

Předností celulosy je tvorba pevných vláken, jejichž pevnost mají na svědomí stejně jako u jiných materiálů vodíkové můstky. Vlákna se nazývají mikrofibrily a jsou tvořena právě celulosovými řetězci spojenými pomocí velkého množství vodíkových můstků. Chemický vzorec celulosy je shodný s vzorcem škrobu, přesto jsou tyto materiály odlišné. Řetězce celulosy jsou díky  $\beta$ -1,4 vazbám lineární, řetězce škrobu obsahující vazby  $\alpha$ -1,6 mají tendenci se kroutit do šroubovice. Řečeno jinými slovy, celulosová vlákna jsou pevná a nepoddajná oproti škrobovým molekulám, které jsou značně flexibilní. Struktura celulosového vlákna je znázorněna na následujícím obrázku.



Obr. 6 struktura celulosového vlákna [42]

Význam celulosy při použití do nových materiálů neustále roste. Důkazem může být studie The Cellulose Gap od Rakouského profesora Franze Martina Hammerleho. Ten ve své studii ukazuje na potenciál uměle vyrobené celulosy (získané ze dřeva) v otázce nedostatku textilních vláken spojeného s neúměrným růstem populace na Zemi. Studie ukazuje na předpokládaný nárůst populace z 6,9 bilionu v roce 2011 na 8,3 bilionu v roce 2030. Podle Hammerleho tento nárůst populace zvýší roční spotřebu celulosových vláken pro textilní průmysl na osobu z 3,7 na 5,4 kg ročně, což je ovšem hodnota, kterou nelze pokrýt z dostupné zemědělské půdy a běžného způsobu získávání celulosových vláken (bavlna, len). Tato mezera má být vyplněna získáváním celulosových vláken ze dřeva, namísto většího použití vláken syntetických. Celulosová vlákna mají totiž lepší funkční vlastnosti, zejména pak to, že jsou hydrofilní a dokážou absorbovat a znovu uvolnit vlhkost. [32], [42], [43]

## 8.2 Rostlinný škrob

Rostlinný škrob je stejně jako celuloza makromolekulární látkou, vzniká jako konečný produkt fotosyntézy rostlin. Škrob je zároveň jedním z nejlevnějších biodegradovatelných polymerů a v rostlinách se nachází ve formě škrobových zrn. Nejvíce škrobu obsahují hlízy (brambory), semena (pšenice, kukuřice, rýže) a kořeny rostlin. Zrna škrobu jsou veliká 1 – 150  $\mu\text{m}$  a ve studené vodě jsou nerozpustná, stejně jako v některých dalších chemických sloučeninách (alkoholy, étery). S chemickým vzorcem  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$  je sušina škrobu tvořena z 99 % molekulami glukózy (tisíce až desetitisíce), lipidy, proteiny, nicméně za normálních podmínek škrob obsahuje okolo 30 % vody.

Škrob se skládá z molekul glukózy, které podle způsobu navázání s další molekulou tvoří dvě hlavní složky škrobu – lineární amylosu a větvený amylopektin. Amylosa je lineární makromolekula, ve které jsou glukosové molekuly vázány přes 1. a 4. atom uhlíku, mezi kterými se nachází atom kyslíku. Z chemického hlediska je tato vazba označována jako vazba  $\alpha$  1,4 – glukosidová. Amyloza je rozpustná ve vodě a vykazuje amorfní strukturu. Amylopektin je molekula ve studené vodě nerozpustná, s vazbami  $\alpha$  1,4 a  $\alpha$  1,6, které způsobují rozvětvení molekuly. Molekulová hmotnost amylopektinu je řádově větší než u amylosy. V zahřáté vodě amylopektin mazovatí, škrobová zrna absorbují vodu a vytváří se koloidní roztok. Mezi některými hydroxylovými skupinami koncových řetězců amylopektinu se vytvářejí vodíkové můstky a amylopektin vytváří strukturu dvojité šroubovice. Ty tvoří uspořádané oblasti škrobových zrn, která jsou tak částečně krystalická.

Škrob se používá v mnoha aplikacích, v potravinářském, textilním i farmaceutickém průmyslu, při výrobě papíru a také lepidel. V připravovaném materiálu by měl škrob zastat

pozici adhezního činidla, tedy látky, která bude držet pohromadě všechny složky materiálu. Pro tento účel je vhodné použít termoplastický škrob (TPS), tedy škrob, který se vhodnou procedurou uvede do plastického stavu, ve kterém je možné škrob tvarovat jako termoplast a po vychladnutí škrobu na pokojovou teplotu pak drží požadovaný tvar. Samotný škrob nelze dostat do plastického stavu zahříváním, protože dříve než dojde k dosažení teploty tavení krystalické fáze, celá molekula teplem degraduje. Ve vhodném rozpouštědle, například ve vodě, při zahřívání dojde k rozrušení vodíkových vazeb držících molekuly pohromadě a ty se ze stavu uspořádaného dostanou do stavu neuspořádaného. V tomto stavu pak jednotlivé řetězce molekul interagují s vodou skrze hydroxylové skupiny a škrob ztrácí svoji zrnitou strukturu. Tento proces je označován jako gelace. Pro plastifikaci škrobu se používají látky označované jako plastifikátory. Mezi ty patří voda, glycerol, sorbitol a maltodextrin. V případě plastifikace škrobu vodou má vzniklý gel po vychladnutí tendence křehnout. S použitím vhodného plastifikátoru tento problém odpadá a plastifikátor zároveň snižuje teplotu plastifikace škrobu. Samotný termoplastický škrob se používá jako náhrada plastů, zpracovává se nejčastěji technologií vstřikování, je biodegradovatelný, nicméně jeho mechanické vlastnosti jsou značně nestabilní. [31], [34]

### 8.3 Glycerin

Glycerin nebo také propan-1,2,3-triol je hygroskopická, bezbarvá, polární kapalina bez zápachu. Glycerin je organickou sloučeninou vznikající spolu s etanolem v procesu kvašení glukózy a ve formě esterů se ukládá v tucích. Používá se především při výrobě plastických hmot jako změkčovadlo. Jako plastifikátor v kombinaci s vodou snižuje teplotu plastifikace škrobu. Pro teplotu tání škrobových zrn je uváděna hodnota 227 °C, tato teplota klesá s rostoucím obsahem vody. Výzkum profesora M. Mitruse z roku 2005 ukazuje, že glycerin snižuje teplotu plastifikace škrobu při obsahu vody 15 % ze 137 °C na 18 °C, přičemž obsah glycerinu se při výzkumu pohyboval od 15 do 30 %. [33]

### 8.4 Fermež

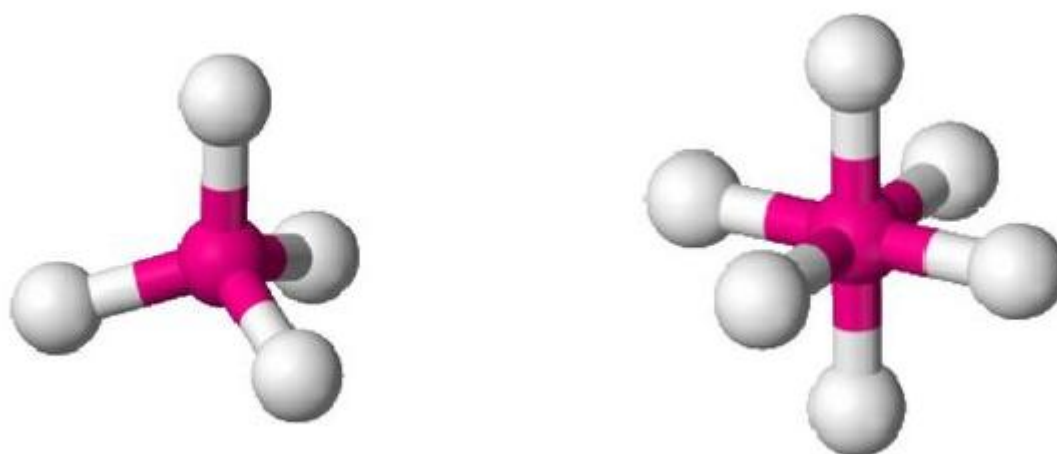
Zatímco celulóza a termoplastický škrob by měly tvořit základní kompozici připravovaného materiálu, fermež, přírodní vosk, minerální plniva a celofán jsou zvoleny jako látky hydrofobizující. Fermež se používá jako napouštěcí látka pro povrchovou úpravu dřeva. Jedná se o tepelně upravený lněný olej, který se skládá z triglyceridů odvozených z kyseliny palmitové, olejové, linolové a  $\alpha$  – linolenové. Lněný olej je čirá žlutá kapalina získávaná lisováním zralých semen lnu setého. Vlastnostmi se jedná o hydrofobní uhlovodíkový materiál, který na vzduchu oxiduje a rychle se z kapalného stavu dostává do stavu tuhého, ve kterém však není křehký. Jako fermež se dnes používá především v kombinaci s kovovými sušidly a lakovým benzinem, nicméně tradiční způsob jeho použití je v nahřátém stavu v kombinaci s včelím voskem. [35], [36]

### 8.5 Minerální plniva

Minerální plniva jsou látky získávané z minerálů, tedy z anorganických krystalických látek charakteristického chemického složení vzniklých na Zemi působením geologických procesů. Používají se v polymerních materiálech pro zlepšení některých užitných vlastností. Při výrobě papíru a nasávané kartonáže se používají čtyři základní částicová minerální plniva a to mastek, uhličitan vápenatý, oxid titaničitý a kaolinit.

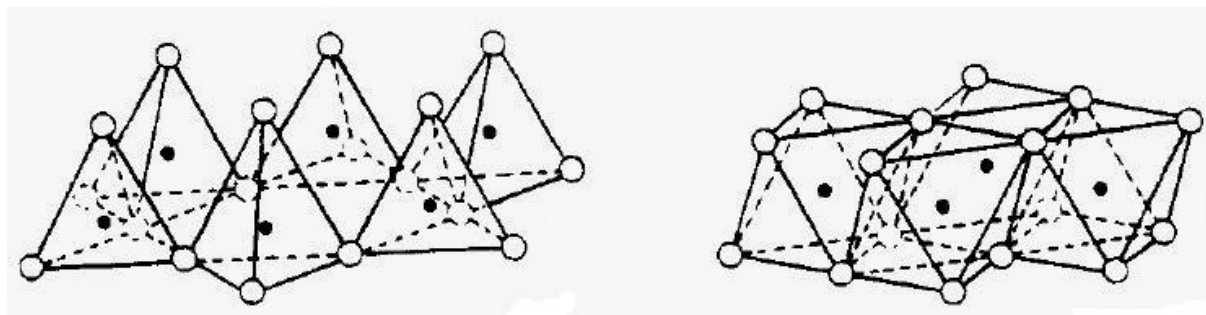
### 8.5.1 Jílová minerální plniva

V připravovaném materiálu budou použita plastická a neplastická plniva, zástupcem plastických plniv jsou jílové minerály. Mezi jílové minerály řadíme rozmanité silikáty s vrstevnatou strukturou, dále oxidy a hydroxidy železa, hliníku a manganu, různé formy oxidu křemičitého, uhličitany, zeolity atd. Velikost částic jílových minerálů nepřesahuje hodnotu 2  $\mu\text{m}$ . Jílové minerály jsou hojně přítomny nejen ve starších horninách (především sedimentárních), jsou také základem recentních sedimentů a půd. Hlavní skupinou jílových minerálů jsou fylosilikáty, kam spadají například mastek a kaolinit. Fylosilikáty jsou charakteristické svojí strukturou, která je tvořena vrstvami oktaedrů nebo tetraedrů a rovněž dává těmto minerálům některé unikátní vlastnosti. Molekula tetraedrů a oktaedrů je znázorněna na obr. č. 7.



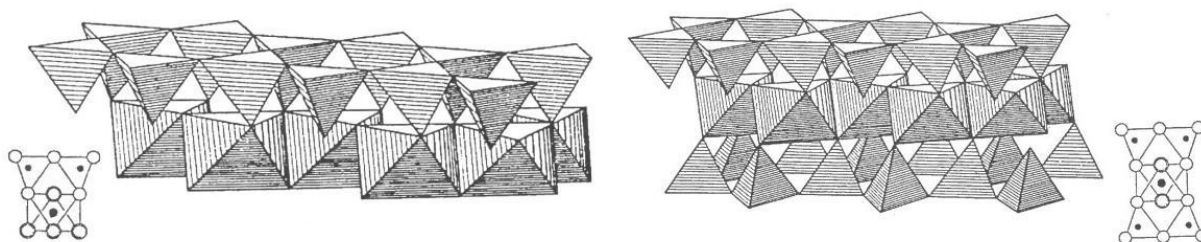
Obr. 7 model tetraedrické a oktaedrické molekuly [19], [20]

V obou případech se na centrální pozici vyskytují především kationty křemíku, železa, hořčíku, hliníku nebo vápníku, v rohových pozicích se nacházejí anionty kyslíku nebo hydroxilové skupiny. Molekuly tetraedrů nebo oktaedrů se v minerálu spojují do vrstev. V případě tetraedrické vrstvy se jednotlivé tetraedry spojují třemi vrcholy a poslední vrchol směřuje na libovolnou stranu. U oktaedrů dochází k spojení vrcholů, ale také hran. Oktaedr se položí na podložku jednou ze svých stěn, tvořenou trojicí aniontů. Vedle něho se pak dá další oktaedr ve stejné poloze tak, aby se dotýkaly dvěma vrcholy a jednou hranou. Takto vzniklá vrstva oktaedrů pak obsahuje střídající se vrstvy aniontů a kationtů. Vzdálenost mezi dvěma anionickými vrstvami se nazývá výška oktaedrické sítě. Na obr. č. 8 je znázorněna tetraedrická a oktaedrická síť.



Obr. 8 ukázka tetraedrické a oktaedrické vrstvy [21]

Vrstvy se propojují mezi sebou několika způsoby. Buď dochází ke spojení dvou tetraedrických sítí pomocí slabých Van der Vaalsových sil, nebo dochází ke spojení sítí prostřednictvím mezivrstevního kationtu, nebo se spojují sítě oktaedrické a tetraedrické. V tomto případě dochází ke spojení dvěma způsoby a to buď vznikem vrstvy 1:1 nebo 2:1. U vrstvy 1:1 dochází ke spojení jedné tetraedrické a jedné oktaedrické sítě přes rovinu kyslíkových aniontů. U vrstvy 2:1 se spojují dvě sítě tetraedrické s jednou oktaedrickou sítí. Schémata skládání vrstev jsou uvedena na obr. č. 9.



Obr. 9 ukázka vazeb mezi vrstvami tetraedrů a oktaedrů v jílových minerálech, typ 1:1, typ 2:1 [22]

Vlastnosti, které jílové minerály mají právě díky takovému strukturnímu uspořádání, jsou schopnost sorpce a iontové výměny, schopnost vázat vodu a charakteristické chování při zahřívání.

Fylosilikáty se dělí podle typu vrstvy (1:1, 2:1) a jejich náboje na 7 základních skupin:

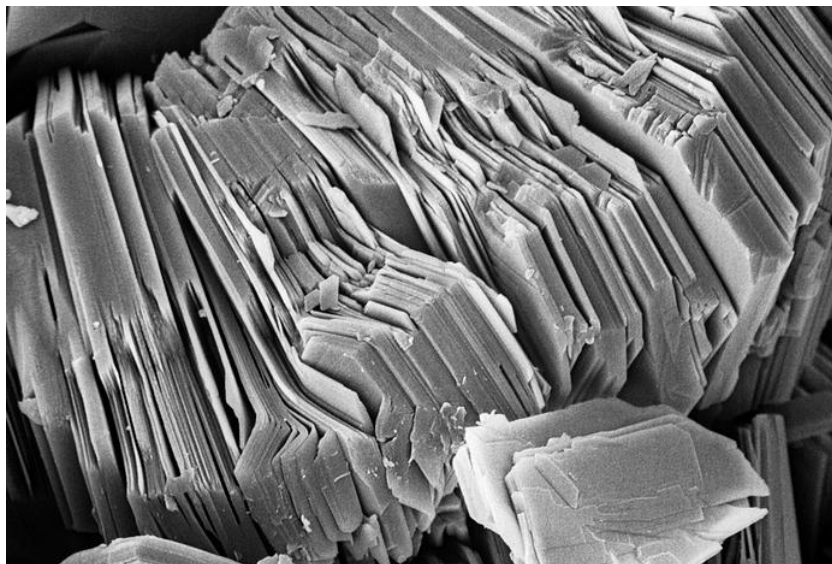
- Skupina serpentinu
- Skupina mastku
- Skupina slíd
- Skupin křehkých slíd
- Skupina smektitů
- Skupina vermikulitu
- Skupina chloritů

[19], [20], [21], [22]

### 8.5.2 Kaolinit

Kaolinit, chemickým vzorcem  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  je triklinický jílový minerál s triklinickou mřížkou. Patří do skupiny serpentinu, tedy fylosilikátu s nulovým nábojem vrstvy a uspořádáním vrstev 1:1. Mezi vrstvami se nenachází žádný prvek, jsou propojeny pouze Van der Vaalsovými silami. Kaolinit je součástí horniny kaolinu, jehož ložiska jsou například u Karlových Varů nebo u Plzně. Jako plnivo do papíru se kaolinit používá pro zvýšení jeho

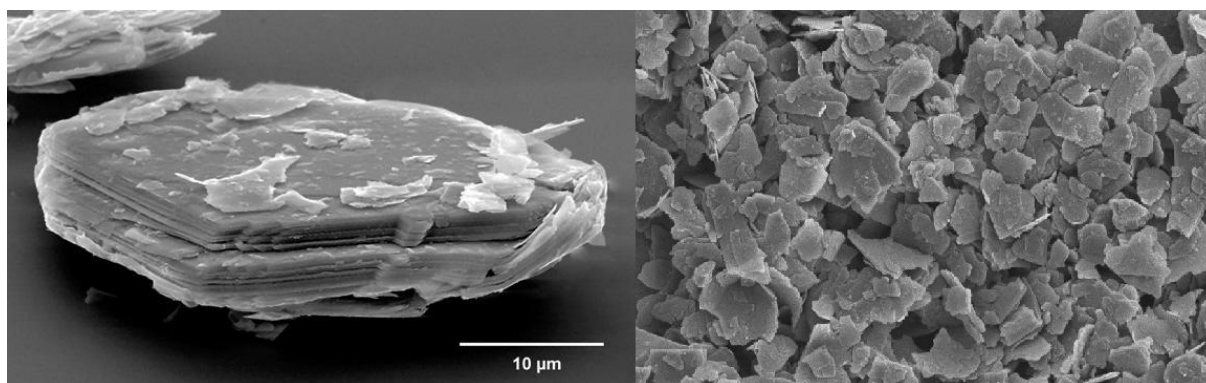
hladkosti, neprůsvitnosti a bělosti. Na rozdíl od oxidu titaničitého není abrazivní. Na obrázku č. 10 je znázorněn snímek kaolinitu pod skenovacím elektronovým mikroskopem, na kterém jsou viditelné jednotlivé vrstvy tvořící minerál.



Obr. 10 kaolinit pod elektronovým skenovacím mikroskopem [23]

### 8.5.3 Mastek

Mastek, chemickým vzorcem  $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ , tvoří samostatnou skupinu fylosilikátů s uspořádání vrstev 2:1 s nulovým nábojem. Spojení mezi vrstvami tedy stejně jako u kaolinitu probíhá jen prostřednictvím slabých Van Der Waalsových sil. Mastek tvoří lupínkovité krystaly s monoklinickou mřížkou a bývá zastoupen v serpentinových jílových minerálech. Jako plnivo při výrobě papírenských výrobků mastek slouží ke zvýšení hladkosti, bělosti a pórovitosti. Jeho výhodou je nízká cena oproti jiným plnivům, stejně jako u kaolinitu. Obrázek č. 11 zachycuje lupínky mastku pod skenovacím elektronovým mikroskopem. [25]



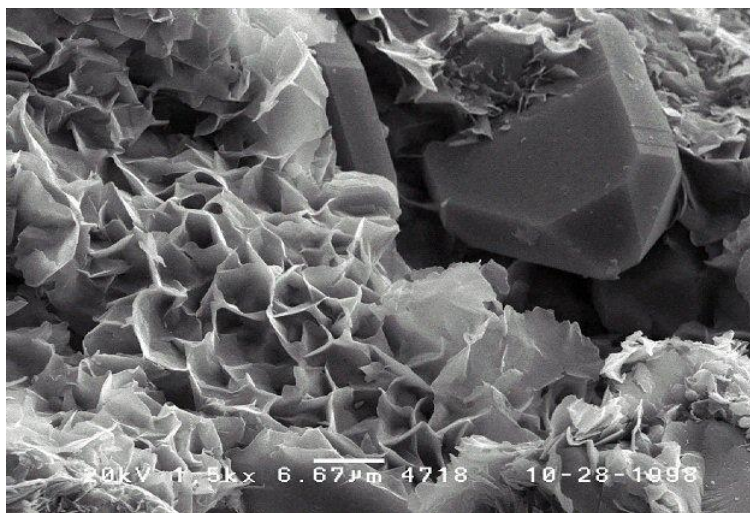
Obr. 11 mastek pod skenovacím elektronovým mikroskopem [24], [25]

### 8.5.4 Montmorillonit

Montmorillonit spadá do skupiny smektitů a vyskytuje se spolu s Beidellitem a Saponitem v jílové hornině nazývané Bentonit. Chemické složení Montmorillonitu je  $M_{0,5}Al_{1,5}Mg_{0,5}(Si_4O_{10})(OH)_2$ , kde M označuje možné mezivrstevní kationty výměnného typu



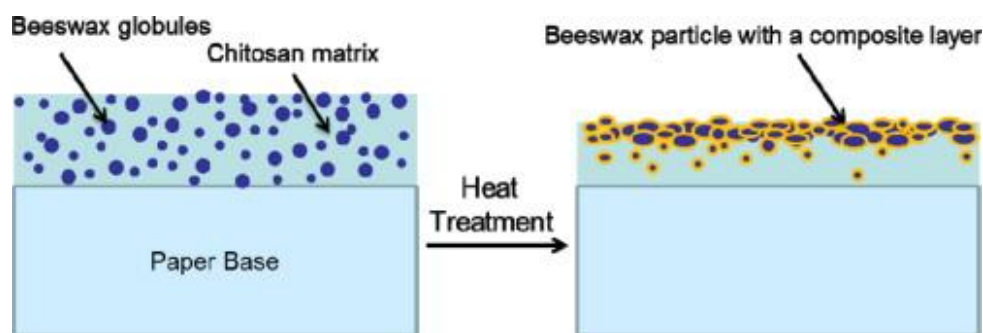
(K, Na, Ca). Montmorillonit je narůžovělý, bělavý, žlutavý, šedý či světle hnědý. Vzniká větráním čedičových tufů, popelů a skel. Kromě využití jako plniva se montmorillonit používá jako pojivo slévarenských forem nebo k čištění olejů, tuků a odpadních vod. Struktura montmorillonitu je na obr. č. 12. [62]



Obr. 12 montmorillonit pod skenovacím elektronovým mikroskopem [62]

## 8.6 Přírodní vosk

Včelí vosk, sekret, jež vyměšují včely při budování tzv. včelího díla, tedy úlu s plástvemi pro uskladnění medu a pylu, se v posledních letech dostal do popředí jako náhrada za fluorované uhlovodíky v oblasti hydrofobizace různých materiálů. V průběhu historie byl včelí vosk vždy ceněnou komoditou, například v roce 181 před naším letopočtem museli Korsičané po porážce Římany platit daň ve výši 100 000 liber (libra = 0,453 kg) včelího vosku. V metalurgii se vosk používá po staletí při odlévání na tzv. ztracený model. Obecný vzorec včelího vosku je  $C_{15}H_{31}CO_2C_{30}H_{61}$  a vosk obsahuje přes 200 chemických složek. Z kvantitativního hlediska jsou nejvýznamnější monoestery a diestery nasycených a nenasycených uhlovodíků a volné mastné kyseliny, tedy polymerní sloučeniny s počtem uhlíků v řetězci pohybujícím se okolo třicítky. Včelí vosk odolává hydrolyze a oxidaci, při teplotách pod 18 °C křehne a jeho teplota tání je 65 °C. Kvality včelího vosku dokazuje i mnoho studií na téma hydrofobizace materiálů pomocí povrchových vrstev na bázi včelího vosku, jako například studie s názvem Beeswax – chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor efficiency, uvedena v měsíčníku Applied Surface Science v květnu 2014. Studie ukazuje zvýšení hydrofobicity pomocí povrchové vrstvy složené z 96 hmotnostních procent včelího vosku s 1,2 procenty chitosanu, která se po aplikaci tepelně zpracovává a vytváří voděodolnou bariéru, viz následující obrázek. [37], [38]



Obr. 13 schéma hydrofobní povrchové vrstvy z včelího vosku a chitosanu [39]

## 8.7 Celofán

Celofán je polymer vyráběný z celulosy a je plně biologicky degradovatelný. Jedná se o tenkou průhlednou folii používanou při balení potravin díky její nepropustnosti pro vzduch, vodu, oleje i bakterie. Přestože se při výrobě celofánu používají sirouhlík, kyselina sírová, hydroxid sodný a síran sodný, samotný celofán je složený pouze z uhlíku, kyslíku a vodíku. Při výrobě materiálu bude použit jako nepropustná povrchová vrstva, podmínkou pro jeho použití nicméně bude přilnutí vytvořeného materiálu na jeho povrchu. Pro tento účel je potřeba použití buď vhodného lepidla, nebo aktivace povrchu celofánu. K aktivaci povrchu lze použít více metod, například nahřátí povrchu nebo aktivaci elektrickým výbojem. [40], [41]

## 9 Rešerše v oblasti materiálů z TPS a celulosy

V kapitole 7 byl kladen důraz na zjištění kompozice nasávané kartonáže od konkrétních výrobců. Ukázalo se, že termoplastický škrob se v kompozicích nevyskytuje, proto byl zvolen jako jedna z látek pro přípravu nového materiálu. Aby však nedošlo k duplikaci práce někoho jiného, byla provedena rešerše na téma biodegradabilního materiálu na bázi celulosy a TPS. V následující kapitole budou zveřejněny poznatky o materiálu na bázi termoplastického škrobu a celulosy, které byly získány vyhledáním patentů, odborných článků a vědeckých prací. Vyhledávání bylo provedeno pomocí klíčových slov biodegradable, thermoplastic starch, cellulose, material a dalších. Poznatky byly získány z následujících zdrojů:

- (1) Biodegradable plastic composition, patent
- (2) Non synthetic biodegradable starch – based composition for production of shaped bodies, patent
- (3) Method of preparing biodegradable modified starch moldable products and films, patent
- (4) Process for the production of shaped bodies from biodegradable material and shaped body, patent
- (5) Biodegradable moldable products and films comprising blends of starch esters and polyesters, patent
- (6) Natural fiber reinforced biodegradable polymer composites, vědecký článek
- (7) Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers, vědecký článek
- (8) Environment friendly composite materials: Biocomposites and green composites, vědecký článek



- (9) Strategy to improve the mechanical properties of starch based materials: Plasticization and natural fibers reinforcement, vědecký článek
- (10) Biodegradable multiphase systems based on plasticized starch: A review, vědecký článek
- (11) Biopolymers and bioplastics: Plastics aligned with nature, vědecký článek

Ne všechny nalezené články uváděly související informace, některé však ano. Patent označený číslem 2 pojednává o kompozici materiálu založeném na škrobové matici, plastifikátoru, adhezním činidlu a vhodné výztuži. Materiál je určen pro jednorázové výrobky, především rozložitelné obaly na potraviny. Jako plastifikátor škrobu lze podle patentu použít velkou škálu sloučenin, například glycerol, glukózu, mastné kyseliny a další. Výztuž materiálu mohou tvořit jakákoliv přírodní vlákna, bentonit nebo vápencový prášek. Metoda výroby materiálu je vstřikování vodné kompozice do formy, ve které dojde vlivem teploty 150 – 300 °C k plastifikaci škrobu a zgelovatění celé suspenze, která je po vyjmutí z formy vysušena. Hlavní odchylky od připravovaného materiálu jsou formovací teplota a obsah jednotlivých složek kompozice. Jak udává patent, voda tvoří hlavní složku vstřikované suspenze, její zastoupení je okolo 40 hmotnostních procent k ostatním složkám. Zároveň vyztužující vlákna tvoří pouze 0 – 30 hmotnostních procent kompozice materiálu. V připravovaném materiálu by suspenze měla být tvořena téměř z 99 procent z vody. [63]

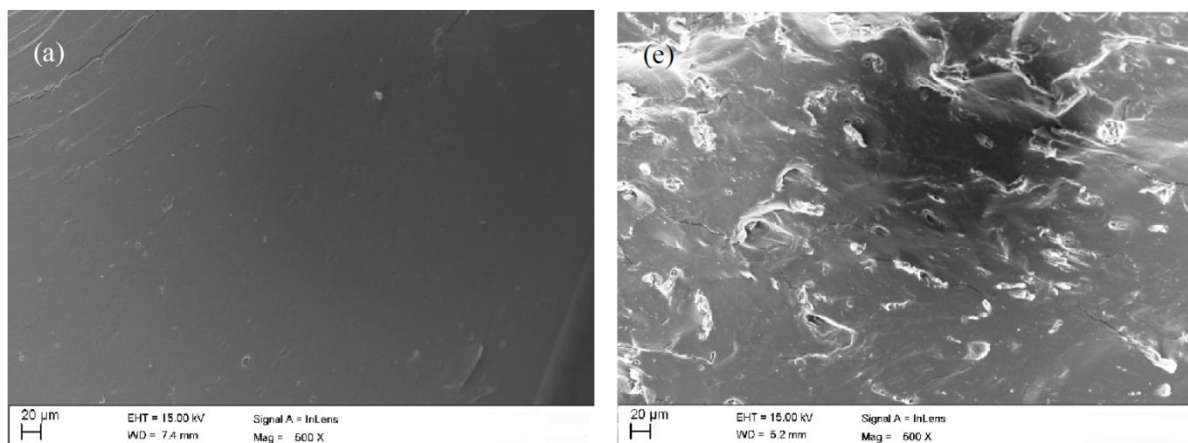
Patent číslo 4 pojednává o složení a procesu výroby výrobků na bázi odpadní celulosy, škrobu a vybraných plniv. U tohoto materiálu tvoří celuloza větší část kompozice, její příprava zahrnuje rozvláknění v mlýnech s tupými nástroji, aby nedošlo ke zkrácení vláken. Obvyklá délka vláken použitá v materiálu tak dosahuje 5 – 20 mm. Materiál rovněž obsahuje plniva, kterými mohou být křída, mastek, jíl, oxid hlinitý nebo oxid titaničitý. Výroba materiálu spočívá ve formování při teplotách mezi 105 – 300 °C. [64]

V patentu č. 5 je věnována pozornost zvýšení odolnosti proti vlhkosti použitím chemicky upravených esterů škrobu u výrobků na bázi škrobu a esterů celulosy vstřikovaných do forem. Zvýšení odolnosti proti vlhkosti je u materiálu dosaženo smícháním esterů škrobu s biodegradovatelnými polymery o vysoké molekulové hmotnosti, zejména se syntetickým polykaprolaktonem nebo polyhydroxybutyrátem. Množství přidaných polymerů pro modifikaci škrobu bylo uvedeno mezi 38 – 53 procenty. [65]

Článek číslo 6 poukazuje na hydrofilní chování biodegradabilních materiálů na bázi celulosy. V případě kdy celuloza tvoří výztuž škrobové matrice (obsah 10, 20 a 30 %) se hydrofilita s obsahem celulosových vláken téměř nemění. Kompozitní materiál na bázi deriváty celulosy – přírodní vlákna dosahuje za sucha při 30 procentní koncentraci vláken pevnosti v tahu kolem 25 MPa. Jako výztuže jsou zde použita vlákna lnu a rámie, deriváty celulosy jsou celuloza acetát butyrát a celuloza acetát propionát. Ke spojení celulosové matrice s vlákny je nicméně použito lisování při teplotě 210 °C. [66]

Článek č. 7 pojednává o vyztužení matrice z termoplastického škrobu celulosovými vlákny získanými z novinového odpadu a ukazuje tento materiál jako vhodný pro udržitelný rozvoj. Celulosová vlákna pro tento materiál prochází značnou úpravou, nejprve jsou nařezána na frakce o velikosti přibližně 1,8 mm, poté jsou odbarvována hydroxidem sodným 20 minut při teplotě 45 °C. Na závěr jsou vlákna na sítěch proplachována vodou, čištěna ultrazvukem a sušena v troubě při 100 °C po dobu 24 hodin. Vyztužení matrice vlákny jen 8 hmotnostními procenty mělo za následek zvýšení meze pevnosti v tahu o 292 %, přičemž hodnota meze pevnosti v tahu dosáhla 3,41 MPa. Vyztužení materiálu celulosou rovněž snížilo nasákavost materiálu na 180 % své původní hmotnosti oproti 243 % u nevyztuženého materiálu. Zkouška

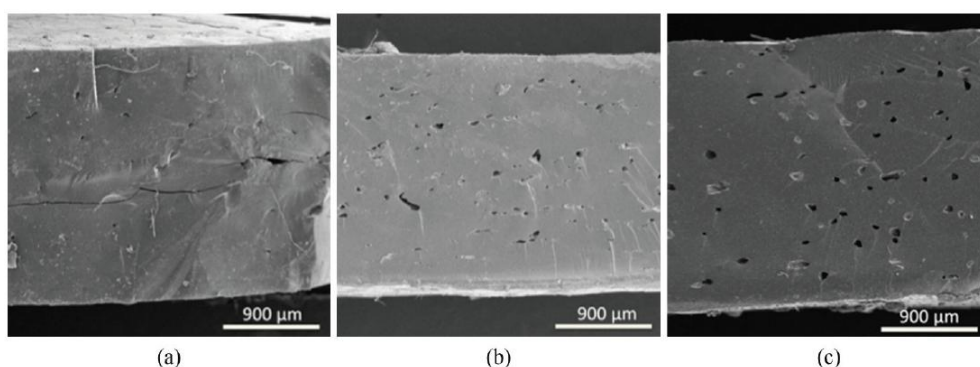
nasákavosti byla provedena na vzorcích o velikosti 30x30x1 mm, které byly po vysušení 24 hodin ponořené v nádobě s vodou. Porovnávána byla hmotnost vzorků před naložením do nádoby a po vyjmutí z nádoby a odstranění přebytečné vody. Práce rovněž ukazuje fotky mikrostruktury připraveného materiálu, které jsou znázorněny na následujícím obrázku. Obrázek a je matrice z TPS, obrázek e je matrice z TPS vyztužená 8 % celulosových vláken. [67]



Obr. 14 matrice z TPS a matrice z TPS vyztužená 8 % celulosových vláken (vpravo) [67]

Článek č. 8 pojednává o biokompozitech jako o náhradě tradičních kompozitních materiálů, zejména pak kompozitních materiálů s matricí ze syntetických polymerů a výztuží ze skelných vláken. Kompozity jako takové vytlačily v některých oblastech tradiční kovové materiály především díky své nízké molekulové hmotnosti a velmi dobrým pevnostním charakteristikám. Jako takové se skládají z výztuže, kterou většinou tvoří vlákna a z matrice. Tyto složky a jejich vzájemná interakce jsou stěžejní pro vlastnosti kompozitů. Problémem kompozitů je jejich zpracování po vyčerpání životnosti. Matrice z reaktoplastů nelze recyklovat a celkově polymerní matrice na skládkách degradují desítky i stovky let. Spalování je nákladné z hlediska odstranění vznikajících toxických látek. Článek rovněž uvádí, že předpokládané zásoby ropy na Zemi vydrží jen asi příštích padesát let a právě z tohoto důvodu je výhodné tvořit kompozitní materiály označované jako PLA, tedy kompozity s biodegradovatelnou matricí na bázi kyseliny polymléčné s vhodnou výztuží. Výztuž v podobě přírodních vláken nicméně představuje pro biokompozity značnou hrozbu díky své hydrofilní a nízké adhezi k matrici. Článek uvádí metody jak u přírodních vláken snížit jejich nasákavost a zvýšit adhezi k matrici. Tyto metody se dají rozdělit na metody chemické a metody fyzické. K chemickým metodám patří delignifikace, bělení, acetylace, nebo chemické štěpení. (dewaxing, delignization, bleaching, acetylation, cyanaetylation, chemici rafting). Delignifikace spočívá v proplachování vláken v alkoholu nebo benzenu, následném naložení do sodného louhu a sušení při pokojové teplotě. Chemické štěpení spočívá v uchycení molekul látek o podobné nasákavosti jako má matrice na vlákna. Tyto látky pak zajišťují lepší interakci mezi matricí a vlákny a snižují tak jejich nasákavost. Pro celulosová vlákna se používají metyl metakrylát, akrylamid a akrylonitril. Vzniklé látky se pak označují jako kopolymery. Pro zlepšení vlastností vláken bez chemického zásahu je uvedeno zpracování tepelné, plazmou a elektromagnetickým polem. Podstatou tepelného zpracování je zahřátí vláken těsně pod teplotu jejich degradace, při které dojde ke změně chemických i mechanických vlastností. U vláken dojde ke snížení stupně polymerace, přerušování vazeb a vzniku radikálů, jinými slovy k jejich chemické aktivaci. V tomto stavu pak vlákna lépe reagují s matricí a kompozit pak dosahuje lepších vlastností. [68]

Článek č. 9 se zabývá zlepšením vlastností biodegradovatelných potravinových obalů na bázi škrobu. Ke zlepšení vlastností je použito vyztužení škrobové matrice přírodními vlákny a plastifikace škrobu. Plastifikace škrobu je dosažena přidavkem glycerolu v poměru 20 – 30 hmotnostních procent glycerolu ke škrobu při teplotě 90 - 150 °C ve vytláčovacího zařízení. Vzniklý termoplastický škrob je následně vysušen a poté za teploty 100 °C smíchán s přírodními vlákny z ječmene a z odpadních produktů vinné révy. Vzorky pro testování byly následně lisovány ve formách při 150 °C a tlaku 11 MPa. Samostatně byly pak zkoumány vlivy glycerolu a vláken na vzniklý materiál. Ukázalo se, že větší obsah glycerolu v termoplastickém škrobu zásadně snižuje jeho pevnost v tahu a zvyšuje tažnost. Pevnost při 20 % glycerolu dosahovala hodnot okolo 15 MPa, přičemž při 30 % glycerolu klesla na jednotky MPa. Vyztužení matrice s 30 % termoplastického škrobu přineslo rozdílné výsledky u jednotlivých druhů vláken. Vlákná z ječmene obsahující 97 % celulosy zvýšila pevnost materiálu o více než 100 %, zatímco vlákna z vinné révy obsahující pouze 29 % celulosy nevyšla pevnost materiálu takřka o nic. Důvodem pro tyto rozdílné výsledky je jednak rozdílné chemické složení vláken, jiná morfologie a interakce s matricí. Článek rovněž porovnává mikrostruktury připravených vzorků, které odhalují vznik další fáze u vzorku s vlákny z vinné révy, čímž je vysvětlován pokles mechanických vlastností u tohoto vzorku. Mikrostruktury škrobové matrice s rozdílným obsahem glycerolu odhalují pórovitost termoplastického škrobu zvyšující se s rostoucím obsahem glycerolu, viz následující obrázek. [69]



Obr. 15 ukázka mikrostruktury materiálu s matricí z TPS se zvyšujícím se obsahem glycerolu [69]

Rešerše v oblasti materiálů na bázi celulosy a termoplastického škrobu ukázala, že tyto materiály se již vyrábí, nicméně obsah těchto látek je v nich přesně obrácený, než jak tomu má být u připravovaného materiálu. Vlákná v těchto materiálech zlepšují pevnost, jejich obsah ale doposud nepřesáhl 30 %. U připraveného materiálu by měl jejich obsah být víc jak 80 %. Pro plastifikaci škrobu lze použít glycerol, je ale potřeba dát pozor na jeho množství, které může negativně ovlivnit pevnost vzniklého materiálu. Hydrofobizace těchto materiálů se dosahuje většinou přimícháním syntetických polymerů nebo upravených přírodních polymerů. Na rozdíl od nově připravovaného materiálu se zmíněné materiály připravovaly metodou vstříkávání.

## ***B. Praktická část***

### **10 Cíle praktické části**

Cílem praktické části diplomové práce je příprava materiálu, jehož hlavními složkami budou celulosová vlákna a termoplastický škrob. V první části bude věnována pozornost získání základní kompozice materiálu s co nejlepšími vlastnostmi, jednak mechanickými a také výrobními. U základní kompozice bude na základě teoretické části porovnávána mez pevnosti v tahu s komerčně prodávanými výrobky z nasávané kartonáže. Rovněž bude sledován vliv obsahu jednotlivých vstupních látek na mechanické vlastnosti. Dále bude proveden test biodegradability a bude zjištěn vliv stárnutí na mechanické vlastnosti materiálu. V druhé části bude cílem dosáhnout hydrofobicity materiálu s použitím látek a metod, které jsou v souladu s myšlenkou biodegradability. Hydrofobicita bude stanovena zkouškami nasákavosti a pevnosti za mokra, u některých vzorků bude měřen kontaktní úhel smáčivosti. U vybraných vzorků bude zkoumána mikrostruktura a lomové plochy zkušebních vzorků pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Další část se bude věnovat možnostem tvorby vícesložkových kompozitů. V závěru práce bude provedeno ekonomické zhodnocení navrženého materiálu. Shrnutí praktické části v bodech je následující:

- Tvorba základní kompozice materiálu
  - Stanovení základních mechanických vlastností
  - Stanovení vlivu obsahu vstupních látek na mechanické vlastnosti
  - Stárnutí materiálu – změna mechanických vlastností
- Dosažení hydrofobicity materiálu
  - Zkoušky nasákavosti – vázková metoda
  - Zkoušky pevnosti v tahu za mokra
  - Měření kontaktního úhlu smáčení
- Skenovací elektronová mikroskopie
- Tvorba vícesložkových kompozitů
- Posouzení biodegradability

### **11 Použité pomůcky**

Pro zhotovení vzorků a jejich následnému zkoušení bylo použito vybavení chemické laboratoře a další specializované přístroje. Výčet pomůcek je následující: vařič ETA 2107, vařič IKA RCT basic, míchací motor Heidolph RZR 2020, míchací motor IKA RW 16 basic, laboratorní váha DENVER INSTRUMENT PK 352 s přesností 0,01 g, kádinky o objemech 0,3 – 1,5 l, odsávací baňka, exsikátor, Buchnerova nálevka různých velikostí, mikroskop, trhací stroj Zwick Roell, sušárna PREMEO KBC G – 100/250.

### **12 Výrobní proces**

Výrobní proces se skládá z několika operací. Nejdříve se připravují vstupní suroviny, což znamená především rozvláknění celulosy. Tento proces spočívá v rozmixování vhodného množství sběrového papíru s vodou. Vodná suspenze u nasávané kartonáže je tvořena z 99 % vodou a zbylé procento jsou suroviny tvořící kartonáž po vysušení. Poměr vody a celulosových vláken byl vzhledem k dostupným nádobám stanoven na 1,5 % celulosy, tedy

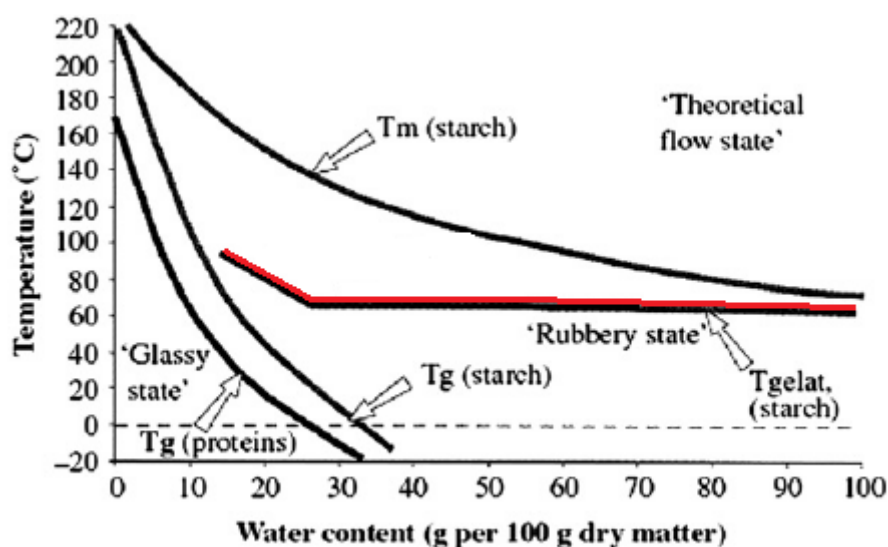
15 g na 1000 ml vody. Druhou operací při přípravě materiálu je plastifikace škrobu. Ta se běžně provádí v šnekových protlačovacích strojích, ve kterých se kromě zvýšené teploty a účinku plastifikátoru uplatňuje ještě tlakové působení šneku a škrob tak snáze podstupuje dekompozici vodíkových vazeb mezi jednotlivými molekulami. V laboratoři byla plastifikace škrobu dosažena ohřevem příslušného množství škrobu, glycerolu a vody ve vodní lázni za stálého intenzivního míchání.



Obr. 16 plastifikace bramborového škrobu

Plastifikace probíhala při 80 °C po dobu 20 minut. Teplota byla zvolena na základě následujícího grafu, který znázorňuje průběh teploty plastifikace škrobu s rostoucím obsahem vody. Křivka teploty plastifikace (vyznačena červeně) od obsahu vody nad 25 % zůstává konstantní na teplotě okolo 70 °C. Aby byla zachována dobrá tekutost škrobu po plastifikaci, byl termoplastický škrob připravován v poměru 1:20, tedy 10 g sušiny a 200 ml vody. Sušinu tvořilo 8,5 g škrobu a 1,5 g glycerolu.





Obr. 17 graf strukturních stavů bramborového škrobu [30]

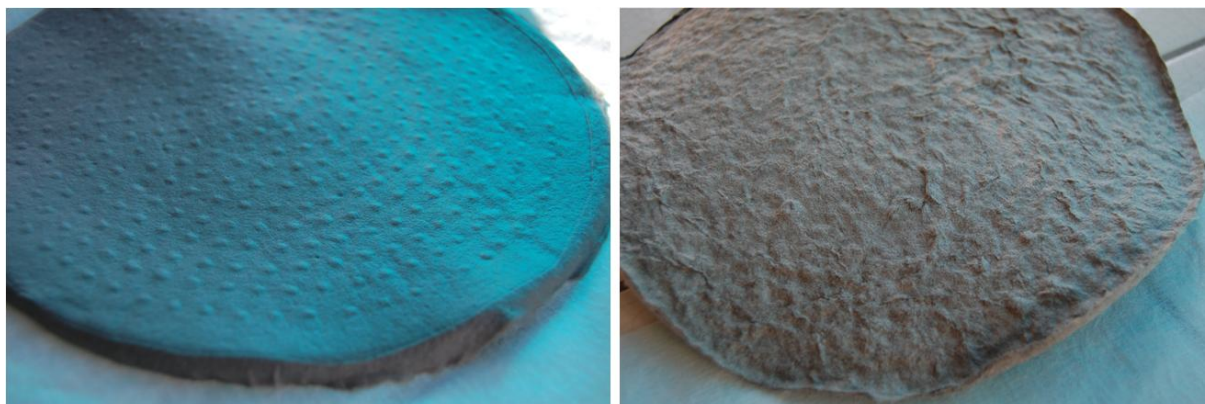
V momentu, kdy je plastifikovaný škrob připravený, je přesunut do exsikátoru, kde je z něj po dobu 4 minut odsáván vzduch. Poté je škrob přidán do vodné suspenze celulosových vláken a celá směs je promíchána. V případě hydrofobizace může být v tuto chvíli do směsi přidáno hydrofobizační činidlo. Směs je následně nalita do Büchnerovy nálevky, ve které je položen filtrační papír. Přes filtrační papír je odsávána voda a v nálevce zůstává výsledný mokrý výrobek.



Obr. 18 snímky výrobního procesu - odsávání vodné suspenze

Mokrý výrobek se vyjme z nálevky, oddělí se od filtračního papíru a následuje fáze sušení. Sušení vzorku může probíhat na vzduchu, nebo v sušárně. Vlivem vlhkosti sušícího prostředí

se ale liší koncové rovnovážné hmotnosti výrobků u jednotlivých procesů. Průběh hmotnosti po odsátí vody ve formě a po vyjmutí vzorku z formy je zaznamenám v grafu v kapitole 13.5.



Obr. 19 mokrý a usušený výrobek z nového materiálu

## 13 Tvorba základní kompozice

Cíle tvorby základní kompozice byly dva. První cíl byl vytvořit reprodukovatelný výrobní proces, který umožní opakovanou přípravu vzorků s co nejvíce podobnými vlastnostmi a druhým cílem bylo získat kompozici nového materiálu takovou, aby vycházela z poznatků získaných v rešeršní části a aby dosahovala stanovených vlastností. Těmito vlastnostmi byla mez pevnosti v tahu za sucha alespoň 4,5 MPa, tedy hodnota, kterou dosahoval referenční vzorek od výrobce Vernacare a dále biodegradabilita materiálu v půdním prostředí v krátkém časovém horizontu.

### 13.1 Složení základní kompozice

Základní kompozici po provedení důkladného rozboru vlivů jednotlivých složek na připravovaný materiál tvoří celulosová vlákna (papírovina), termoplastický škrob a voda. Vzorky na kterých byly provedeny testy vlastností, byly připravovány z 1 litru vodné suspenze obsahující 15 g papíroviny, tedy 15 g rozmixovaného novinového papíru. Toto množství odpovídá poměru vláken k vodě při výrobě nasávané kartonáže. Připravené vzorky byly kruhového tvaru s průměrem 180 mm a tloušťkou pohybující se okolo 1,5 mm. Nejlepších komplexních vlastností dosáhl vzorek s 60 ml termoplastického škrobu a stal se tak vstupním vzorkem pro dosažení hydrofobních vlastností připravovaného materiálu.

Termoplastický škrob byl připraven v kádince o objemu 400 ml, ve složení 8,5 g bramborového škrobu od výrobce Lyckebý Amylex, a.s., 1,5 g glycerolu od výrobce Lach – Ner s.r.o. a 200 ml H<sub>2</sub>O. Termoplastický škrob byl takto připravován z důvodu dostatečné tekutosti a možnosti přípravy 3 vzorků z jedné série připraveného TPS. V 60 ml takto připraveném TPS byly 3 gramy vstupních surovin, konkrétně 2,55 g bramborového škrobu a 0,45 g glycerolu. S tímto obsahem TPS stoupla hmotnost vstupních surovin (bez H<sub>2</sub>O) na 1 vzorek na 18 g, přičemž ve vzorku bylo obsaženo 83,3 % papíroviny a 16,7 % adhezního činidla, tedy termoplastického škrobu. U výrobců nasávané kartonáže se obsah adhezního činidla dle patentů pohybuje v rozpětí 5 – 20%. Složení základní kompozice pro připravovaný materiál je shrnuto v následující tabulce. V dalších kapitolách bude vzorek s tímto složením označován jako vzorek K60. Množství glycerolu při přípravě TPS bylo zvoleno na základě

článku č. 9 uvedeném v kapitole 9, který uvádí snížení meze pevnosti TPS s vyšším obsahem glycerolu.

Tab. 3 složení vzorku základní kompozice nového materiálu

Složka č.	Název	Složení	Množství
1	Papírovina	Novinový papír	15 g
		H <sub>2</sub> O	1000 ml
2	Termoplastický škrob	Bramborový škrob	2,55 g
		Glycerol	0,45 g
		H <sub>2</sub> O	60 ml

### 13.2 Mez pevnosti v tahu

Pro základní kompozici byly stanoveny dva rozhodující parametry, mez pevnosti v tahu a biodegradabilita materiálu. Vzhledem k tomu, že všechny použité složky pro tvorbu základní kompozice spadají do kategorie přírodních biopolymerů, bylo jasné, že materiál bude biodegradabilní. Mez pevnosti se tak stala jediným parametrem pro tvorbu základní kompozice, nicméně při přípravě vzorků se objevil další parametr, který bylo nutné započítat. Při zkoušení různého složení základní kompozice, se projevil vliv obsahu adhezního činidla na odsávateľnost vzorků. Ta se tak stala vedle kvantitativní meze pevnosti kvalitativním parametrem.

Při měření meze pevnosti připravovaného materiálu bylo porováno několik kompozic připravovaného materiálu. Vzorek z nasávané kartonáže lze připravit odsátím vodné suspenze tvořené pouze papírovinou a vodou. Plastifikace škrobu lze dosáhnout pouze použitím vody jako plastifikátoru. Vzorky, které byly porovány, jsou uvedeny v následující tabulce i s naměřenými hodnotami pevnosti. Zkoušky pevnosti v tahu byly vždy provedeny na zkušebních vzorcích o rozměru 150 x 20 mm a pro jednu kompozici byly vždy provedeny 3 tahové zkoušky. Předzatížení vzorků bylo 0,5 N a zatěžování bylo stanoveno pomocí rychlosti oddalování horních a spodních čelistí trhačického stroje na 10 mm/min. Uvedené hodnoty v tabulce jsou vždy aritmetickými průměry naměřených hodnot.

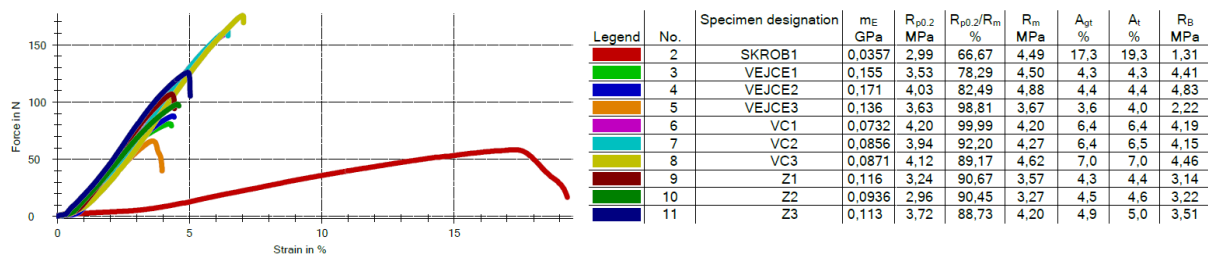
Tab. 4 srovnání složení a meze pevnosti v tahu nového a srovnávaných materiálů

vzorek č.	označení	obsah papíroviny [g]	obsah škrobu [g]	obsah glycerolu [g]	Rm [MPa]	σ [1]
1	VC	80 - 95 % hmotnosti	-	-	4,36	0,18
2	OV	neznámý	-	-	4,35	0,5
3	Z	15	0	0	3,68	0,39
4	KG-	15	3	0	8,44	0,48
5	K60	15	2,55	0,45	9,92	0,4

Vzorek s označením VC je z výrobku od společnosti Vernacare. Vzorek označený jako OV je z obalu na vejce, který je také vyráběn technikou vakuového odsávání vodné suspenze. Označení Z značí pouze suspenzi papíroviny s vodou, KG- značí papírovinu, termoplastický škrob bez glycerolu a vodu a vzorek K60 obsahuje papírovinu, TPS složený ze škrobu i glycerolu a vodu. Nejlépe ze zkoušek vyšla kompozice s TPS obsahujícím glycerol i vodu. Na obr. č. 20 je záznam z tahové zkoušky některých vzorků. Důležitý je červeně označený vzorek, který představuje kompozici K60, nicméně dosáhl hodnoty meze pevnosti pouhých



4,49 MPa. Tato hodnota byla naměřena při první přípravě vzorku s TPS a během poznávání nedostatků výrobního procesu a jejich zlepšování byla více než zdvojnásobena na hodnotu 9,92 MPa při zachování stejného složení.



Obr. 20 záznam z tahové zkoušky prvních vyrobených vzorků a konkurenčních materiálů

Použití TPS jako adhezivního činidla se ukázalo jako dobrý krok, byla navýšena mez pevnosti materiálu a také jeho plasticita.

Dalšími faktory, které ovlivňují pevnost připravovaného materiálu, se ukázaly být odsátelnost vodné suspenze a způsob lití vodné suspenze do formy. Odsátelnost závisí čistě na složení a viskozitě vodné suspenze. V prvních měsících přípravy zkušebních vzorků byla suspenze lita do formy ve třech fázích, po každé fázi došlo k odsátí vody z formy, vylití odsávací baňky a lití další vrstvy. U vzniklého vzorku tak nedošlo k dostatečnému propojení vláken mezi jednotlivými licími vrstvami a to mělo záporný dopad na mechanické vlastnosti. V případě, kdy byla všechna suspenze nalita do formy naráz, musela být odsávací baňka vyprazdňována v rychlém časovém sledu, protože neměla dostatečný objem na pojmání veškeré odsáté vody, nicméně takto připravené vzorky dosahovaly značně lepších mechanických vlastností.

### 13.3 Vliv termoplastického škrobu

Po zjištění kladného vlivu TPS na mechanické vlastnosti připravovaného materiálu bylo zapotřebí zjistit, jaký je jeho nejvhodnější obsah. Pro tento rozbor byly zhotoveny nové vzorky, označené podle objemového množství TPS přidaného k papírovině s vodou jako K30, K60, K90 a K120. Složení vzorků a naměřené hodnoty meze pevnosti uvádí tab. č. 5.

Tab. 5 mez pevnosti v tahu a obsah vstupních látek u vzorků nového materiálu

vzorek č.	označení	obsah papíroviny [g]	obsah škrobu [g]	obsah glycerolu [g]	R <sub>m</sub> [MPa]	σ [1]
1	K30	15	1,275	0,225	4,54	0,31
2	K60	15	2,55	0,45	7,58	0,39
3	K90	15	3,825	0,675	10,2	0,5
4	K120	15	5,1	0,9	6,57	0,89

Největšího zpevnění materiálu bylo dosaženo u kompozice K90, tedy přilitím 90 ml termoplastického škrobu k vodné suspenzi. Dalším zvyšováním koncentrace TPS už ale ke zlepšení mechanických vlastností nedošlo. Druhým faktorem, který byl ovlivněn množstvím TPS v suspenzi, byla viskozita. S rostoucím obsahem TPS rostla, což zapříčinilo zhoršení odsátelnosti vody po nalití do formy. Při odsávání vody u vzorku K30 došlo k úplnému odsátí během 45 sekund, zatímco u vzorku K120 se doba odsání zvýšila na několik minut a i poté byl vzorek značně mokrá. Kompromisem mezi snadností odsávání a získanými mechanickými vlastnostmi byla za nejlepší variantu zvolena kompozice K60 u které odsátí

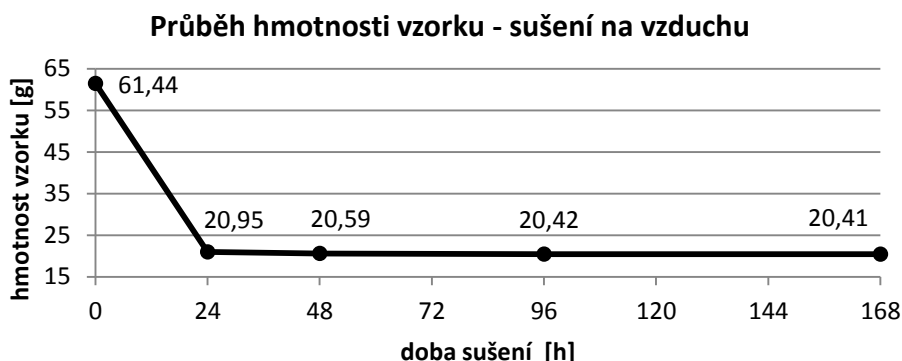
vody z formy trvá okolo 1 minuty. V dalších částech práce, při tvorbě kompozitů a hydrofobizaci materiálu bylo vycházeno právě z této kompozice.

### 13.4 Použití minerálního plniva

Jedním z úkolů práce bylo využití plastických a neplastických minerálních plniv při přípravě nového materiálu. Pro základní kompozici bylo použito plastické plnivo Cloisit Na, což je čistý montmorilonit. Cloisit Na od společnosti Southern Clay Products, Inc, je dodáván ve formě 2 % vodného roztoku a do základní kompozice K60 byl přidán v množství 1 g sušiny, tedy 50 ml suspenze. Cloisit Na měl sloužit jako plnivo, jeho hlavním úkolem tedy bylo vyplnit nezaplňené prostory mezi celulosovými vlákny a TPS. Předpoklad byl, že tato funkce zajistí materiálu lepší vlastnosti jak mechanické, tak hydrofobní. Pro porovnání kompozice K60 a K60Cl, tedy základní kompozice s Cloisitem Na, byly připraveny nové vzorky, u nichž byly při tahových zkouškách naměřeny hodnoty meze pevnosti 5,94 a 6,27 MPa. Použití plniva tedy způsobilo nárůst meze pevnosti o 5,5 %, zhoršila se ale odsátelnost suspenze na dvojnásobek času oproti suspenzi bez Cloisitu. Z tohoto důvodu nebyl Cloisit Na do původní kompozice zařazen. V dalším průběhu praktické části byl prověřen vliv dalších plniv, Cloisitu 30B a neplastického plniva ve formě bambusových vláken.

### 13.5 Stárnutí materiálu

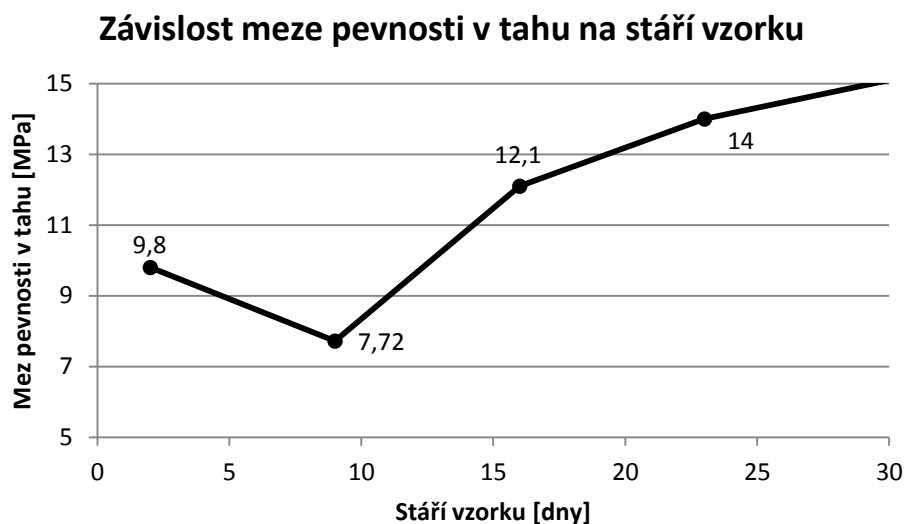
Vlivem vysychání materiálu se mění jeho mechanické vlastnosti. Časový průběh hmotnosti zkušební vzorku K60 v závislosti na čase je zaznamenán v následujícím grafu.



Obr. 21 graf průběhu hmotnosti vzorku K60 v průběhu sušení na vzduchu

Hmotnost vstupních látek u vzorku K60 je 18 g, materiál si tedy po týdnu sušení na vzduchu uchoval 11,8 % vlhkosti. Lze říci, že vzhledem k dané vlhkosti okolního prostředí, která se pohybovala v hodnotách mezi 35 – 45 %, výrobek dosáhne rovnovážné hmotnosti zhruba po týdnu sušení na vzduchu. Mokrý výrobek, tedy výrobek vyjmutý z formy, obsahuje 70,7 % vody, což odpovídá standardní hodnotě uváděné při výrobě výrobků z nasávané kartonáže. Při sušení vzorku v sušárně podobu 3 hodin na teplotě 100 °C dosáhne vzorek konstantní hmotnosti 18,92 g, což odpovídá obsahu vody 4,86 %. U technologie vakuového odsávání nasávané kartonáže je uváděna hodnota vlhkosti po sušení 5 – 8 %.

U vzorku K60 sušeném na vzduchu byl proveden test závislosti meze pevnosti v tahu na stáří zkušební vzorku. Průběh meze pevnosti během 1 měsíce testování je zaznamenán v následujícím grafu.



Obr. 22 graf průběhu meze pevnosti v závislosti na stáří vzorku K60

Naměřené hodnoty byly změřeny druhý, devátý, šestnáctý a třidvacátý den od výroby vzorku. S klesajícím obsahem vody ve vzorku klesala jeho plasticita, jak ukazuje záznam z tahové zkoušky v obrazové příloze, hodnota meze pevnosti v tahu naopak rostla. Materiál tedy postupem času křehne.

## 14 Dosažení hydrofobních vlastností

Po stanovení základní kompozice bylo zapotřebí dosáhnout hlavní užitné vlastnosti nového materiálu – odolnosti proti vlhkosti. Společnost Vernacare u některých svých výrobců deklaruje odolnost proti vodě s mycím prostředkem po dobu 2 hodin při teplotě vody 45 °C. Jako mycí prostředky Vernacare uvádí mýdla, kondicionéry nebo šampóny. Odolnosti proti vlhkosti a mycím prostředkům je u výrobců Vernacare docíleno přísadou Mystolene D2404. Výrobce tohoto fluorovaného uhlovodíku Catomance Technologies uvádí v průvodní dokumentaci biodegradabilitu této látky, nicméně v sekci doprovodných škodlivých účinků uvádí zanedbatelnou toxicitu. Toxicita je rovněž zmiňována v případě spalování této látky. Vazba mezi uhlíkem a fluorem je v organické chemii považována za jednu z nejsilnějších, dá se tedy předpokládat, že degradace této látky bude probíhat velice dlouhou dobu. U připravovaného materiálu tedy byla snaha nahradit tuto látku látkou na přírodní bázi, se zajištěním stejných užitných vlastností.

Dosažení odolnosti proti vlhkosti bylo prováděno ve dvou rovinách, první byla dosažení odolnosti proti vlhkosti v celém objemu materiálu, v druhé byla snaha o vytvoření souvislé povrchové vrstvy odolné proti vlhkosti. Pro srovnání připravených vzorků se vzorkem od společnosti Vernacare byly použity 3 metody zkoušek odolnosti proti vlhkosti. U objemové hydrofobizace se jednalo o tahové zkoušky v mokřém stavu a zkoušku nasákavosti, u povrchové upravených vzorků se jednalo o zkoušku nasákavosti a měření kontaktního úhlu mezi kapalinou a povrchem materiálu. Dosažení hydrofobních vlastností se ukázalo jako těžký úkol, takže kromě materiálů uvedených v řešeršní části (minerální plniva, fermež, přírodní vosk, celofán) byly použity další materiály, zmíněné v následující kapitole. [48]

## 14.1 Použité látky

Kromě dopředu připravených materiálů uvedených v kapitole 10 byly pro dosažení hydrofobních vlastností připravovaného materiálu použity následující látky:

- Cloisit 30B
- Kalafuna
- Modifikovaný škrob
- Dextrin
- Pedisol N121
- Bistrol
- Einar polydisperse

Cloisit 30B od výrobce Southern Clay Products, Inc je modifikovaný montmorillonit používaný jako plnivo při výrobě plastů, ve kterých má za úkol zlepšení některých vlastností, například zvýšení teploty průhybu při zatížení nebo zvýšení pevnosti. Díky modifikaci kvartérní amoniou solí, která zajišťuje Cloisitu 30B hydrofobní charakter, je Cloisit 30B obtížně rozpustný ve vodě, oproti Cloisitu Na je ale rozpustný v některých polymerech, například v glycerolu.

Kalafuna vzniká jako destilační zbytek z pryskyřice borovic, nebo vedlejší produkt při výrobě buničiny. Jedná se o směs slabých organických kyselin, která je při pokojové teplotě nerozpustná ve vodě a její teplota tání se pohybuje mezi 60 – 80 °C. kalafuna se používá jako přísada do tiskařských inkoustů, při výrobě lepidel nebo mýdel, nebo jako přísada v papírenském průmyslu. V kombinaci s lněným olejem a včelím voskem byla dříve používána k impregnaci dřeva. Hlavní použití kalafuny je při pájení, kde zlepšuje roztékavost pájky a rozrušuje žáruvzdornou oxidickou vrstvu vznikající na povrchu roztavené pájky. U připravovaného materiálu byla použita drcená kalafuna od výrobce MIPA HABRY.

Modifikované škroby se využívají v papírenském průmyslu jako klíždla, dále se používají při výrobě některých plastů, v textilním, farmaceutickém a potravinářském průmyslu. Modifikace škrobu spočívá v posílení některé z vlastností škrobu nebo vytvoření vlastnosti nové. Typy modifikací škrobu jsou následující: hydrolýza, oxidace, substituce nebo termická modifikace. Pro připravovaný materiál byl použit kationický škrob modifikovaný epoxy propyl trimetal amonium chloridem od společnosti Lyckeby Amylex, a.s., používaný v papírenském průmyslu pro své dobré adhezní vlastnosti.

V papírenském průmyslu se používá také dextrin – nízkomolekulární polysacharid vyráběný hydrolýzou bramborového škrobu. Dextrin je rozpustný ve vodě a kromě papírenského průmyslu se používá v průmyslu potravinářském, farmaceutickém nebo v pyrotechnice. Jeho vyhledávanou vlastností je lepivost právě v kombinaci s vodou. V připravovaném materiálu byl použit dextrin od výrobce Lyckeby Amylex, a.s..

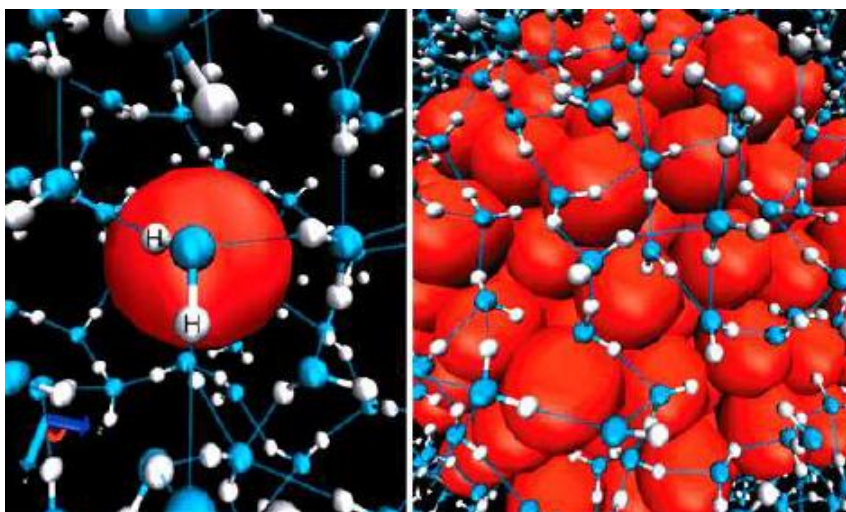
Pedisol N121 je neionogenní disperze polyetyleny ve vodě používaná jako aditivum v textilním průmyslu pro zlepšení pevnosti, šitelnosti a elasticity celulosových i syntetických textilií. Polyetylen je nepolární termoplast, což způsobuje jeho hydrofobní chování. Pro připravovaný materiál byl Pedisol N121 použit díky svojí dobré kompatibilitě se škrobem a dextrinem. Výrobce této látky je společnost Chemtex Děčín a.s..

Bistrol je prostředek na leštění a konzervaci nesavých podlahových krytin od společnosti Druchema. Jedná se o emulzi přírodního vosku a dalších látek ve vodě. Právě díky přírodnímu vosku by měl mít prostředek hydrofobní vlastnosti.

Poslední použitou látkou pro získání hydrofobních vlastností připravovaného materiálu byl Einar Polydispers 101, což je aditivum do polymerních materiálů zcela na přírodní bázi od společnosti Palsgaard. Ta nabízí v řadě produktů Einar antistatická, protizamlžovací činidla a činidla pro správné rozložení barvy v polymeru. Všechny tyto látky jsou vyrobeny z rostlinných olejů a mohou zcela nahradit synteticky vyrobená polymerní aditiva. Charakteristickou vlastností látky je vysoká viskozita a lepivost. [49], [50], [51], [52], [53], [54], [55]

## 14.2 Hydrofobní efekt

Obecně platí, že látky nepolární se ve vodě nerozpouští, mají hydrofobní charakter. U látek polárních je tomu naopak. Voda je polární látkou, která v roztoku vzájemnými interakcemi přes vodíkové vazby tvoří nekonečnou prostorovou síť, viz obr. 23 vlevo. V případě, že voda dosáhne koordinačního nasycení vodíkovými vazbami, je hodnota její volné energie nejnižší a systém stabilizovaný. Voda se tedy v roztoku snaží dosáhnout co největšího počtu vodíkových vazeb pro co nejnižší hodnotu volné energie. Pokud je tedy ve vodném roztoku rozpuštěna málo polární látka, jejíž schopnost interagovat s polárními molekulami vody je omezená, má polární látka tendenci se shlukovat, viz obr. 23 vpravo. Tím se zmenší plocha energeticky nevýhodného rozhraní nepolární molekula – vodný roztok a systém se stabilizuje.



Obr. 23 hydrofobní efekt [57]

Pro připravovaný materiál to znamená, že přidaná hydrofobizační látka musí buď v celém objemu zajistit ochranu hydrofilních celulosových vláken a termoplastického škrobu, nebo musí vytvořit na povrchu materiálu kompaktní vrstvu, skrze kterou vodní molekuly neproniknou, jako tomu je u lotosových listů, jež mají povrch chráněný tenkou voskovou vrstvou. [56], [57]

## 14.3 Aplikace hydrofobizační látky

Hydrofobizační látka byla přidána k suspenzi K60 ve většině případů ve fázi smíchání papíroviny s TPS. Množství přidané látky bylo odměřeno tak, aby se k suspenzi přidal 1 g sušiny hydrofobizační látky, což činilo 5,26 % vstupních látek vyrobeného hydrofobizovaného vzorku K60, jehož váha vstupních látek tak stoupla na 19 g. Výrobce Vernacare uvádí přidání 30 – 40 ml hydrofobizačního činidla na 1 kg sušiny, což při relativní

hustotě činidla 1,0 uvedené výrobcem Mystolene D2404 činí 3 – 4 % vstupních látek výrobků Vernacare.

Látky přidané do kompozice K60 bez předchozí úpravy byly následující: Cloisit Na, Dextrin, Pedisol, Bistol a EINAR Polydispers 101. Některé látky byly obtížně rozpustné ve vodě a byly proto rozpuštěny v glycerolu. Jednalo se o Cloisit 30B a kalafunu. Při použití modifikovaného škrobu byl nahrazen kompletně škrob bramborový. Plastifikace modifikovaného škrobu proběhla bez ohřátí, takže v průběhu přípravy vzorku nebylo potřeba žádného ohřevu. Fermež jako látka nerozpustná ve vodě byla připravena jako emulze s vodou a emulgátorem, kterým byl mycí prostředek Jar. Při aplikaci včelího vosku do matrice byl vosk zahřát nad teplotu tavení, tedy na teplotu 80 °C, a poté byl rozpuštěn v emulzi vody s glycerolem. Papírovina s TPS byly ohřáty rovněž na 80 °C, aby při smíchání obou směsí nedošlo k okamžité krystalizaci vosku.

V případě tvorby povrchové vrstvy byla hydrofobizační látka nanášena na vzorek v poslední fázi odsávání vody z formy – tedy na téměř odsátý vzorek. V případě Cloisitu Na, termoplastického škrobu i včelího vosku (opět v rozpuštěném stavu) byl k nanesení hydrofobizační látky použit malířský štětec, v případě vosku ale docházelo k jeho krystalizaci v průběhu nanášení a vrstva tak nebyla rovnoměrná na celém povrchu. Celofán byl na povrch odsávaného vzorku přilepen pomocí TPS.

#### 14.4 Mez pevnosti v tahu za mokra

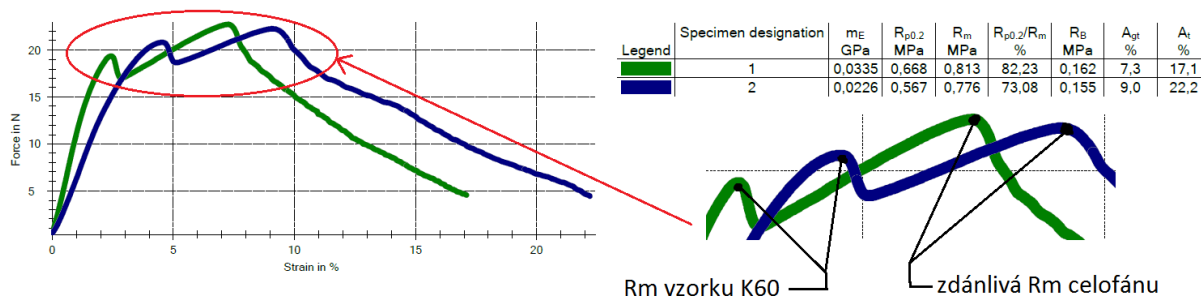
První z provedených zkoušek byla tahová zkouška provedená po kontaktu vzorků s vlhkostí. Vzorky o stejných rozměrech jako v případě zkoušky za sucha byly naloženy do kádinky s vodou po dobu 1 hodiny a poté byly zbaveny přebytečné vody z povrchu utěrkou. Tahová zkouška pak probíhala stejně jako v případě zkoušení za sucha. První byl zkoušen vzorek z výrobku Vernacare, u nějž byla naměřena pevnost v tahu za mokra 2,3 MPa. Oproti suchému stavu tedy pevnost klesla téměř o polovinu. Výsledky tahových zkoušek za mokra u objemově hydrofobizovaných vzorků jsou v následující tabulce.

Tab. 6 mez pevnosti v tahu za mokra u hydrofobizovaných vzorků

vzorek č.	značka	hydrofobizační přísada	$R_{m(w)}$ [MPa]	$\sigma$ [1]
1	K60Cl	Cloisit Na	0,5	0,006
2	K60Cl30B	Cloisit 30B	0,3	0,012
3	K60Ms	modifikovaný škrob	-	-
4	K60Dx	dextrin	-	-
5	K60BWm	včelí vosk - v matrici	0,33	0,021
6	K60BWs	včelí vosk - na povrchu	0,21	0,03
7	K60Kf	kalafuna	0,34	0,016
8	K60Er2	Einar Polydispers 101 (2g)	0,35	0,009
9	K60Er5	Einar Polydispers 101 (5g)	0,28	0,022
10	K60Ped	Pedisol	0,25	0,036
11	K60Bis	Bistol	0,29	0,014
12	K60Fz	fermež	0,71	0,076
13	K60Cf	celofán	0,79	0,15
14	K60Clf	Cloisit Na + fermež (1 + 1g)	0,46	0,026
15	K60	-	-	-

Ani jeden vzorek nedosáhl pevnosti za mokra přes 1 MPa, u vzorků K60, K60Ms a K60Dx dokonce došlo k takovému rozmočení, že tahová zkouška vůbec neproběhla. Nejlepších výsledků dosáhl vzorek s povrchovou vrstvou z celofánu, nicméně celofán se po namočení od vzorku odlepoval. Druhého a třetího nejlepšího výsledku dosáhly vzorky s fermeží a vzorky s Cloisitem Na, proto byl vyroben vzorek s oběma těmito látkami (K60CIF). Působení obou hydrofobizačních činidel ale nepřineslo lepší výsledky. Posledními připravenými vzorky byly vzorky s přírodní emulzí Einar Polydispers 101, u kterých bylo zvýšeno množství přidané ke kompozici K60 na 2 a 5 g. Zvýšení obsahu hydrofobizačního činidla ale nepotvrdilo předpoklad zvýšení hydrofobních vlastností připravovaného materiálu. Viditelným výsledkem tahových zkoušek pak bylo nasáknutí všech připravených vzorků značným množstvím vody, zatímco vzorek z výrobku Vernacare zůstal téměř stejný.

U vzorku s celofánem byla naměřena nejvyšší mez pevnosti za mokra, nicméně z průběhu tahové zkoušky lze říci, že výsledky nebyly objektivní. Celý vzorek se v průběhu tahové zkoušky napjal až k mezi pevnosti základního materiálu K60, která na záznamu tahové zkoušky vytvořila lehký peak. Poté došlo k lomu této části, tahová zkouška ale pokračovala, protože celofán svojí meze pevnosti ještě nedosáhl. S rostoucím napětím nicméně docházelo k prokluzu celofánové vrstvy mezi čelistmi trhacího stroje a základním materiálem a celofán se tak v celé zkoušce nedostal na hranici svojí plasticity. Druhý peak zkoušky tak nepředstavoval ani pevnost hydrofobizovaného materiálu, ani pevnost celofánové vrstvy. Záznam tahové zkoušky znázorňuje následující obrázek.



Obr. 24 záznam tahové zkoušky za mokra vzorku K60 s celofánem

## 14.5 Nasákavost

Negativní výsledky tahových zkoušek potvrdila i zkouška nasákavosti. Ta byla provedena na vzorcích trojúhelníkového tvaru, viz obr. č. 25.





Obr. 25 ukázka vzorků pro zkoušku nasákavosti

Vzorky byly zváženy v suchém stavu, poté byly naloženy 30 minut ve vodě, poté byly znovu zváženy. Nárůst hmotnosti vzorků oproti vzorku Vernacare byl značný. Po zkoušce byly vzorky vloženy do sušárny na 1 hodinu při teplotě 105 °C a poté opět zváženy. Vážení po sušení v sušárně prokázalo, že si vzorky sušené na vzduchu zachovávají větší procento vlhkosti než vzorky ze sušárny. Výsledky zkoušky nasákavosti jsou v následující tabulce.

Tab. 7 záznam zkoušky nasákavosti hydrofobizovaných vzorků

č.v.	značka	hydrofobizační přísada	$m_d$ [g]	$m_w$ [g]	$m_c$ [g]	nasákavost [%]
1	K60Cl	Cloisit Na	0,94	2,12	0,88	225,53
2	K60Cl30B	Cloisit 30B	1,11	3,12	1,09	281,08
3	K60Ms	modifikovaný škrob	0,61	2,06	0,58	337,70
4	K60Dx	dextrin	0,65	2,36	0,63	363,08
5	K60BWm	včelí vosk - v matrici	0,8	1,91	0,74	238,75
6	K60BWs	včelí vosk - na povrchu	1,15	1,98	1,05	172,17
7	K60Kf	kalafuna	0,86	2,72	0,85	316,28
8	K60Er2	Einar Polydispers 101 (2g)	0,87	2,85	0,84	327,58
9	K60Er5	Einar Polydispers 101 (5g)	0,99	3,05	0,96	308,08
10	K60Ped	Pedisol	1,15	3,63	1,24	315,65
11	K60Bis	Bistol	1	3,05	1,03	305,00
12	K60Fz	fermez	0,9	2,15	0,86	238,89
13	K60Cf	celofán	0,74	1,95	0,7	263,51
14	K60CLF	Cloisit Na + fermez (1 + 1g)	0,59	1,92	0,57	325,42
15	K60	-	0,73	1,99	0,69	272,60
16	K60TPS_p	TPS povrchová vrstva	1,01	2,74	0,97	271,29
17	K60Cl_p	Cloisit Na povrchová vrstva	1,6	4,47	1,96	279,38
18	VC	mystolene D2404	0,61	0,95	0,60	155,74



Oproti tahovým zkouškám za mokra byla zkouška nasákavosti provedena i na povrchově upravených vzorcích. Od těch ale nebyl očekáván příznivý výsledek, vzhledem k tomu, že povrchová úprava byla pouze na jedné straně vzorku. Vzorek Vernacare zvýšil svoji hmotnost na necelých 156 procent své původní hmotnosti. Nejblíže se k němu dostal vzorek s včelím voskem na povrchu se 172 procenty původní hmotnosti. Ostatní vzorky se pohybovaly nad hranicí dva a půl násobku své původní hmotnosti, vyjma dvou nejlepších z tahové zkoušky za mokra – Cloisitu Na a fermeže.

Připravený materiál tedy dosahoval vynikajících vlastností za sucha, nicméně jeho nasákavost znemožňovala jeho případné použití ve vlhkých prostředích. S použitím přírodních látek se nepodařilo získat hydrofobní vlastnosti na takové úrovni, jakou dosahují výrobky Vernacare, ani po použití 12 hydrofobizačních činidel. Zdálo se tedy, že výrobci nasávané kartonáže nepoužívají přírodní hydrofobizační činidla z toho důvodu, že jejich aplikace nepřináší požadované výsledky. Články o hydrofobizaci materiálů včelím voskem nicméně naznačovaly, že tato možnost by měla fungovat a to se projevilo po sušení vzorků po zkoušce nasákavosti v sušárně.

## 14.6 Napuštění včelím voskem

Vzorky s povrchovou úpravou včelím voskem prokázali po vzorku Vernacare nejnižší hodnotu nasákavosti. Po vložení vzorku s voskem na povrchu do sušárny došlo k natavení povrchové vrstvy a vosk se během hodiny sušení vpil do matrice tvořené papírovými vlákny a termoplastickým škrobem. Po vyjmutí vzorku ze sušárny a jeho vychladnutí na pokojovou teplotu byl proveden další test nasákavosti s hodnotou nasákavosti 123,8 %.

Jak je vidět na obr. č. 25, na vzorku vloženém do sušárny byla značná vrstva vosku, která byla získána rozpuštěním vosku v kádince s vodou a glycerolem. Pro snadnost výroby vzorku s vpitým voskem byla potřeba nanést vosk na vzorek co nejsnadněji a nejrovnoměrněji. V úvahu připadaly tři možnosti. První byla vosk nahřívát a následně s ním vzorky potírat, tedy stejný princip, jaký se využívá při parafinování lyží. Druhá možnost byla vosk nastrouhat na jemném struhadle a vzorek posypat. Třetí možnost, pomocí které byly připraveny vzorky pro další zkoušení, byla potřetí suchých vzorků K60 voskem s použitím síly. Vzorek měl z formy jemnou texturu, na které měkký včelí vosk dobře ulpíval.

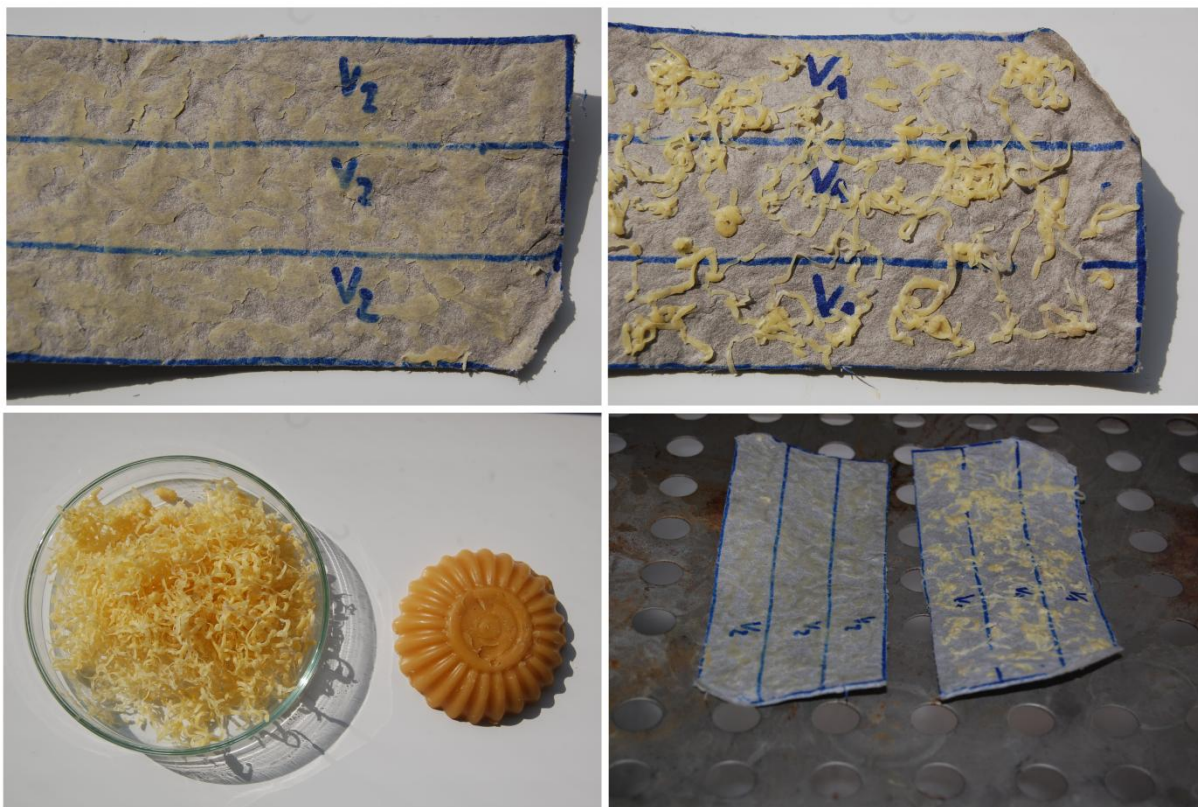
Příprava vzorku tímto způsobem zahrnovala potřetí vzorku voskem z jedné strany, hodinu sušení a vpíjení vosku v sušárně, potřetí druhé strany vzorku voskem a následně sušení a vpíjení vosku z druhé strany vzorku. První tahové zkoušky zaznamenaly následující výsledky:

- Mez pevnost v tahu za sucha 8,96 MPa
- Mez pevnosti za mokra 3,94 a 2,36 MPa

Z jednoho vzorku materiálu lze získat jen 3 vzorky pro tahové zkoušky, proto nebyly hodnoty průměrem 3 vzorků a neobsahují směrodatnou odchylku. Tahové zkoušky za mokra proběhly po půlhodinové expozici vzorků ve vodě a prokázaly, že lze udržet vysokou pevnost materiálu i při jeho kontaktu s vodou. Lomové plochy obou vzorků pak vycházely z oblastí, ve kterých byla patrná místa s nízkým obsahem vosku, která byla před ponořením do vody světlejší, po vynoření naopak tmavší, než správně nasáklé oblasti, jejichž barva se během expozice vodě nezměnila.

Protože výrobce Vernacare ve svých produktových listech uvádí výdrž svých výrobků v kontaktu s vodou po dobu 2 hodin, byl tento test proveden. V testu byly zkoušeny 2 vzorky Vernacare, 3 vzorky s voskem nastrouhaným na struhadle a 3 vzorky voskem potřené. Všech

6 vzorků pak strávilo v sušárně 2 hodiny při teplotě 105 °C. Aby bylo možné kvantifikovat množství vosku spotřebované na hydrofobizaci vzorků, byly vzorky zváženy před nanesením vosku a po jeho vstřebání. Příprava vzorků, ukázka nanášeného vosku a vzorky v sušárně jsou znázorněny na následujícím obrázku.



Obr. 26 příprava vzorků hydrofobizovaných včelím voskem, metoda potření a metoda posypu

V případě nanášení nastrouhaného vosku lze obtížněji dosáhnout rovnoměrné hydrofobizace celého vzorku. Zkoušky rovněž prokázaly, že optimální množství je takové, při kterém nedojde při kontaktu s vodou k žádnému nasáknutí vody, což se u vzorků nepodařilo. Při tahových zkouškách byly počátky lomových ploch vedeny právě z míst, ve kterých nebyl vosk dostatečně zatečený. Obecně se jednalo o středovou část vzorků, jak naznačuje následující obrázek.



Obr. 27 ukázka kritických míst hydrofobizovaného vzorku

Na obrázku je vidět nehydrofobizovaná středová oblast a její nasáknutí vodou po roztržení vzorku. I přes nekompletní ochranu hydrofilních papírových vláken a TPS dosáhly připravené vzorky dobrých výsledků. Shrnutí tahové zkoušky, včetně množství aplikovaného vosku je v následující tabulce. Z tabulky lze vyčíst, že varianta s potřením vzorku voskem dosáhla lepších hodnot meze pevnosti za mokra, zároveň touto metodou bylo spotřebováno menší množství vosku.

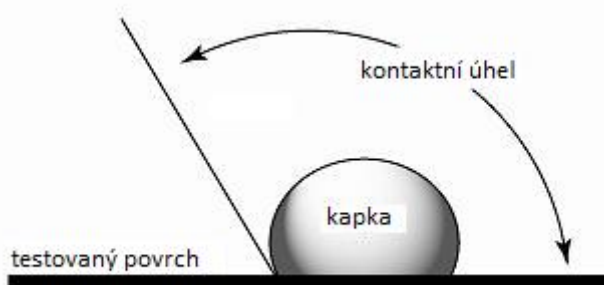
Tab. 8 shrnutí zkoušky meze pevnosti za mokra po 2 hodinovém kontaktu vzorků s vodou

vzorek č.	označení	hydrofobizační činidlo	způsob nanesení	m1 [g]	m2 [g]	$\Delta m$ [g]	Rm [MPa]	$\sigma$ [1]
1	VC	Mystolene D2404	-	-	-	-	2,06	0,1
2	K60V1	včelí vosk	posypání	8,25	10,69	2,44	3,69	0,2
3	K60V2	včelí vosk	potření	7,9	9,94	2,04	4,13	0,88

Po mnohých pokusech byla nakonec dosažena hydrofobicita připravovaného materiálu za pomoci napuštění vzorků včelím voskem. Nárůst hmotnosti vzorku po aplikaci vosku činil 29,58%. S připravenými vzorky byla provedena tahová zkouška za mokra, při které byla naměřena hodnota 4,13 MPa po dvouhodinové expozici vzorků ve vodě. Srovnávaný materiál od společnosti Vernacare v tomto testu dosáhl pevnosti za mokra 2,06 MPa.

## 14.7 Měření kontaktního úhlu smáčení

U povrchově upravených vzorků byl pro srovnání hydrofobních vlastností s vzorkem od výrobce Vernacare měřen kontaktní úhel smáčení mezi povrchem materiálu a nanesenou kapkou vody. Kontaktní úhel smáčení je definován jako úhel, který svírá tečna k povrchu kapky vedená v bodě styku kapky s rozhraním. Jedná se o hlavní charakteristiku kapky kapaliny umístěné na povrchu nerozpustné tuhé látky. Pokud je hodnota úhlu smáčení menší než  $90^\circ$ , kapalina smáčí daný povrch. V případě že je hodnota úhlu smáčení větší než  $90^\circ$ , látka tvořící rozhraní je označována jako hydrofobní.



Obr. 28 ukázka kontaktního úhlu smáčení [61]

Kontaktní úhel smáčení ovlivňují 4 hlavní faktory, kterými jsou drsnost povrchu, chemická nehomogenita povrchu, adsorpce látek přítomných v plynné fázi na povrchu tuhé fáze a hystereze úhlu smáčení. Měření kontaktního úhlu lze provádět metodami přímými nebo nepřímými. Mezi přímé metody patří metoda měření úhlu smáčení na přisedlé kapce nebo přilínající bublině, která byla použita u testovaných vzorků. Metoda spočívá v nanesení kapky na povrch zkoušeného materiálu a změření kontaktního úhlu smáčení pomocí softwarového vybavení.

Měření proběhlo v Ústavu chemických procesů AV ČR v Praze. Ke změření kontaktního úhlu smáčení byla použita CCD kamera SSC - C370 (Sony), opatřena čtyřnásobným objektivem a irisovou clonou. Získané snímky byly vyhodnoceny pomocí softwaru Drop analysis / Image J. Vzhledem k pokroucení vzorků byly pro testy vzorky nařezány na proužky o šířce 3 mm a byla na ně nanášena kapka deionizované vody o objemu  $0,5 \mu\text{l}$  z nanášecí jehly. Kvůli pokroucení a povrchové nehomogenitě vzorků byl kontaktní úhel smáčení u každého vzorku měřen vícekrát. Měřené vzorky byly následující:

- Vzorek od výrobce Vernacare
- Vzorek K60 s povrchovou vrstvou tvořenou Cloisitem Na (K60CL\_p)
- Vzorek K60 s povrchovou vrstvou tvořenou termoplastickým škrobem (K60TPS\_p)
- Vzorek K60 objemově hydrofobizovaný Cloisitem Na a fermeží (1 + 1 g) (K60CLF)
- Vzorek K60 hydrofobizovaný včelím voskem vpitým za zvýšené teploty (K60V)

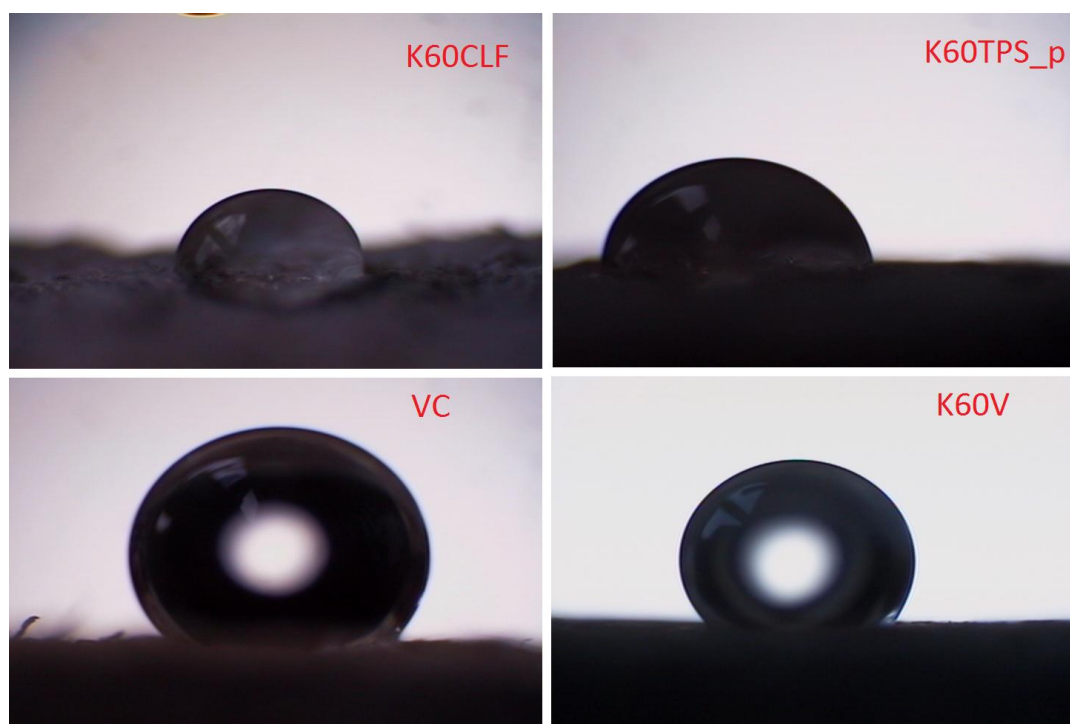
Naměřené hodnoty kontaktních úhlů a jejich průměrné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce. U vzorku K60CL\_p nedošlo ke změření kontaktního úhlu smáčení z důvodu vsáknutí kapky během 2 vteřin po jejím uvolnění z nanášecí jehly.



Tab. 9 určení kontaktního úhlu smáčení jednotlivých vzorků z naměřených hodnot

č. měření	Vernacare		K60TPS_p		K60CIF		K60V	
	kontaktní úhel [°]							
	levá str.	pravá str.	levá str.	pravá str.	levá str.	pravá str.	levá str.	pravá str.
1	142,6	134,9	57,9	48,9	83,6	71,3	110,1	105,3
2	128,7	114,1	69,8	76,8	84,6	84,7	127,4	119,6
3	106,9	99,8	76,6	70,1	101,7	89,8	133,7	125,6
4	117,3	118,3	58,8	46,8	93,8	88,8	120,9	115,7
5	120,2	129,2	51,1	42	90,7	85,3	-	-
6	124,8	126,0	50,1	42,2	80,2	76,7	-	-
aritm. průměr	123,4	120,4	60,7	54,5	89,1	82,8	123,0	116,6
prům. kont. úhel	<b>121,9</b>		<b>57,6</b>		<b>85,9</b>		<b>119,8</b>	

Naměřené hodnoty potvrzují dosažení hydrofobních vlastností u vzorku s včelím voskem, který dosáhl téměř shodného úhlu smáčení jako vzorek od výrobce Vernacare. Vzorek hydrofobizovaný fermeží a Cloisitem Na rovněž potvrdil jistou odolnost proti smáčení kapalinou a povrchově upravený vzorek s vrstvou z TPS dopadl špatně, kdy hodnota kontaktního úhlu smáčení dosáhla hodnoty 57,6° a zařadila tak vzorek hluboko pod hranici nesmáčivých materiálů. Fotky kapek na jednotlivých vzorcích kromě vzorku K60Cl\_p jsou zobrazeny na následujícím obrázku.

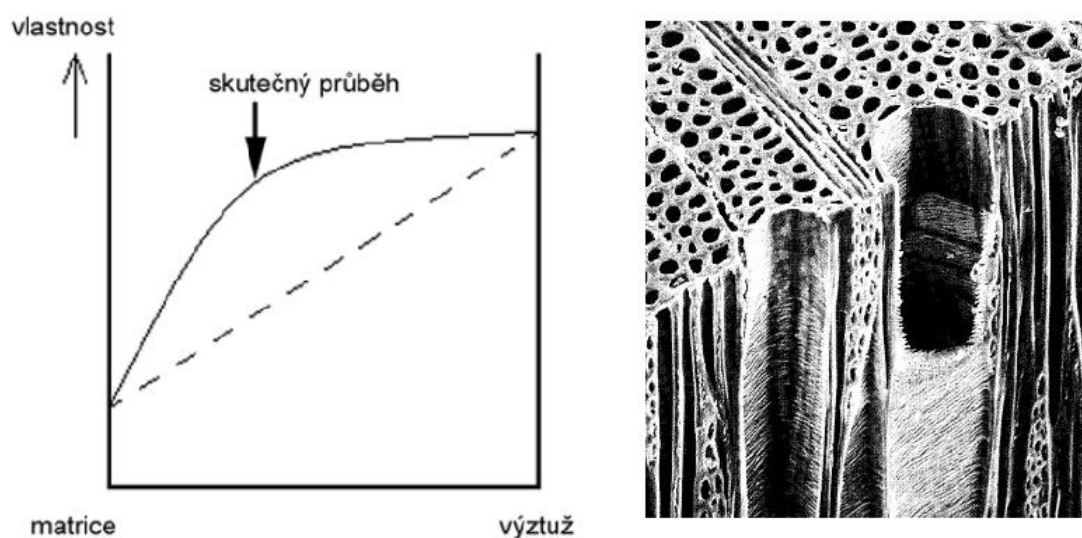


Obr. 29 snímky kapek na hydrofobizovaných vzorcích

## 15 Tvorba vícesložkových kompozitů

Zvyšující se nároky na kvalitu a vlastnosti materiálů dohnaly lidstvo ke zkoušení spojování různých materiálů v jeden celek – kompozit. Za kompozit se dnes označuje heterogenní

materiál z dvou a více složek, které se významně liší svými fyzikálními, chemickými a mechanickými vlastnostmi, přičemž podíl minoritní složky by měl být alespoň 5 %. Mezi složkami kompozitu je pod mikroskopem vidět ostré fázové rozhraní. Jedna fáze kompozitu bývá obvykle spojitá a nazývá se matrice, další fáze bývá nespojitá a nazývá se výztuž. Vlastnosti, kterých obvykle kompozitní materiál dosahuje, jsou lepší než součet vlastností jeho jednotlivých složek. Tento jev se označuje jako synergický efekt.



Obr. 30 grafické vyjádření synergického efektu a mikrostruktura dřeva [58], [59]

Nejnámějším kompozitním materiálem na zemi je dřevo (obr. 30 vpravo). Dřevo je tvořeno sítí protáhlých buněk, které jsou tvořeny několika vrstvami. Samotné vrstvy jsou pak tvořeny celulosovými vlákny v ligninu. Jedná se tedy o vláknový kompozit. Dalšími druhy kompozitů jsou kompozity částicové a sendvičové. Z pohledu matrice se kompozity dělí na kompozity s polymerní, keramickou nebo kovovou matricí.

V případě připravovaného materiálu lze říci, že se jedná o vláknový kompozit s polymerní matricí, kde matrici tvoří termoplastický škrob a výztuží jsou celulosová vlákna (mikrostruktura materiálu v kapitole 19). Tahové zkoušky u připravovaného materiálu ukazují podobné vlastnosti materiálu v jedné rovině, zatímco v rovině kolmé na vzorek by mechanické vlastnosti byly značně horší. Těto vlastnosti se říká anizotropie a je typickou pro kompozitní materiály. Orientace vláken v každém testovaném vzorku byla náhodná, proto každý vzorek dosahoval jiných hodnot meze pevnosti. Z hlediska terminologie kompozitů se toto uspořádání vláken označuje jako 2D. V tomto uspořádání jsou osy vláken rovnoběžné s jednou rovinou, která se nazývá hlavní. V každém libovolném směru v této rovině by materiál měl mít stejné vlastnosti. To ale platí pouze pro ideální modelový příklad, ve kterém by všechna vlákna byla rozložena rovnoměrně a měla stejnou délku. Odchytky vlastností v jednotlivých směrech hlavní roviny lze nicméně označit za běžné. Výrazně odlišné vlastnosti má materiál ve směru kolmém k hlavní rovině. V tomto případě bylo možné vzorky roztrhnout v ruce, což ve směru hlavní roviny šlo velmi obtížně. Připravovaný materiál lze tedy označit jako kompozit příčně izotropní.

V této části práce byla snaha přidat k základní kompozici připravovaného materiálu další složku, která by zlepšila vlastnosti materiálu. Pro tento účel byly použity následující materiály:

- Bambusová vlákna
- Uhlíkové nanotrubičky
- Gáza
- Hedvábí

Bambusová vlákna byla přidána ve formě dlouhých vláken tzv. whiskerů. Jejich délka se pohybovala okolo 20 - 30 mm. Ke kompozici K60 byla přidána ve fázi smíchání TPS s papírovinou v množství 1g. Důležitým faktorem u kompozitů je rozhraní mezi matricí a výztuží. Pokud není rozhraní spojitě, matrice nepřenese napětí v materiálu na výztuž a ta se stává pro materiál spíše koncentrátorem napětí než silným článkem. Tento jev nastal právě v případě bambusu.



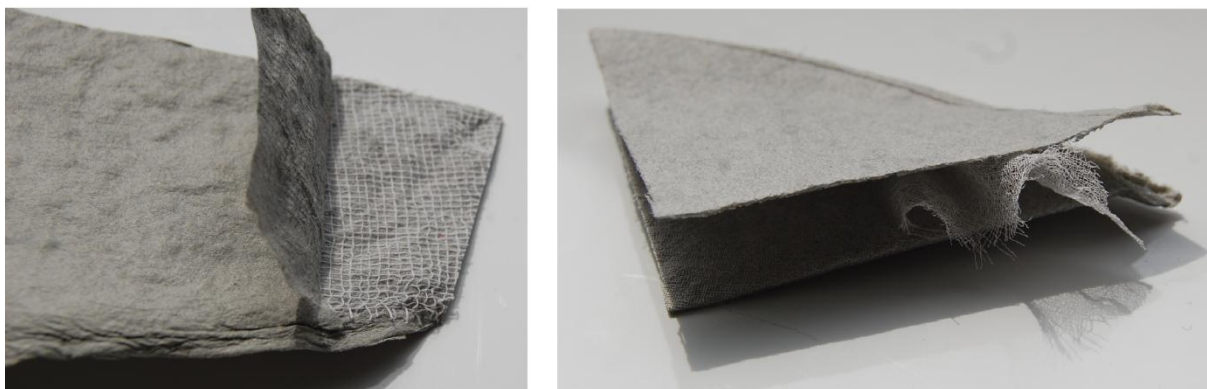
Obr. 31 snímek vzorku kompozitu s bambusovými vlákny

Použití uhlíkových nanotrubic je v dnešní době na vzestupu. Trubičky jsou podlouhlé útvary, jejichž stěny jsou tvořeny atomy uhlíku. Jejich průměr se pohybuje mezi 1 – 100 nm a délka dosahuje až 100  $\mu\text{m}$ . Ke kompozici byly přidány nanotrubičky o průměru jednotek nm a délce desítek  $\mu\text{m}$ . Jejich předností je extrémní pevnost, nicméně bylo obtížné je do kompozice přidat. V prvním případě byly přidány ne fázi smíchání vstupních látek, ale vytvořily shluky a nerozptýlily se v materiálu. V druhém pokusu byla vlákna rozmixována spolu s novinovým papírem a došlo k jejich rovnoměrnému rozptýlení. Přidané množství bylo opět 1g.



Obr. 32 ukázka vícesložkového kompozitu s uhlíkovými nanotrubicemi

Přídavkem gázy a hedvábí se z vláknového kompozitu TPS a celulosových vláken stal částečně sendvičový kompozit. Gáza i hedvábí jsou tkaniny tvořené přírodními vlákny, která jsou spletena do pevné vrstvy. Vrstvy těchto tkanin obsahují kromě vláken také dutiny, skrze které mělo dojít k propojení matrice. Na následujících obrázcích jsou vidět oba případy kompozitů. V případě gázy došlo k propojení vrstev nad a pod gázou, u hedvábí byly dutiny příliš malé a jednotlivé vrstvy se po usušení vzorku odlupovaly. Oba dva materiály byly přidány ke kompozici K60 ve fázi formování, kdy byly položeny na první odlitou vrstvu a následně byly zality další vrstvou materiálu.



Obr. 33 ukázka vícesložkového kompozitu, vzorek K60 vyztužený gázou a hedvábím (vpravo)

Na všech připravených kompozitech byly provedeny tahové zkoušky za sucha, jejichž výsledky jsou uvedeny v následující tabulce.



Tab. 10 záznam z tahové zkoušky vícesložkových kompozitů

vzorek č.	značka	přidaná látka	$R_m$ [MPa]	$\sigma$ [1]
1	K60BF	bambusová vlákna	7,77	0,46
2	K60CF	uhlíková vlákna	5,68	0,04
3	K60GL	gáza 1 vrstva	9,36	0,48
4	K60SL	hedvábí 1 vrstva	6,32	0,38
5	K60	-	7,58	0,39

Vzorky byly připraveny ze stejné dávky papíroviny a ve stejný den jako vzorek K60 uvedený v tabulce, vyhodnocení je tedy vztažené právě k tomuto vzorku. U uhlíkových nanotubic došlo k poklesu meze pevnosti v tahu, stejně jako v případě vrstvy z hedvábí. Bambusová vlákna nepřinesla výraznější zlepšení meze pevnosti. Vzorek s gázou zaznamenal nárůst pevnosti v tahu o 23,48 %, navíc vzorek po tahové zkoušce nebyl na dvě části, došlo pouze k přetržení jeho papírové části. Gáza tedy může posloužit jako výztuž připravovaného materiálu, její výhodou pak bude zaručení pevnosti materiálu i po ztrátě jeho tvaru. [60]

## 16 Biodegradabilita

Jednou z podmínek při návrhu nového materiálu byla podmínka biodegradability. Podle směrnice evropského parlamentu a rady 94/62/ES z 20. prosince 1994 o obalech a obalových odpadech musí být biologicky rozložitelné (biodegradovatelné) obaly takové povahy, aby byly schopné se podrobit fyzikálnímu, chemickému, tepelnému či biologickému rozkladu, umožňujícím, aby se převážná část vzniklého kompostu nakonec rozložila na oxid uhličitý, biomasu a vodu.

Norma ČSN EN 13432 – Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci – zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu, udává podmínky pro biodegradabilitu a kompostovatelnost obalových materiálů. Za biodegradovatelný materiál lze označit takový materiál, který se během 180 dnů rozloží alespoň z 90 % na produkty degradační přeměny, tedy na minerály (biomasu),  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

Laboratorní zkoušky prokazování biodegradability jsou popsány v následujících normách:

- ČSN EN ISO 14851 – stanovení úplné aerobní biodegradability plastů ve vodném prostředí – metoda měření spotřeby kyslíku v uzavřeném respirometru
- ČSN EN ISO 14852 – stanovení úplné aerobní biodegradability plastů ve vodném prostředí – metoda stanovení uvolněného oxidu uhličitého
- ČSN EN ISO 14855 – stanovení úplné aerobní biodegradability za řízených podmínek kompostování

Pro provedení laboratorních zkoušek nebyla zajištěna potřebná výbava, proto byla zkouška biodegradability provedena bez normativních podkladů. Protože se materiál skládá pouze z přírodních látek, lze ho jako biodegradovatelný označit i bez zkoušek. Pro změření stupně rozpadu byla navržena zkouška biodegradability v půdě, při které bylo 6 vzorků zakopáno do běžné zahradní půdy. Vzorky byly před zakopáním zváženy, stejně tomu mělo být i po jejich vyndání z půdy. Doba, po kterou byly vzorky zakopány, byla stanovena na 6 týdnů. Zakopané vzorky byly 3 různých kompozic, od každé byly zakopány 2 vzorky, z nichž byl každý zakopán na jiné místo. Zakopané kompozice byly K60, K90 a K60Cl, v době provedení zkoušky ještě označovaná jako K30Cl. Vzorky byly po 4 týdnech zkontrolovány, nicméně již

po 4 týdnech nebyl nalezen ani jeden kompletní vzorek, čímž odpadla možnost zvažení vzorků po ukončení testu. Pro hodnocení biodegradability byl proto použit pořízený obrazový materiál.



Obr. 34 ukázka vzorku K30Cl po 4 týdnech v půdním prostředí

Na obrázku 34 je ukázka vzorku K60Cl po 4 týdnech v půdě, jednalo se o nejzachovalejší vzorek. Vzorky K90 nebyly nalezeny vůbec, nebo jejich zbytky nebyly identifikovány. Po 6 týdnech byly z půdy vytaženy vzorky znázorněné na obr. č. 35.



Obr. 35 ukázka vzorků po 6 týdnech v půdním prostředí

Z nápisů na vzorcích byly rozpoznány kousky vzorků kompozice K60 a větší kousky vzorků kompozice K60Cl. Vzorky K90 nebyly identifikovány. Po vyjmutí vzorků z půdy byly vzorky následně očištěny od hlíny, umyty ve vodě a vysušeny v sušárně při 105 °C po dobu 1 hodiny. Na umytých i vysušených vzorcích bylo patrné biologické napadení plísňového charakteru. Všechny vzorky ztratili podstatnou část své původní hmoty, což prokazuje nejlépe úbytek jejich tloušťky. Závěrem zkoušky biodegradability je potvrzení rozkladu materiálu působením mikroorganismů v půdě. Rozklad je závislý na složení materiálu, kdy vzorky s větším obsahem termoplastického škrobu rychleji degradovali než vzorky s přidaným plnivem ve formě Cloisitu Na. Ukázky vzorků po umytí a usušení znázorňuje obr. č. 36. [69], [70]



Obr. 36 vzorky materiálu po 6 týdnech v půdním prostředí, umyté a vysušené

## 17 Mikroskopie

Pro sledování mikrostruktury připraveného materiálu byly pořízeny snímky na skenovacím elektronovém mikroskopu. Snímky byly zhotoveny na pracovišti regionálního technologického institutu (RTI) při ZČU v Plzni. Vzorky materiálu, na kterých byly snímky pořízeny, byly kompozic K60Cl, K60 sušeno pod tlakem a K60V. Snímky byly pořízeny z povrchu vzorku, z výbrusu a z lomové plochy vzorku po tahové zkoušce a jsou součástí příloh diplomové práce.



Obr. 37 ukázka vzorků, na kterých byly pořízeny snímky mikrostruktury nového materiálu

Protože se jedná o nevodivý materiál, byly snímky pořízeny v režimu sníženého vakua. Zobrazení je závislé na detekci signálu emitovaného vzorkem. Při kontaktu primárního

svazku elektronů s povrchem vzorku dochází k emisi několika druhů signálů, z nichž nejčastěji sledované jsou signál sekundárních elektronů (snímek se signálem VPSE) a signál zpětně odražených elektronů (snímek se signálem NTS BSD). V závislosti na typu zobrazení mají snímky odlišný kontrast. U sekundárních elektronů na snímcích převažuje topografický kontrast, který lépe zachycuje topografii povrchu, tedy jeho prostorové uspořádání. K větší emisi sekundárních elektronů při kontaktu primárního svazku se vzorkem dochází při nižším úhlu dopadu svazku. To znamená, že místa skloněná k primárnímu svazku emitují větší množství sekundárních elektronů než místa orientovaná kolmo ke svazku, a na snímku se jeví jako místa světlá. U zpětně odražených elektronů převládá kontrast materiálový, který je závislý na průměrném atomovém čísle oblasti dopadu primárního svazku na vzorku. Místa s větším průměrným atomovým číslem emitují větší množství odražených elektronů a na snímku se jeví jako světlá místa.

### 17.1 Popis snímků

Na snímcích výbrusů a povrchu je dobře viditelná náhodná orientace vláken. U snímků výbrusů se zdá, jakoby celulosová vlákna tvořila jen malou část materiálu, ne všechna vlákna jsou ale orientována rovnoběžně s rovinou výbrusu a tak tvoří na snímcích neohrazená místa neurčitých tvarů. Ze snímků lze odhadnout přibližnou velikost celulosových vláken tvořících výztuž materiálu. Jejich rozměry byly odhadnuty na jednotky mm na délku a 10 – 50  $\mu\text{m}$  v průměru.

U vzorku K60Cl, tedy základní kompozice s 1 g Cloisitu Na jsou v režimu odražených elektronů dobře znatelná místa, ve kterých je Cloisit přítomen a zaplňuje mezery mezi jednotlivými celulosovými vlákny. Lomová plocha tohoto vzorku ukazuje vrstevnatost materiálu, která vzniká nejspíše ve fázi odsávání vody z formy, při přerušovaném lití suspenze do formy.

Vzorek K60 sušený pod tlakem odhaluje na snímku, proč dosahuje tak dobrých mechanických vlastností. Mezi vlákny celulosy a zbytkem materiálu nejsou prakticky žádné mezery a všechny složky materiálu jsou tak k sobě pevně spojeny jednak vlivem TPS a také vodíkovými vazbami, které vznikají mezi jednotlivými vlákny.

Vzorek K60V vykazuje oproti ostatním vzorkům bublinatost. Na snímcích jsou patrné dutiny kruhového tvaru. Dutiny mohou být od vosku, který tudy zatékal do materiálu a vpíjel se do okolních vláken, nebo je vytvořily bubliny plynů unikajících z tuhajícího vosku vpitého do materiálu. Jiná příčina bublin není pravděpodobná, vzhledem k tomu, že ostatní vzorky bubliny nemají.

## 18 Poznatky z výrobního procesu

Během tvorby experimentální části diplomové práce bylo zhotoveno přibližně 50 vzorků připravovaného materiálu různých kompozic (průměr 20cm). Z tohoto počtu opakování výrobního procesu bylo vyzorováno několik poznatků, které zásadně ovlivňují kvalitu připraveného materiálu. Hlavními faktory ovlivňujícími kvalitu materiálu jsou:

- Kvalita připravených surovin, zejména papíroviny
- Způsob odlévání suspenze do formy
- Přidané látky a jejich množství



Papírovina byla pro výrobu vzorků získávána rozmixováním novinového papíru. Jemnost namixované suspenze má vliv na homogenitu připraveného materiálu. Obvykle bylo 100 g papíroviny mixováno s 3,5 litry vody po dobu 60 sekund. V případě mixování poloviční dobu se při odlévání suspenze do formy tvořili v materiálu hrudky a materiál šel celkově hůře odsát, což se projevilo negativně na jeho mechanických vlastnostech.

Způsob odlévání suspenze do formy také hrál svoji roli na kvalitě materiálu. Lití na více vrstev prokázalo horší mechanické vlastnosti než lití najednou. U lití najednou bylo potřeba dodržet pomalou rychlost plnění formy, aby v místě kontaktu proudu suspenze s formou nedocházelo k odplavování frakcí materiálu s nižší specifickou hmotností.

Látky přidané k základní kompozici ovlivňovali vlastnosti materiálu někdy pozitivně, někdy negativně. Při tvorbě vzorku s přírodní emulzí Einar Polydispers se prokázalo, že větší množství přísady neznamena navýšení cílených vlastností. Stejně tomu bylo i u množství přidaného termoplastického škrobu. Ten zvyšoval pevnost materiálu jen do určitého podílu k papírovině.

## 18.1 Sušení pod tlakem

Při výrobě nasávané kartonáže lze na konec výrobního procesu namísto volného sušení či sušení v sušárně zařadit sušení pod tlakem, jak uvádějí někteří výrobci. Tato metoda přípravy vzorku nebyla při přípravě nového materiálu použita pro svoji náročnost na vybavení. Aby bylo možné otestovat vliv tlaku na připravovaný materiál, byl jeden vzorek po odsátí umístěn na 72 hodin do svěráku, který simuloval formu, ve které správně sušení pod tlakem probíhá. Jednalo se o vzorek K60, tedy základní kompozici bez plniv a hydrofobizačních přísad. Po vyjmutí vzorku ze svěráku byly provedeny zkoušky nasákavosti a tahová zkouška za sucha i za mokra. Záznam z tahové zkoušky je v obrazové příloze práce. Vzorek se od ostatních lišil hladkostí povrchu a nižší tloušťkou, zhruba o 0,4 mm oproti standardně připraveným vzorkům, které dosahovaly průměrné tloušťky 1,5 mm. naměřené hodnoty zkoušek jsou shrnuty v následujících bodech.

- Nasákavost: 287,6 % (vice než standardně připravený vzorek K60)
- Mez pevnosti za sucha:  $R_m = 17,5 \text{ MPa}$  ( $\sigma = 1,88$ )
- Mez pevnosti za mokra:  $R_{m(w)} = 0,69 \text{ MPa}$

Testy prokázali možnost zlepšení vlastností materiálu při zapojení sušení pod tlakem do výrobního procesu. Vzorek K60 dosáhl téměř dvojnásobné pevnosti v tahu za sucha a vydržel kontakt s vodou po dobu 1 hodiny při zachování meze pevnosti 0,69 MPa. U standardně připraveného vzorku K60 nebylo po kontaktu s vodou možné provést tahovou zkoušku. Na druhou stranu zapojení sušení pod tlakem do výrobního procesu zvyšuje náklady na výrobu materiálu a je potřeba zvážit, jaké hodnoty mechanických vlastností jsou od materiálu požadovány.

## 19 Ekonomické zhodnocení

U každého nového výrobku, materiálu, služby nebo jakéhokoliv předmětu určeného k obchodování je důležitým faktorem jeho konkurenceschopnost. Navržený materiál může dosahovat sebelepších vlastností, ale pokud jeho cena bude několikanásobně větší než u horších konkurenčních výrobků, je možné, že se na trhu stejně neuplatní. O ceně výrobku rozhodují především náklady na jeho výrobu. Hodnocen bude navržený hydrofobizovaný materiál K60V, jehož přímým konkurentem je materiál společnosti Vernacare.

Hodnocení lze provést z různých hledisek, například z ceny surovin na přípravu určitého množství materiálu, nebo podle ceny použitých technologií ve výrobním procesu. Hodnocení z hlediska nákladů na suroviny pro přípravu 1 kg materiálu je shrnuto v následující tabulce.

Tab. 11 ekonomické zhodnocení nového materiálu s materiálem společnosti Vernacare

složka	cena/kg [Kč]	Vernacare		K60V	
		množství na 1 kg [g]	cena [Kč]	množství na 1 kg [g]	cena [Kč]
papírovina	1,725	720	1,242	583	1,006
včelí vosk	72	80	5,76	300	21,6
$Al_2(SO_4)_3$	89	200	17,8	-	-
Mystolele D2404	-	40 ml	-	-	-
Biozynol, Bactolyse	-	0,5	-	-	-
br. škrob	35	-	-	100	3,5
glycerol	28	-	-	17	0,476
		náklady na 1 kg [Kč]	<b>24,80</b>	náklady na 1 kg [Kč]	<b>26,58</b>

Množství jednotlivých surovin byla stanovena na základě patentu Vernacare a procentních podílů jednotlivých složek u materiálu K60V. U materiálu Vernacare do ceny nebyly započítány náklady na biocidy a hydrofobizační aditivum Mystolene, protože nebyla zjištěna cena těchto látek. Společnost Catomance Technologies v e-mailové korespondenci uvedla, že produkt Mystolene D2404 již není součástí její nabídky. Ceny všech surovin byly získány na internetových obchodech, kde byla také zjištěna cena za 10 kg balení nádob od společnosti Vernacare. Ta činila 75 £, což činí 30,375 Kč na 1 kg nádob.

Z hlediska nákladů na použité suroviny je tedy navržený materiál dražší přibližně o 1780 Kč na 1 tunu materiálu. Z hlediska nákladů na použité technologie při výrobě má navržený materiál po sušení vzorku oproti materiálu Vernacare aplikaci včelího vosku a jeho následnou tepelnou úpravu. Materiál Vernacare nicméně včelí vosk používá také a aby ho dostal rovnoměrně do celého materiálu, musí v některé fázi výroby materiál zahřát nad teplotu tavení včelího vosku. Hodnocení z hlediska nákladů na použité technologie by ale bylo pouhým odhadem. Náklady na použité technologie se nicméně na každý kg vyrobeného materiálu snižují se zvyšujícím se počtem vyrobeného materiálu. Společnost Vernacare na svých stránkách uvádí produkci okolo 150 000 000 výrobků z nasávané kartonáže ročně.

Navržený materiál bude s největší pravděpodobností dražší než materiál společnosti Vernacare, tento odhad nicméně vychází pouze z porovnání nákladů na suroviny pro přípravu 1 kg srovnávaných materiálů. Rozdíl nicméně není zásadní vzhledem k tomu, že navržený materiál vykazuje v mnoha oblastech lepší vlastnosti.

## 20 Shrnutí

Cíle práce byly splněny, podařilo se připravit materiál, který je složený pouze z přírodních látek a dosahuje lepších vlastností než referenční materiál. Nový materiál se skládá z papíroviny získané z odpadního novinového papíru, termoplastického škrobu a včelího vosku. TPS slouží v materiálu jako pojivo celulosových vláken a byl připraven plastifikací bramborového škrobu pomocí vody a glycerolu, který zlepšuje jeho mechanické vlastnosti. Včelí vosk slouží v materiálu jako hydrofobizační látka, materiál se s ním napustí a získá tak hydrofobní vlastnosti při zachování původní pevnosti i plasticity.

Materiál bez včelího vosku je v práci označován jako základní kompozice K60, podle množství přilévaného TPS k vodné suspenzi papíroviny. Tento materiál dosahuje lepších mechanických vlastností za sucha, než referenční materiál od společnosti Vernacare, jeho slabinou je ale náchylnost na vlhké prostředí. Materiál dosahuje meze pevnosti v tahu okolo 10 MPa, tuto hodnotu lze nicméně ještě zvýšit přidáním dalších látek, například gázy. Dalšího zpevnění materiálu se dosáhne použitím sušení pod tlakem, po kterém se mez pevnosti materiálu blíží k 20 MPa. Materiál postupem času ztrácí svoji plasticitu a křehne, tento jev ale trvá pouze, než materiál dosáhne rovnovážné hmotnosti.

Materiál označený jako K60V je hydrofobizovaný pomocí včelího vosku, kterým se potře základní materiál K60 a v sušárně dojde k jeho natavení a vpití do základního materiálu. Takto upravený vzorek po 2 hodinovém kontaktu s vodou ztrácí zhruba polovinu své pevnosti, stejně jako materiál společnosti Vernacare. Pevnost základní i hydrofobizované kompozice dosahuje dvojnásobných hodnot oproti materiálu Vernacare za sucha i za mokra.

U připraveného materiálu lze tedy dosáhnout široké řady rozsahu pevnosti a odolnosti proti vlhkosti. Hodnoty těchto vlastností však nemusí vždy být co nejvyšší. Pro jednorázové výrobky, co odolají kontaktu s vodou, bohatě stačí nižší hodnoty mechanických vlastností, zatímco při použití materiálu na transportní obaly pro průmyslové výrobky se lépe uplatní vyšší hodnoty mechanických vlastností. Materiál tak lze použít v mnoha oblastech při zvolení správného složení a způsobu výroby.

## 21 Závěr

Práce se věnuje přípravě materiálu, který svým složením a způsobem výroby spadá do kategorie nasávané kartonáže. Teoretická část se věnuje získávání informací o jednotlivých kompozicích výrobců nasávané kartonáže a rešerši v oblasti materiálů na bázi celulosy a termoplastického škrobu, který byl při přípravě nového materiálu použit. Materiál je připravený výhradně z přírodních látek a je tak plně biodegradovatelný. Oproti materiálu, který sloužil jako vzor, má nový materiál lepší některé mechanické vlastnosti a je také hydrofobní. V práci je popsán výrobní proces, složení materiálu a také jsou v ní popsány modifikace obou těchto faktorů vedoucí k dosažení lepších mechanických vlastností. Materiál najde uplatnění v oblasti obalů průmyslových výrobků i potravin, nebo v oblasti jednorázových výrobků používaných ve zdravotnictví. Ve všech směrech svého uplatnění může nahradit hojně používané plasty a snížit tak negativní dopad jejich používání na životní prostředí.

## 22 Použité zdroje

- [1] Dnes vstoupila v platnost klimatická dohoda z Paříže. *Ekolist.cz* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://ekolist.cz/cz/zpravodajstvi/zpravy/dnes-vstoupila-v-platnost-klimaticka-dohoda-z-parize>
- [2] Pařížská dohoda k Rámcové úmluvě OSN o změně klimatu. *Ministerstvo životního prostředí* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/cz/parizska\\_dohoda](http://www.mzp.cz/cz/parizska_dohoda)
- [3] Skleníkové plyny - výklad. *Change* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [https://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases\\_cs.pdf](https://ec.europa.eu/clima/sites/campaign/pdf/gases_cs.pdf)
- [4] 6 surprising sources of methane. *Mother nature network* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.mnn.com/earth-matters/climate-weather/stories/6-surprising-sources-of-methane>
- [5] Uhlíková daň. *Wikipedie* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A1\\_da%C5%88](https://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A1_da%C5%88)
- [6] Může planetu zachránit uhlíková daň? *A2larm.cz* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://a2larm.cz/2015/12/muze-planetu-zachranit-uhlikova-dan/>
- [7] Co se děje s kalem z čističek odpadních vod? *Ekolist.cz* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://ekolist.cz/cz/zelena-domacnost/dotazy-a-odpovedi/co-se-deje-s-kalem-z-cisticek-odpadnich-vod>
- [8] Nakompost > Časté otázky. *Nakompost.cz* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.nakompost.cz/cs/content/9-caste-otazky>
- [9] Historie nasávané kartonáže. *EMFA* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.emfa.eu/index.php?section=10&lang=cz>
- [10] Nasávaná vláknina – ekologická a levná. *Svět balení* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.svetbaleni.cz/2013/01/11/nasavana-vlaknina-ekologicka-a-levna/>
- [11] Buničina. *Wikipedie* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Buni%C4%8Dina>
- [12] Paper recycling. *Wikipedia* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Paper\\_recycling](https://en.wikipedia.org/wiki/Paper_recycling)
- [13] The Paper Recycling Process. *All - recycling - facts* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.all-recycling-facts.com/paper-recycling-process.html>
- [14] Chapter 72 - Pulp and Paper Industry. *Workplace health and safety information* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.ilocis.org/documents/chpt72e.htm>
- [15] *MYSTOLENE D2404/1* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [http://www.catomance.co.uk/downloads/file\\_data\\_11.pdf](http://www.catomance.co.uk/downloads/file_data_11.pdf)
- [16] Hygiene pulp. *Curas* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://www.curas.com/hygiene-pulp>
- [17] WURSTER, Casimir. *Machine for pulping up paper and paper materials*. 1899. US635412 A. Uděleno 24. říjen 1899. Zapsáno 16. červen 1899.



- [18] WU ZILIN, WU. *Paper pulp composition and paper pulp molding product*. CN103711028 (A). Uděleno 2014-04-09.
- [19] Tetrahedral molecular geometry. *Wikiwand* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [http://www.wikiwand.com/en/Tetrahedral\\_molecular\\_geometry](http://www.wikiwand.com/en/Tetrahedral_molecular_geometry)
- [20] *Octahedral-3D-balls* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedral\\_molecular\\_geometry#/media/File:Octahedral-3D-balls.png](https://en.wikipedia.org/wiki/Octahedral_molecular_geometry#/media/File:Octahedral-3D-balls.png)
- [21] PROPERTIES OF VERY FINE SOIL FRACTIONS. *GEOTECHNICAL ENGINEERING & BLASTING* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://blastingandgeoandcivileng.blogspot.cz/2015/01/properties-of-very-fine-soil-fractions.html>
- [22] *Fylosilikáty. Multimediální studijní texty z mineralogie pro bakalářské studium* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap\\_7\\_13\\_fylosil/kap\\_7\\_13\\_fylosil.htm](http://www.sci.muni.cz/mineralogie/kap_7_13_fylosil/kap_7_13_fylosil.htm)
- [23] *RM #102270204* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <https://yooniqimages.com/images/detail/102270204/Creative/scanning-electron-microscope-image-of-kaolinite-x-4-00k-its-a-common-phyllsilicate-mineral-its-structure-is-composed-of-silicate-sheets-bonded-to-aluminum-oxide-hydroxide-layers>
- [24] SEM analysis testing services. *MVA Scientific consultants* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: <http://mvascientificconsultants.com/sem-analysis-testing-services-lab>
- [25] Research and Development. *NIPPON TALC* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [http://www.nippon-talc.co.jp/lab\\_e.html](http://www.nippon-talc.co.jp/lab_e.html)
- [26] Delivering Innovative Solutions. *Vernacare* [online]. [cit. 2016-12-08]. Dostupné z: <http://www.vernacare.com/gb/product-overview.aspx>
- [27] PARTINGTON, Garry a Wayne NELSON. *Receptacles, particularly from molded paper pulp*. GB2449721A. Uděleno 3.12.2008.
- [28] LESLEY, Webster. *Paper pulp composition and article formed therefrom*. EP2392730 (A1). Uděleno 2011-12-07.
- [29] HLÁSKOVÁ, Luďka. *Nasávané papírenské výrobky* [online]. Brno, 2008 [cit. 2016-12-08]. Dostupné z: [http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&ved=0ahUKEwj0uMTGpOTQAhXFKiwKHQcTDYAQFghJMAc&url=http%3A%2F%2Fis.mendelu.cz%2Fzp%2Fportal\\_zp.pl%3Fprehled%3Dvyhledavani%3Bpodrobnosti%3D21381%3Bzp%3D20362%3Bdownload\\_prace%3D1&usq=AFQjCNFkTSbLudwBjae1h1EHPTFJa9scTw&bvm=bv.141320020,d.bGg](http://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=8&ved=0ahUKEwj0uMTGpOTQAhXFKiwKHQcTDYAQFghJMAc&url=http%3A%2F%2Fis.mendelu.cz%2Fzp%2Fportal_zp.pl%3Fprehled%3Dvyhledavani%3Bpodrobnosti%3D21381%3Bzp%3D20362%3Bdownload_prace%3D1&usq=AFQjCNFkTSbLudwBjae1h1EHPTFJa9scTw&bvm=bv.141320020,d.bGg)
- [30] Schematic representation of the temperature-water content state diagram for the main components in wheat flour. *Research Gate* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/223358177\\_fig2\\_Fig-2-Schematic-representation-of-the-temperature-water-content-state-diagram-for-the](https://www.researchgate.net/figure/223358177_fig2_Fig-2-Schematic-representation-of-the-temperature-water-content-state-diagram-for-the)
- [31] NAFCHI, Abdorreza Mohammadi. *Thermoplastic starches: Properties, challenges, and prospects* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z:

- [https://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C3804/Thermoplastic\\_starches\\_Properties\\_challenges\\_A\\_Review.pdf](https://is.muni.cz/el/1431/podzim2013/C3804/Thermoplastic_starches_Properties_challenges_A_Review.pdf)
- [32] Glykosidová vazba. *Wikipedie* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://cs.wikipedia.org/wiki/Glykosidov%C3%A1\\_vazba](https://cs.wikipedia.org/wiki/Glykosidov%C3%A1_vazba)
- [33] Glycerol. *Wikipedie* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Glycerol>
- [34] MITRUS, M. *Glass transition temperature of thermoplastic starches* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www.old.international-agrophysics.org/artikuly/international\\_agrophysics/IntAgr\\_2005\\_19\\_3\\_237.pdf](http://www.old.international-agrophysics.org/artikuly/international_agrophysics/IntAgr_2005_19_3_237.pdf)
- [35] Linseed oil. *Wikipedia* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Linseed\\_oil](https://en.wikipedia.org/wiki/Linseed_oil)
- [36] Varnish. *Wikipedia* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Varnish>
- [37] BEESWAX TRIVIA. *The Beeswax CO* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://beeswaxco.com/beeswax-trivia/>
- [38] *BEESWAX* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/hyonteistenkemiaa/english/beeswax\\_webpage.htm](http://www.helsinki.fi/kemia/opettaja/aineistot/hyonteistenkemiaa/english/beeswax_webpage.htm)
- [39] Beeswax–chitosan emulsion coated paper with enhanced water vapor barrier efficiency. *Science Direct* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016943321400289X>
- [40] Celofán. *Wikipedia* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Celof%C3%A1n>
- [41] Attaching Cellophane/Cellulose film to polystyrene. *ENG - TIPS* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.eng-tips.com/viewthread.cfm?qid=276709>
- [42] *Cellulose* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://pslc.ws/macrog/kidsmac/cell.htm>
- [43] HÄMMERLE, Franz Martin. *THE CELLULOSE GAP* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger\\_berichte/ausgabe\\_8\\_9\\_2011/LB\\_2011\\_2\\_Haemmerle.pdf](https://www.lenzing.com/fileadmin/template/pdf/konzern/lenzinger_berichte/ausgabe_8_9_2011/LB_2011_2_Haemmerle.pdf)
- [44] *Leaf Republic* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://leaf-republic.com/>
- [45] OUR STORY. *BEE'S WRAP* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://www.beeswrap.com/pages/about-us>
- [46] Edible Water. *Independent* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.independent.co.uk/life-style/food-and-drink/edible-water-eating-oooh-skippping-rocks-lab-no-packaging-plastic-pollution-world-h20-a7682711.html>
- [47] MULLER, Dr. Rolf - Joachim. *Biodegradability of Polymers: Regulations and Methods for Testing* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://application.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf\\_v10/vol10\\_19.pdf](https://application.wiley-vch.de/books/biopoly/pdf_v10/vol10_19.pdf)

- [48] *MYSTOLENE D2404/1* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www.catomance.co.uk/downloads/file\\_data\\_11.pdf](http://www.catomance.co.uk/downloads/file_data_11.pdf)
- [49] BYK Cloisite® 30B Nanoclay. *MatWeb* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=1213e923b3544011850ad51fa523571c>
- [50] Rosin. *Wikipedia* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Rosin>
- [51] *Modifikovaný škrob* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www2.zf.jcu.cz/~moudry/database/Modifikovane\\_skruby.htm](http://www2.zf.jcu.cz/~moudry/database/Modifikovane_skruby.htm)
- [52] PEDISOL N 121. *Chemotex* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.chemotex.cz/pedisol-n-121.html>
- [53] BISTROL. *Druchema* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://www.druchema.cz/static/\\_dokumenty/2/4/3/Bistrol-CLP-830.pdf](https://www.druchema.cz/static/_dokumenty/2/4/3/Bistrol-CLP-830.pdf)
- [54] Dispersing aids. *Palsgaard* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://polymers.palsgaard.com/products/dispersing-aids/>
- [55] The complete Einar® product range. *Palsgaard* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://polymers.palsgaard.com/products/the-complete-einar-range/>
- [56] MIKULŮ, Lukáš. *Supramolekulární komplexy cucurbiturilu citlivé na změnu pH*. Masarykova Univerzita, 2013.
- [57] *Hydrofobní efekt* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://old.vscht.cz/anl/dolensky/supramol/soubory/2013\\_SuprChem\\_BD\\_Hydrophobic.pdf](http://old.vscht.cz/anl/dolensky/supramol/soubory/2013_SuprChem_BD_Hydrophobic.pdf)
- [58] Cell Structure. *Classes.mst* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://classes.mst.edu/civeng120/lessons/wood/cell\\_structure/index.html](http://classes.mst.edu/civeng120/lessons/wood/cell_structure/index.html)
- [59] VOJTĚCH, D. *Kompozitní materiály* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://147.33.74.135/knihy/uid\\_isbn-80-7080-568-4/pdf/170.pdf](http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-568-4/pdf/170.pdf)
- [60] *Kompozitní materiály* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/KM/Kompozity%20Dad/02defrozd.pdf)
- [61] Contact angle measurements. *LNF WIKI* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Contact\\_angle\\_measurements](http://lnf-wiki.eecs.umich.edu/wiki/Contact_angle_measurements)
- [62] Montmorillonite Image. *Webmineral* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1285&target=Montmorillonite#.WTAiyJLyjIV>
- [62] Jílové minerály. *Velebil* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://www.velebil.net/mineraly/jilove-mineraly>
- [63] POOVARODOM, Ngamtip a Saisanom PRADITDOUN. *Non-synthetic biodegradable starch-based composition for production of shaped bodies*. 2002. US 7067651 B2. Uděleno 2006. Zapsáno 2002.
- [64] ARNOLD, Gerd. *Process for the production of shaped bodies from biodegradable material and shaped body*. 1995. US 5849152 A. Uděleno 1998. Zapsáno 1995.

- [65] BLOEMBERGEN, Steven a Ramani NARAYAN. *Biodegradable moldable products and films comprising blends of starch esters and polyesters*. 1993. US 5462983 A. Uděleno 1995. Zapsáno 1993.
- [66] SAHARI, J. a S. M. SAPUAN. *NATURAL FIBRE REINFORCED BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITES* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://mp.ipme.ru/e-journals/RAMS/no\\_23012/05\\_sahari.pdf](http://mp.ipme.ru/e-journals/RAMS/no_23012/05_sahari.pdf)
- [67] WATTANAKORNSIRI, Amnuay, Katavut PACHANA a Supranee KAEWPIROM. *Green composites of thermoplastic corn starch and recycled paper cellulose fibers* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <http://connection.ebscohost.com/c/articles/69860353/green-composites-thermoplastic-corn-starch-recycled-paper-cellulose-fibers>
- [68] MITRA, B. C. *Environment Friendly Composite Materials: Biocomposites and Green Composites* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: <https://www.google.cz/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=2&ved=0ahUKEwjM6Jif8pzUAhVRIIAKHWAAX0QFggsMAE&url=http%3A%2F%2Fpublications.drdo.gov.in%2Ffojs%2Findex.php%2Fdsj%2Farticle%2Fdownload%2F7323%2F4032&usg=AFQjCNHHv9yrrIAq3790zPZFip92cAMsog>
- [69] LOPEZ-GIL, A. *Strategies to improve the mechanical properties of starch-based materials: plasticization and natural fibers reinforcement* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0104-14282014000700008](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282014000700008)
- [69] ČSN EN 13432. *Obaly - Požadavky na obaly využitelné ke kompostování a biodegradaci - Zkušební schéma a kritéria hodnocení pro konečné přijetí obalu*. Český normalizační institut, 2001.
- [70] *SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY 94/62/ES* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/ris/ais-risdb-ec-table.nsf/84E19697AA6DC524C1256DDA003D89E1/\\$file/31994L0062fin.pdf](http://www.mzp.cz/ris/ais-risdb-ec-table.nsf/84E19697AA6DC524C1256DDA003D89E1/$file/31994L0062fin.pdf)
- [71] *BASF: Creating Chemistry*. 2017, **2017**(six).
- [72] ŠPRAJCAR, Maša, Petra HORVAT a Andrej KRŽAN. *BIOPOLYMERS AND BIOPLASTICS: PLASTICS ALIGNED WITH NATURE*. Ljubljana: National Institute of Chemistry, 2012.
- [73] DIDONE, Mattia a Prateek SAXENA. *Moulded Pulp Manufacturing: Overview and Prospects for the Process Technology*. *Packaging Technology and Science*. 2017.
- [74] *Huhtamaki – ekologicky šetrné obaly z nasávané vlákniny* [online]. [cit. 2016-12-07]. Dostupné z: [http://www.odbornaskola.cz/joomla/images/stories/odbornaskola/zizkova/nasvan\\_vlknina\\_z\\_huhtamaki.pdf](http://www.odbornaskola.cz/joomla/images/stories/odbornaskola/zizkova/nasvan_vlknina_z_huhtamaki.pdf)
- [75] Carbon Dioxide. *Duke University* [online]. [cit. 2017-06-01]. Dostupné z: [https://sites.duke.edu/tlge\\_sss29/carbon-dioxide-emissions/carbon-dioxide/](https://sites.duke.edu/tlge_sss29/carbon-dioxide-emissions/carbon-dioxide/)

## Seznam obrázků

Obr. 1 podíl jednotlivých odvětví lidské činnosti na tvorbě oxidu uhličitého.....	12
Obr. 2 jednorázové nádoby od spol. Leaf Republic a kapsle s vodou Edible water .....	14
Obr. 3 zařízení na rozvláknění sběrového papíru z roku 1899 [24] .....	20
Obr. 4 schéma výrobního procesu nasávané kartonáže .....	22
Obr. 5 ukázka výrobků firmy Vernacare [40] .....	24
Obr. 6 struktura celulosového vlákna .....	26
Obr. 7 model tetraedrické a oktaedrické molekuly [30], [31] .....	28
Obr. 8 ukázka tetraedrické a oktaedrické vrstvy [32].....	29
Obr. 9 ukázka vazeb mezi vrstvami tetraedrů a oktaedrů v jílových minerálech, typ 1:1, typ 2:1 [33]	29
Obr. 10 kaolinit pod elektronovým skenovacím mikroskopem [34].....	30
Obr. 11 mastek pod skenovacím elektronovým mikroskopem [35], [36] .....	30
Obr. 12 montmorillonit pod skenovacím elektronovým mikroskopem .....	31
Obr. 13 schéma hydrofobní povrchové vrstvy z včelího vosku a chitosanu .....	32
Obr. 14 matrice z TPS a matrice z TPS vyztužená 8 % celulosových vláken (vpravo).....	34
Obr. 15 ukázka mikrostruktury materiálu s matricí z TPS se zvyšujícím se obsahem glycerolu.....	35
Obr. 16 plastifikace bramborového škrobu .....	37
Obr. 17 graf strukturních stavů bramborového škrobu.....	38
Obr. 18 snímky výrobního procesu - odsávání vodné suspenze.....	38
Obr. 19 mokrá a usušený výrobek z nového materiálu .....	39
Obr. 20 záznam z tahové zkoušky prvních vyrobených vzorků a konkurenčních materiálů .....	41
Obr. 21 graf průběhu hmotnosti vzorku K60 v průběhu sušení na vzduchu .....	42
Obr. 22 graf průběhu meze pevnosti závislosti na stáří vzorku K60.....	43
Obr. 23 hydrofobní efekt .....	45
Obr. 24 záznam tahové zkoušky za mokra vzorku K60 s celofánem.....	47
Obr. 25 ukázka vzorků pro zkoušku nasákavosti .....	48
Obr. 26 příprava vzorků hydrofobizovaných včelím voskem, metoda potření a metoda posypu .....	50
Obr. 27 ukázka kritických míst hydrofobizovaného vzorku .....	51
Obr. 28 ukázka kontaktního úhlu smáčení .....	52
Obr. 29 snímky kapek na hydrofobizovaných vzorcích .....	53
Obr. 30 grafické vyjádření synergického efektu a mikrostruktura dřeva .....	54
Obr. 31 snímek vzorku kompozitu s bambusovými vlákny .....	55
Obr. 32 ukázka vícesložkového kompozitu s uhlíkovými nanotrubicemi.....	56
Obr. 33 ukázka vícesložkového kompozitu, vzorek K60 vyztužený gázou a hedvábím (vpravo).....	56
Obr. 34 ukázka vzorku K30Cl po 4 týdnech v půdním prostředí.....	58
Obr. 35 ukázka vzorků po 6 týdnech v půdním prostředí .....	58

Obr. 36 vzorky materiálu po 6 týdnech v půdním prostředí, umyté a vysušené .....	59
Obr. 37 ukázka vzorků, na kterých byly pořízeny snímky mikrostruktury nového materiálu .....	59

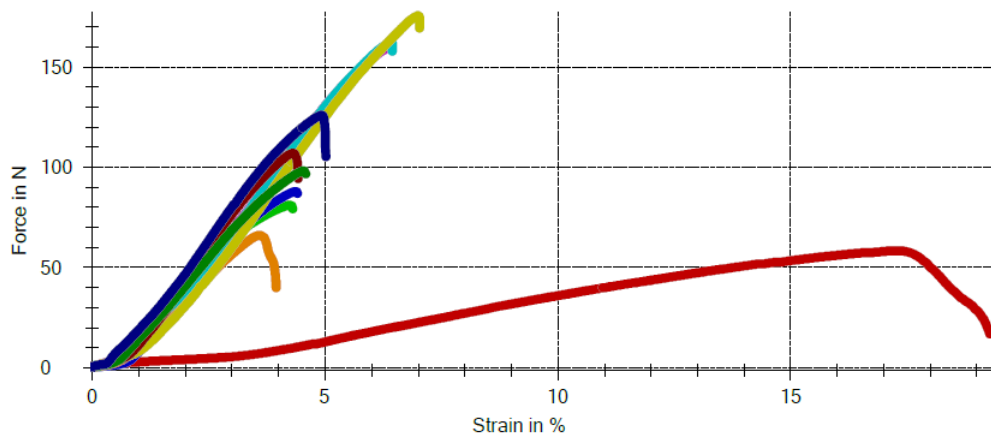
## Seznam tabulek

Tab. 1 složení suspenze výrobků firmy Vernacare, patent GB 2439947 .....	23
Tab. 2 složení suspenze na výrobky z nasávané kartonáže, patent TW201425688 .....	24
Tab. 3 složení vzorku základní kompozice nového materiálu.....	40
Tab. 4 srovnání složení a meze pevnosti v tahu nového a srovnávaných materiálů .....	40
Tab. 5 mez pevnosti v tahu a obsah vstupních látek u vzorků nového materiálu.....	41
Tab. 6 mez pevnosti v tahu za mokra u hydrofobizovaných vzorků .....	46
Tab. 7 záznam zkoušky nasákavosti hydrofobizovaných vzorků.....	48
Tab. 8 shrnutí zkoušky meze pevnosti za mokra po 2 hodinovém kontaktu vzorků s vodou .....	51
Tab. 9 určení kontaktního úhlu smáčení jednotlivých vzorků z naměřených hodnot .....	53
Tab. 10 záznam z tahové zkoušky vícetahových kompozitů .....	57
Tab. 11 ekonomické zhodnocení nového materiálu s materiálem společnosti Vernacare .....	62

## Seznam příloh

Příloha 1 – záznam tahové zkoušky prvního připraveného vzorku a srovnávaných materiálů
Příloha 2 – záznam tahových zkoušek základní kompozice s rozdílným obsahem TPS
Příloha 3 – záznam tahové zkoušky stárnutí materiálu
Příloha 4 – záznam tahové zkoušky vzorku K60Cf (povrchová vrstva z celofánu)
Příloha 5 – záznam tahové zkoušky za mokra po 2 hodinách ve vodě, vzorky VC, K60V
Příloha 6 – záznam tahové zkoušky vzorku K60 sušeného pod tlakem
Příloha 7 – snímek povrchu vzorku K60Cl
Příloha 8 – snímek lomové plochy vzorku K60Cl po tahové zkoušce
Příloha 9 – snímky z metalografického výbrusu vzorku K60Cl
Příloha 10 – snímky z metalografického výbrusu vzorku K60 lisovaného pod tlakem
Příloha 11 – snímky z metalografického výbrusu vzorku K60V

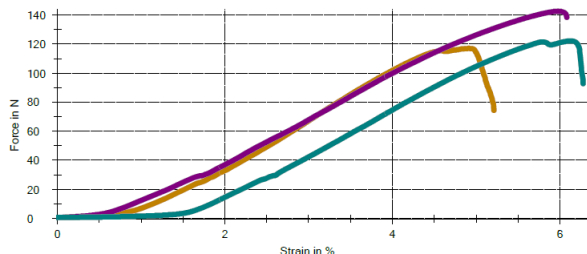
**Příloha 1 – záznam tahové zkoušky prvního připraveného vzorku a srovnávaných materiálů**



Legend	No.	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.1}$ MPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_m$ MPa	$A_g$ %	$A_{gt}$ %	$A_{40}$ %	$A_t$ %	$R_B$ MPa
	2	SKROB1	0,0357	2,75	2,99	66,67	4,49	2,6	17,3	13,5	19,3	1,31
	3	VEJCE1	0,155	2,98	3,53	78,29	4,50	0,9	4,3	1,0	4,3	4,41
	4	VEJCE2	0,171	3,55	4,03	82,49	4,88	0,7	4,4	0,8	4,4	4,83
	5	VEJCE3	0,136	3,33	3,63	98,81	3,67	0,3	3,6	1,7	4,0	2,22
	6	VC1	0,0732	0,968	4,20	99,99	4,20	0,2	6,4	0,3	6,4	4,19
	7	VC2	0,0856	3,68	3,94	92,20	4,27	0,5	6,4	0,6	6,5	4,15
	8	VC3	0,0871	3,81	4,12	89,17	4,62	0,5	7,0	0,7	7,0	4,46
	9	Z1	0,116	2,96	3,24	90,67	3,57	0,4	4,3	0,9	4,4	3,14
	10	Z2	0,0936	2,73	2,96	90,45	3,27	0,5	4,5	0,6	4,6	3,22
	11	Z3	0,113	3,43	3,72	88,73	4,20	0,6	4,9	1,3	5,0	3,51

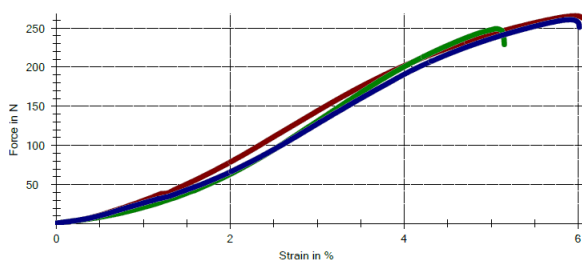
**Příloha 2 – záznam tahových zkoušek základní kompozice s rozdílným obsahem TPS**

Tahová zkouška vzorku K30



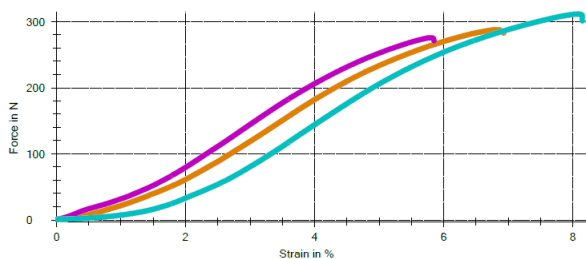
Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
	K30_1	0,139	4,29	4,39	97,71	2,79	4,9	5,2
	K30_2	0,114	4,37	4,97	87,95	4,82	6,0	6,1
	K30_3	0,115	3,98	4,25	93,53	3,23	6,1	6,3

Tahová zkouška vzorku K60



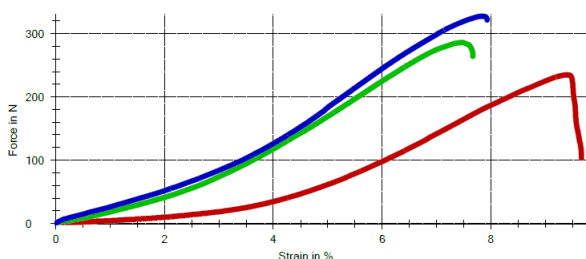
Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
	K60_1	0,201	6,54	8,10	80,78	8,03	6,0	6,0
	K60_2	0,209	6,65	7,15	93,07	6,58	5,1	5,2
	K60_3	0,190	6,35	7,48	84,89	7,21	5,9	6,0

Tahová zkouška vzorku K90



Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
	K90_1	0,221	8,15	10,0	81,38	9,85	6,8	6,9
	K90_2	0,234	8,04	9,60	83,70	9,43	5,8	5,8
	K90_3	0,226	8,34	10,8	76,93	10,5	8,1	8,1

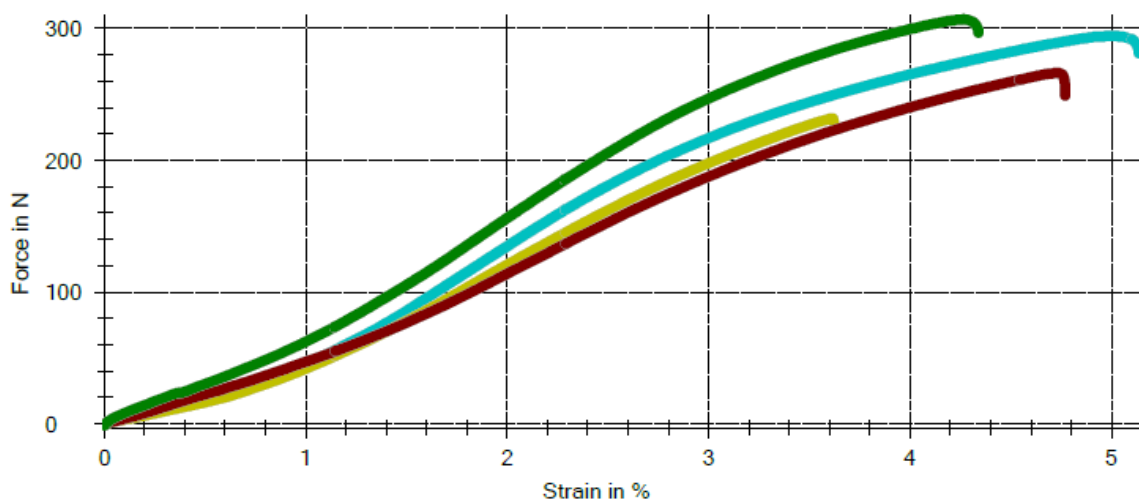
Tahová zkouška vzorku K120



Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
	K120_1	0,107	5,27	5,45	96,60	2,41	9,4	9,7
	K120_2	0,130	6,51	6,64	98,05	6,13	7,5	7,7
	K120_3	0,143	7,25	7,61	95,26	7,48	7,8	7,9

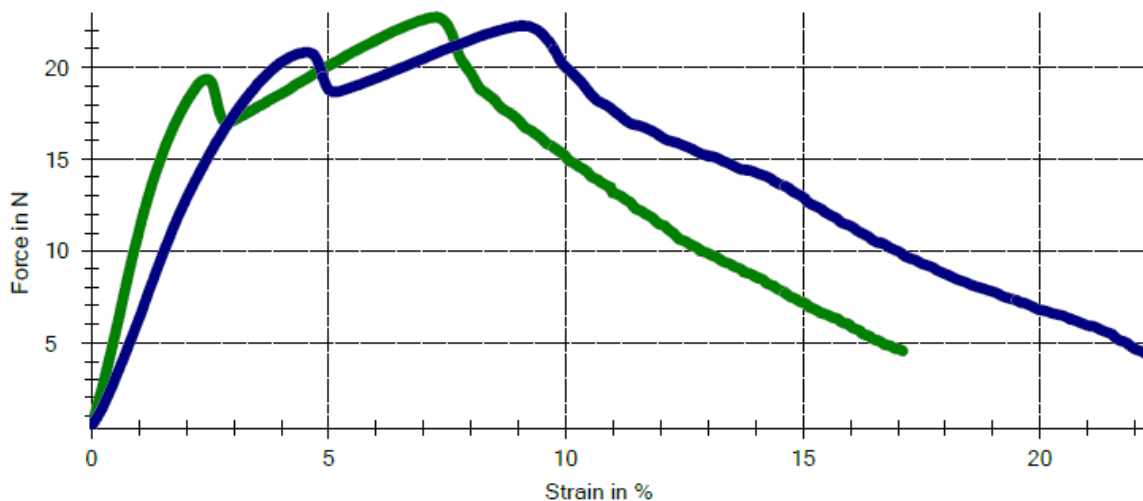


**Příloha 3 – záznam tahové zkoušky stárnutí materiálu**

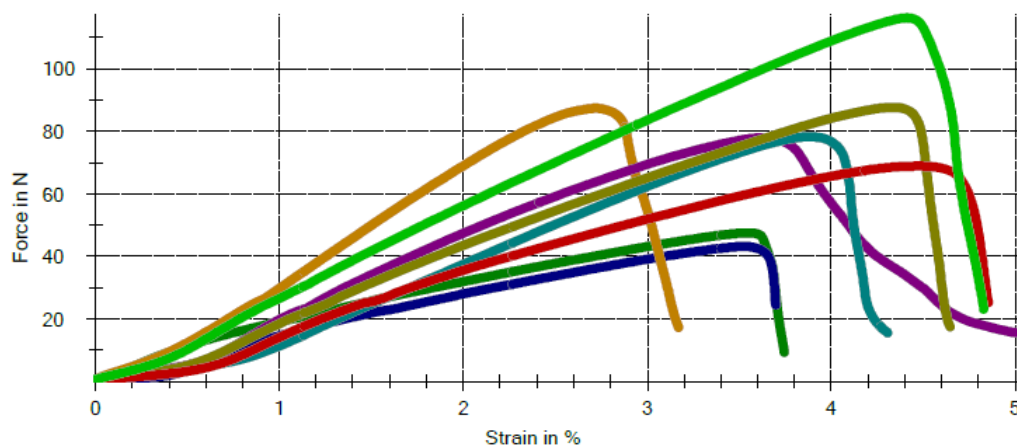


Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
<span style="color: cyan;">█</span>	2. den	0,328	7,42	9,80	75,68	9,37	5,0	5,1
<span style="color: yellow;">█</span>	9. den	0,292	7,12	7,72	92,18	7,66	3,6	3,6
<span style="color: darkred;">█</span>	16. den	0,356	9,91	12,1	81,85	11,3	4,7	4,8
<span style="color: green;">█</span>	23. den	0,476	11,7	14,0	84,21	13,5	4,3	4,3

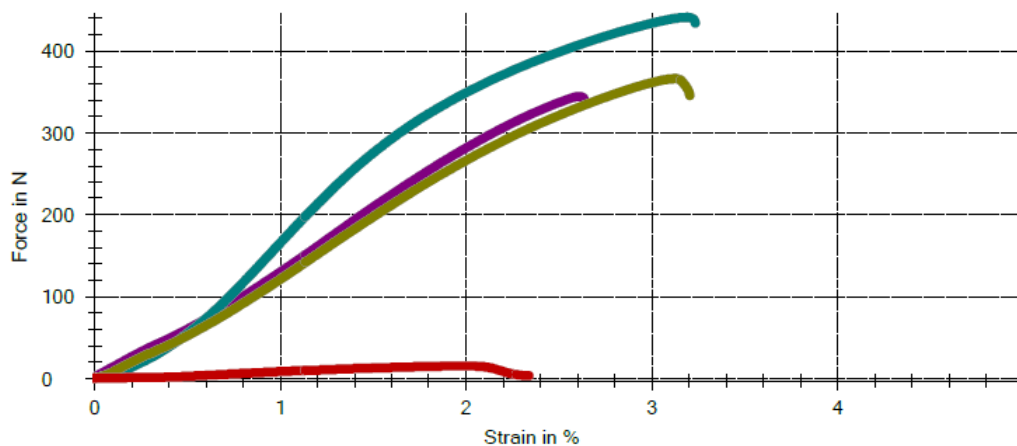
**Příloha 4 – záznam tahové zkoušky vzorku K60Cf (povrchová vrstva z celofánu)**



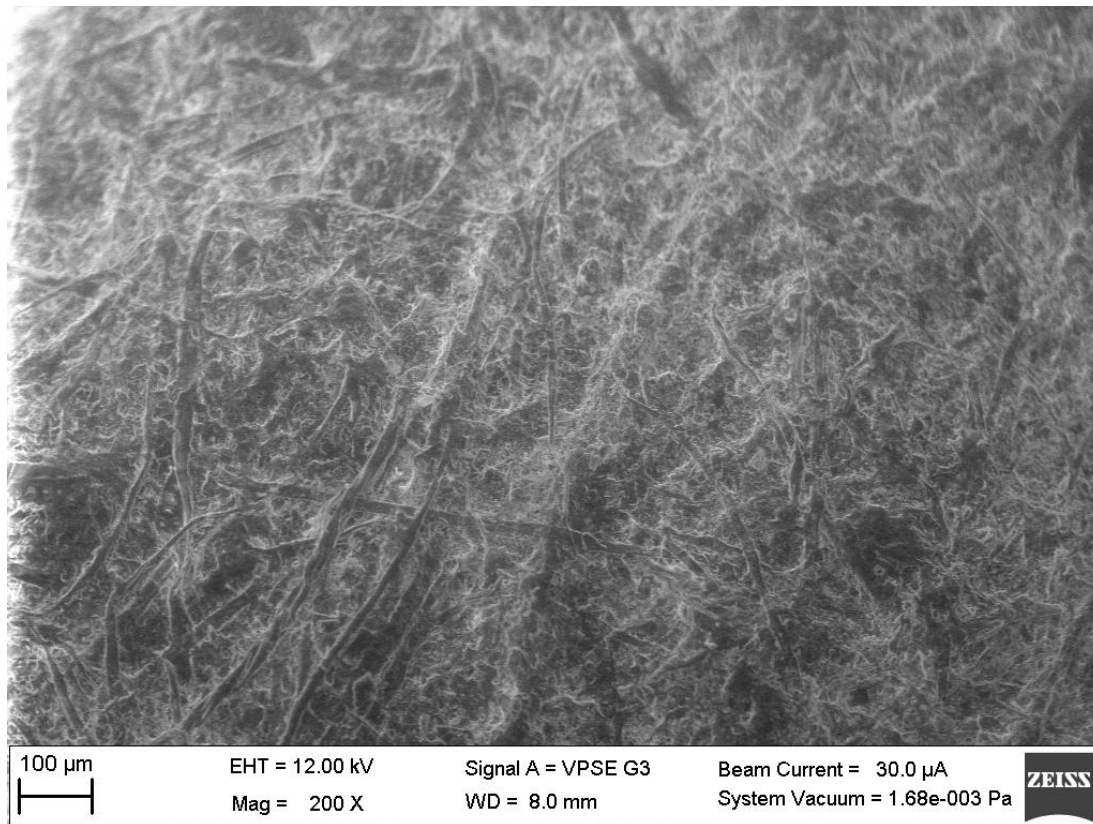
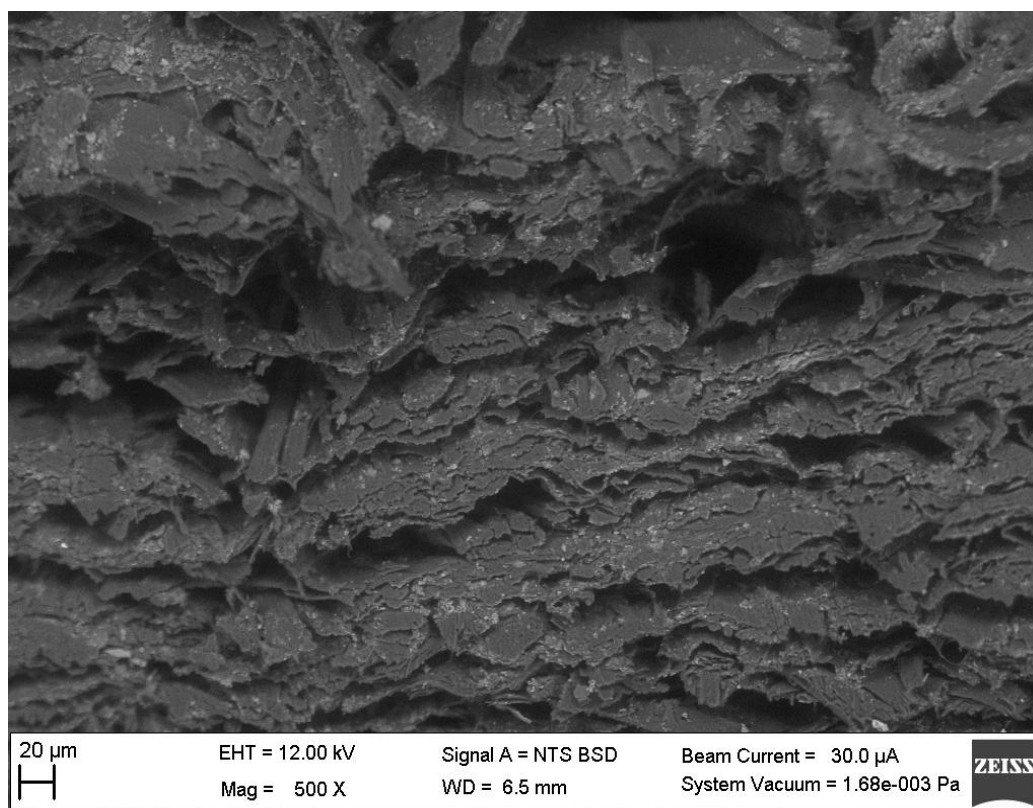
Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
<span style="color: green;">█</span>	1	0,0335	0,668	0,813	82,23	0,162	7,3	17,1
<span style="color: blue;">█</span>	2	0,0226	0,567	0,776	73,08	0,155	9,0	22,2

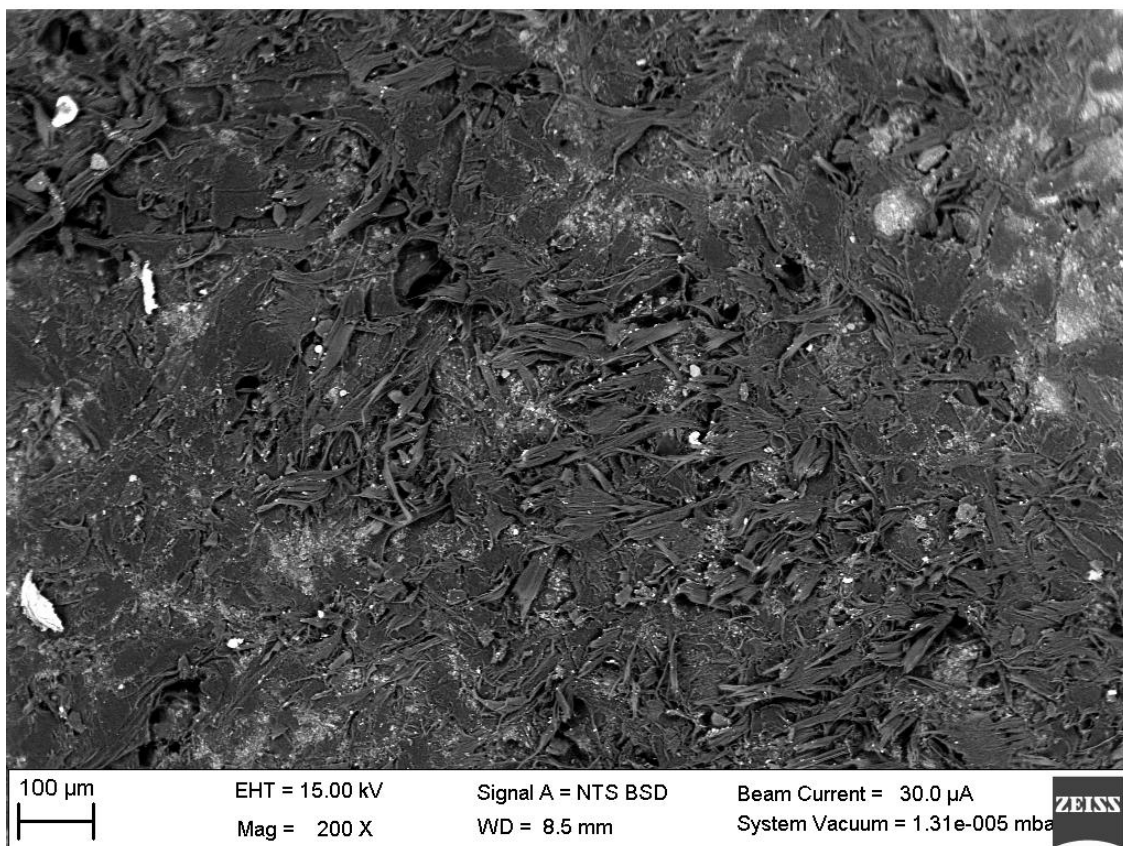
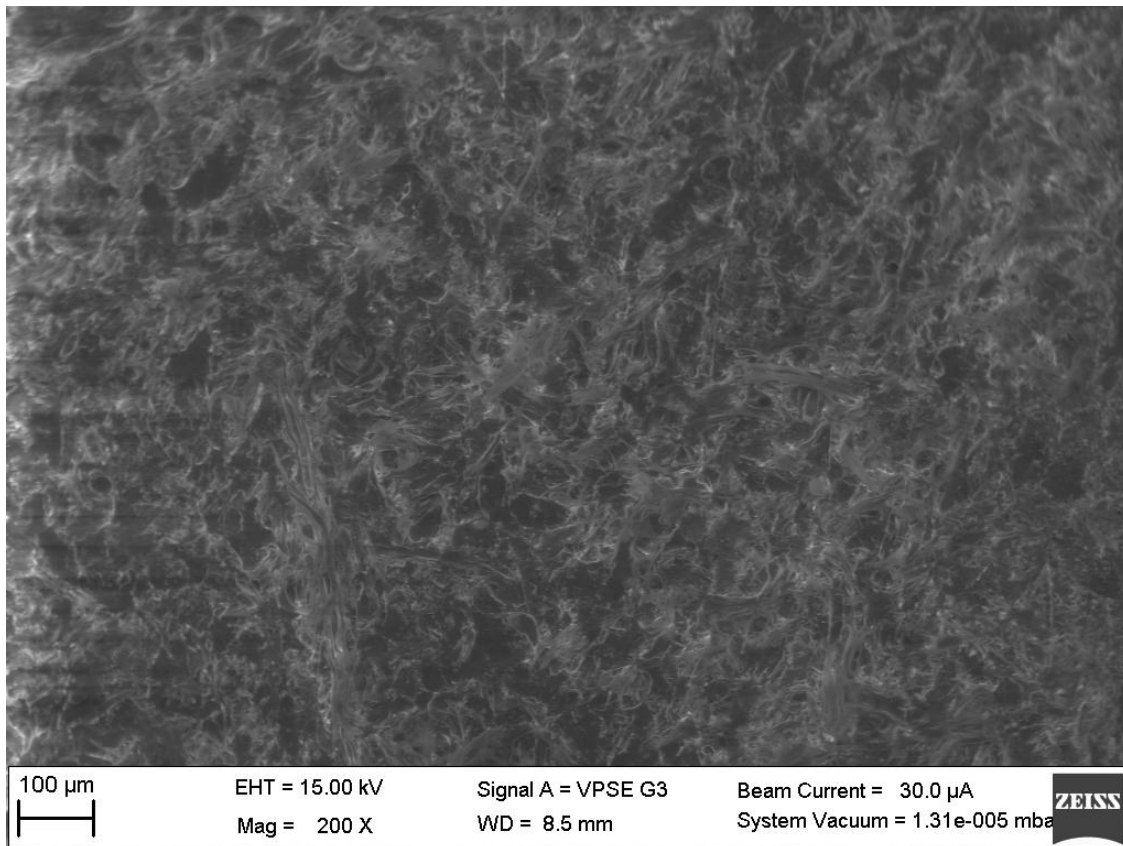
**Příloha 5** – záznam tahové zkoušky za mokra po 2 hodinách ve vodě, vzorky VC, K60V

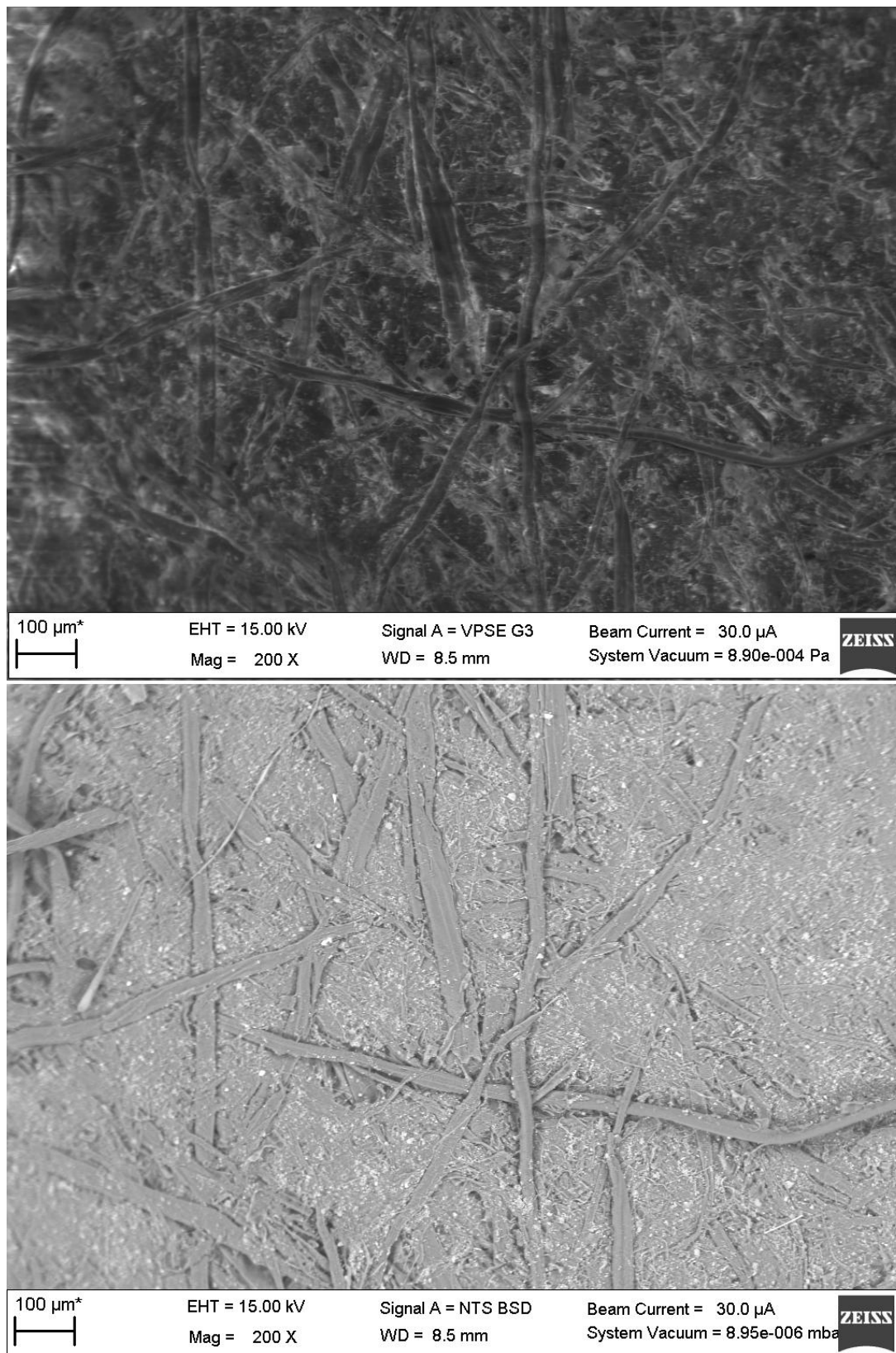
Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
	Vernacare_1	0,116	0,827	2,16	38,32	0,428	3,5	3,7
	Vernacare_2	0,0103	-	1,96	-	1,12	3,5	3,7
	K60V_strouhany_1	0,111	3,02	3,97	76,12	0,790	2,7	3,2
	K60V_strouhany_2	0,0551	2,18	3,54	61,68	0,708	3,6	5,0
	K60V_strouhany_3	0,0365	1,45	3,56	40,80	0,710	3,9	4,3
	K60V_natreny_1	0,0424	1,85	3,99	46,51	0,795	4,3	4,6
	K60V_natreny_2	0,0263	1,24	3,13	39,71	1,15	4,5	4,9
	K60V_natreny_3	0,159	2,65	5,28	50,15	1,05	4,4	4,8

**Příloha 6** – záznam tahové zkoušky vzorku K60 sušeného pod tlakem

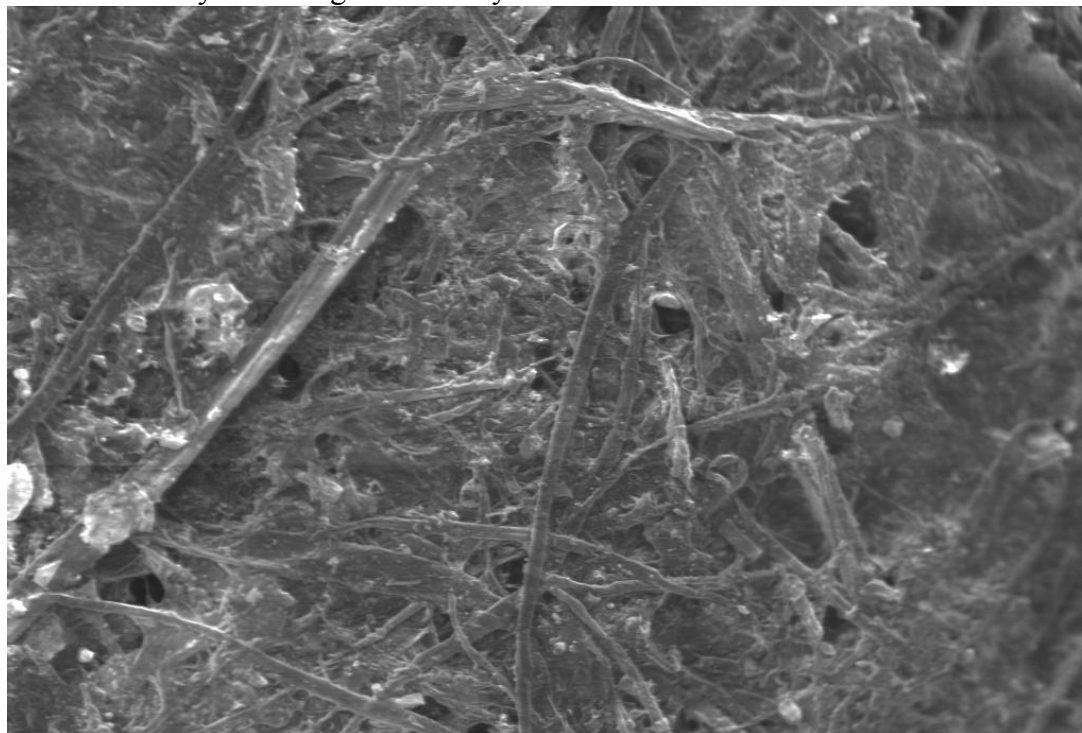
Legend	Specimen designation	$m_E$ GPa	$R_{p0.2}$ MPa	$R_m$ MPa	$R_{p0.2}/R_m$ %	$R_B$ MPa	$A_{gt}$ %	$A_t$ %
	suchy_1	0,736	15,2	15,7	97,05	15,5	2,6	2,6
	suchy_2	1,10	15,4	20,1	76,64	19,7	3,2	3,2
	suchy_3	0,701	14,6	16,7	87,75	15,7	3,1	3,2
	mokry	0,00848	0,197	0,688	28,69	0,137	2,0	2,3

**Příloha 7** – snímek povrchu vzorku K60Cl**Příloha 8** – snímek lomové plochy vzorku K60Cl po tahové zkoušce

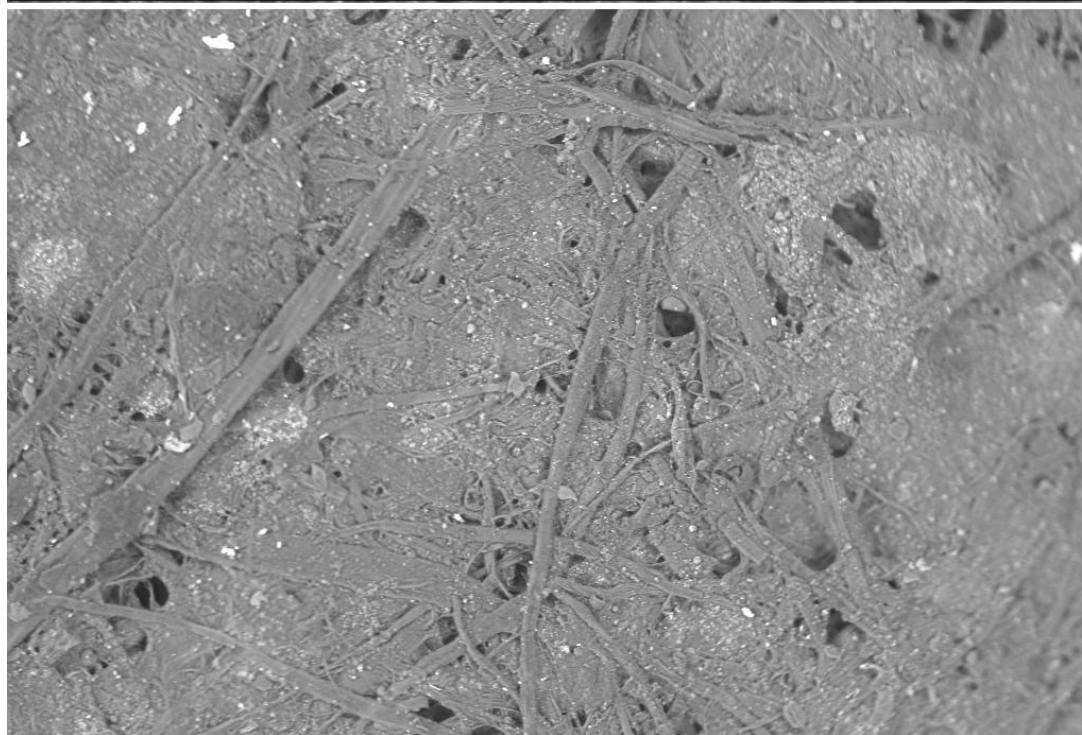
**Příloha 9** – snímky z metalografického výbrusu vzorku K60Cl

**Příloha 10** – snímky z metalografického výbrusu vzorku K60 lisovaného pod tlakem



**Příloha 11 – snímky z metalografického výbrusu vzorku K60V**

100  $\mu\text{m}^*$  EHT = 15.00 kV Signal A = VPSE G3 Beam Current = 30.0  $\mu\text{A}$   
Mag = 200 X WD = 7.5 mm System Vacuum = 9.00e-006 mba ZEISS



100  $\mu\text{m}^*$  EHT = 15.00 kV Signal A = NTS BSD Beam Current = 30.0  $\mu\text{A}$   
Mag = 200 X WD = 7.5 mm System Vacuum = 9.00e-006 mba ZEISS