

Modifikace povrchu celulózy – vliv na disperzi a vlastnosti polymerního kompozitu

Radek Holubář

Bakalářská práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Radek HOLUBÁŘ
Osobní číslo: T10986
Studijní program: B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Polymerní materiály a technologie
Forma studia: prezenční

Téma práce: Modifikace povrchu celulózy – vliv na disperzi
a vlastnosti polymerního kompozitu.

Zásady pro vypracování:

- Stručně popište chemickou i nadmolekulární strukturu celulózy, uveďte zdroje celulózy.
- Popište princip esterifikace, proces úpravy celulózy a přípravu kompozitu
- Popište použité analytické metody
- V praktické části:
 - Zhodnoťte tepelnou stabilitu upraveného plniva
 - Připravte kompozit s iPP resp. HDPE matricí
 - Zhodnoťte tepelné chování kompozitu pomocí DSC
 - Zhodnoťte vzhledové (barevné) rozdíly pomocí kolorimetrie
 - Zhodnoťte mikroskopickou strukturu
 - Porovnejte tahové charakteristiky připravených kompozitů

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- [1] Uschanov et al. Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids, *Cellulose*. 18 (2010) p.393.
- [2] George et al. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites, *Polymer Engineering & Science*. 41 (2001) p.1471.
- [3] Heinze et al. Unconventional methods in cellulose functionalization, *Progress in Polymer Science*. 26 (2001) p.1689.
- [4] Chauvelon et al. Acidic activation of cellulose and its esterification by long-chain fatty acid, *Journal of Applied Polymer Science*. 74 (1999) p.1933.
- [5] Tomé et al. Surface hydrophobization of bacterial and vegetable cellulose fibers using ionic liquids as solvent media and catalysts, *Green Chemistry*. 13 (2011) p.2464.
- [6] Ehrenstein et al. *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Hansen Gardner Pubns, 2004. ISBN: 156990362X

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Miroslav Janíček

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

11. února 2013

Termín odevzdání bakalářské práce:

31. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce zkoumá vliv vláknité celulózy esterifikované třemi karboxylovými kyselinami na její disperzi v kompozitu a vliv plniva na vlastnosti tohoto kompozitu. Byla zkoumána tepelná stabilita modifikované celulózy a její vliv na barevnost kompozitu, jeho tepelné chování a mechanické vlastnosti.

Klíčová slova: celulóza, karboxylová kyselina, esterifikace, disperze, mechanické vlastnosti, barevnost

ABSTRACT

This Bachelor's thesis studies influence of fibrous cellulose esterification by three carboxylic acids on its dispersion in composite and an effect of the filler on the composite properties. Thermal stability of cellulose was examined as well as its effect on color, thermal behaviour and mechanical properties of prepared composite.

Keywords: cellulose, carboxylic acid, esterification, dispersion, mechanical properties, color

V prvé řadě chci poděkovat svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Miroslavu Janíčkovi, který mi svým prvotřídním přístupem k povinnostem ukázal, jak dospět ke, snad, zdárnému konci této práce. Jeho rady byly více než cenné a kritika konstruktivní. Práce pod jeho dohledem mi dala informační základy, z nichž budu nejspíše těžit ještě pěknou řádku let.

Dále bych rád poděkoval nynějšímu děkanovi naší fakulty doc. Ing. Romanu Čermákovi, Ph.D. za to, že nejen mně, ale určitě i mým spolužákům ukázal perspektivy a krásy studia polymerních materiálů, což mi dalo elán a odhodlání pro nadcházející i minulé roky studia.

A to nejlepší na konec. Největší poděkování patří mým rodičům, kteří mě ve studiu podporují vytvářením kvalitního zázemí a poskytnutím finanční podpory. Bez nich by to nešlo.

Motto:

„Život je někdy dobřej, ale občas pro to musíte něco udělat.“

Charles Bukowski

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem citoval(a). V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden(a) jako spoluautor(ka).

Ve Zlíně

.....
Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CELULÓZA	12
1.1 CHARAKTERISTIKA.....	12
1.2 ZDROJE.....	14
1.2.1 Lýkovitá vlákna.....	14
1.2.1.1 Jutovník.....	14
1.2.1.2 Len setý.....	15
1.2.1.3 Konopí seté.....	15
1.2.2 Listovité vlákna.....	16
1.2.2.1 Agáve sisalová.....	16
1.2.3 Semenná nebo plodová vlákna.....	16
1.2.3.1 Bavlník.....	16
1.2.3.2 Kokosová palma.....	17
1.2.4 Izolace celulózy ze dřeva.....	17
1.3 MOŽNOSTI MODIFIKACE.....	18
1.3.1 Modifikace roubováním (graftováním).....	18
1.3.2 Úprava sisalového vlákna pro přípravu kompozitu s polypropylenem.....	18
1.3.3 Silanová úprava.....	19
1.3.4 Roubování iontových skupin na povrch celulózových vláken.....	19
1.3.5 Heterogenní modifikace celulózy mastnými kyselinami.....	19
2 POLYPROPYLEN, POLYETHYLEN	21
2.1 POLYETHYLEN.....	21
2.1.1 Použití HDPE.....	22
2.2 POLYPROPYLEN.....	23
2.2.1 Použití.....	24
3 METODY CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ	25
3.1 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	25
3.2 TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....	26
3.3 TAHOVÉ ZKOUŠKY.....	28
3.4 OPTICKÉ VLASTNOSTI.....	29
3.4.1 Optická mikroskopie.....	29
3.4.2 Kolorimetrie.....	29
3.4.3 Infračervená spektroskopie.....	30
II PRAKTICKÁ ČÁST	31
4 PŘÍPRAVA PLNIVA	32
4.1 ESTERIFIKACE CELULÓZY.....	32
4.2 CHARAKTERIZACE.....	33
4.2.1 Infračervená spektroskopie.....	33
4.2.2 Termogravimetrie.....	35
5 PP A PE KOMPOZITY S CELULÓZOU	37

5.1	PŘÍPRAVA KOMPOZITŮ	37
5.2	BAREVNOST KOMPOZITŮ	37
5.3	TEPLOTNÍ CHOVÁNÍ KOMPOZITŮ	40
5.4	MECHANICKÁ ZKOUŠKA	43
5.5	OPTICKÁ MIKROSKOPIE	45
ZÁVĚR		49
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		50
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		54
SEZNAM OBRÁZKŮ		57
SEZNAM TABULEK.....		59
SEZNAM PŘÍLOH.....		60

ÚVOD

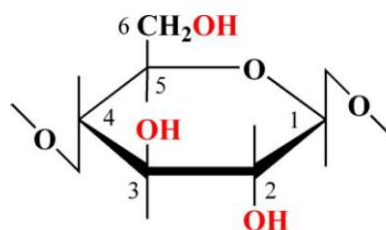
Celulóza je nejrozšířenější biopolymer na planetě Zemi a při jeho zpracování vzniká velké množství nevyužitého odpadu. V poslední době se objevují práce zabývající se teoretickým využitím celulózy a dřevěného odpadu jakožto plniva do plastů za účelem zlepšení zpracovatelských a mechanických vlastností (1–3). S využitím celulózy tímto způsobem vzniká jeden zásadní problém, a to její adheze k polyolefinům, které patří mezi nejpoužívanější komoditní plasty. Polyolefiny mají nepolární charakter, zatímco celulóza je polární biopolymer. Existuje několik prací zabývajících se různými modifikacemi celulózy pro zmíněné užití, které se zabývají především modifikací samotnou, málo pak vlastnostem případných kompozitů. Tato práce si dává za cíl rozšířit praktické zkušenosti s modifikací celulózy a vyšetřit účinky modifikovaného plniva na vlastnosti kompozitu. Zlepší se adheze modifikované celulózy k polymerní matici? Vyvolá zlepšení adheze nukleační aktivitu? Bude zaznamenáno zlepšení mechanických vlastností plastů plněných modifikovanou celulórou? Toto jsou otázky, na něž se bude v této práci hledat odpověď. V teoretické části budou vyjmenovány hlavní zdroje celulózy, shrnuty různé typy její modifikace, vyjmenovány základní charakteristiky použitých materiálů a bude utvořen teoretický podklad k metodám, jež budou použity k charakterizaci získaných materiálů v praktické části. V druhé, praktické, části bude popsána modifikace celulózy, její charakterizace, následná příprava HDPE a iPP kompozitu a zjištění jejich vlastností.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CELULÓZA

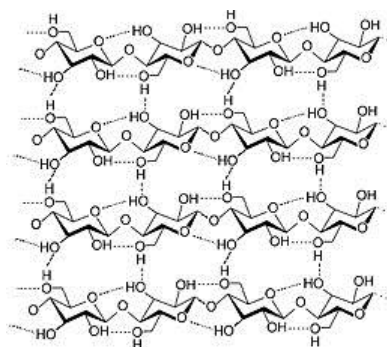
1.1 Charakteristika

Celulóza je polydisperzní lineární homopolymer o molekulové hmotnosti (M_w) 1,78 až $2,43 \cdot 10^6$. Molekulová hmotnost závisí na zdroji celulózy. Její základní jednotkou je monosacharid anhydro-D-glukóza, která obsahuje tři hydroxylové ($-OH$) skupiny (obrázek 1). (4, 5).



Obrázek 1 – Jednotka celulózy se zvýrazněnými $-OH$ skupinami (6)

Hydroxylové skupiny se nacházejí na C-2, C-3 a C6 atomech, které jsou obecně přístupné chemickým činidlům. Na základě molekulární struktury (takticity), jednotného rozmístění $-OH$ skupin a uspořádaném systému vodíkových můstků (obrázek 2) se formují různé typy nadmolekulární- semi krystalické struktury. Důsledek nadmolekulární struktury, provázené vodíkovými můstky, je nerozpustnost ve vodě, stejně jako v běžných organických kapalinách. Celulóza je také netavitelná, neboť dříve než dojde k tání, začíná tepelná degradace (5, 7).



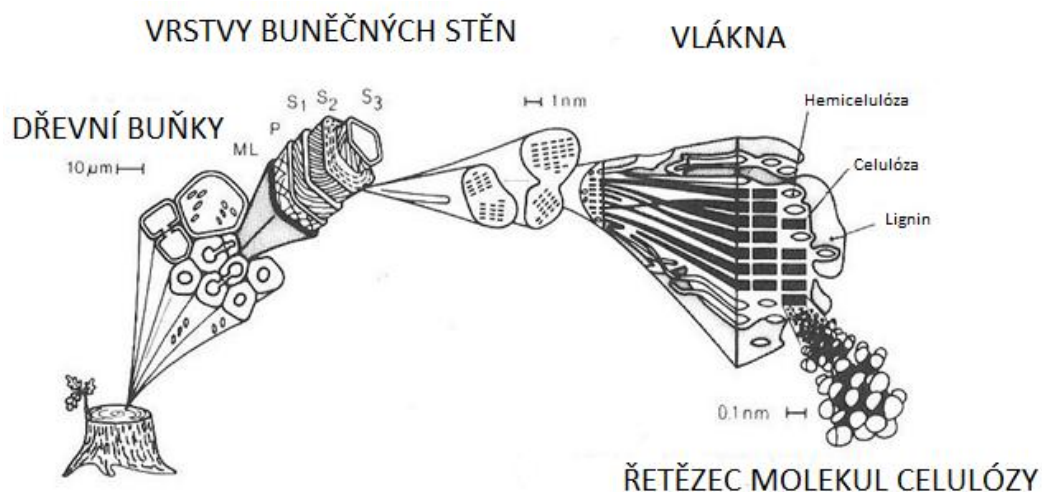
Obrázek 2 – Znázornění struktury celulózy s viditelnými vodíkovými můstky (8)

Celulóza může být chemicky přeměněna na rozpustnou formu a z roztoku může být vyrobena folie nebo vlákno, avšak s nižší M_w než nativní celulóza. Pro technické účely má vý-

znam převedení celulózy v xantogenát nebo rozpuštění v hydroxidu tetraaminměďnatém (5).

Celulóza je nejrozšířenější organickou hmotou na Zemi a z velké části tvoří buněčné stěny zelených rostlin, řas a oomycet. Její obsah v rostlinách tvoří zhruba 33 % – obsah celulózy v bavlněném vlákne je 90%, dřevo jí obsahuje 40–50 % a v suchých konopných vláknech tvoří zhruba 45 % hmoty. (9)

Na obrázku 3 můžeme vidět uspořádání celulózy v rostlině. Jednotlivé řetězce tohoto přírodního polymeru se skládají do fibril. Tyto fibrily se následně ovíjí okolo rostlinných buněk a tvoří vrstvy, přičemž směr uspořádání fibril ve vrstvě je odlišný od směru ostatních vrstev.



Obrázek 3 – Uspořádání celulózy v rostlině (10)

Na obrázku 3 je vidět, že kromě celulózy se mezi fibrily nachází hemicelulóza a lignin. Hemicelulózy jsou polysacharidy v buněčných stěnách, které jsou spojené v β -(1-4) konfiguraci a jejich hlavní funkcí je zesilování buněčné stěny interakcí s celulózą. (11)

Lignin je po celulóze druhou nejrozšířenější organickou sloučeninou na Zemi, tvoří 2,5% rostlinné biomasy. Je to vysokomolekulární polyfenolická amorfní látka, která hydrofobizuje celulózu. Jeho hlavním úkolem je spojování mezibuněčných vláken a zpevnění celulóзовých molekul v rámci buněčných stěn. Dřevu dodává pevnost především v tahu. (12)

Wang a kol. (13) provedli řadu měření pro zjištění a porovnání mechanických vlastností přírodních vláken, jejichž vlastnosti jsou shrnuty v tabulce 1.

Tabulka 1 – Mechanické vlastnosti přírodních vláken (13)

Vlákno	Hustota [g/cm ³]	Pevnost v tahu [MPa]	Modul pružnosti [GPa]	Protažení při přetržení [%]
Bavlna	1,5 – 1,6	287–597	5,5–12,6	7,0–8,0
Dřevěná vlákna (smrk)	-	530–675	20,8–60,1	-
Umělé hedvábí	1,60	500	40	1,25
Len	1,50	351	28,5	2,50
Konopí	1,48	820	29,6	3,50
Juta	1,50	579	26,2	1,50
Viskóza (regenerovaná celulóza)	-	593	11	11,4

Z tabulky 1 je patrné, že největší pevnost v tahu mají vlákna konopí a největší modul pružnosti mají vlákna smrková, avšak tato hodnota má velké rozpětí. Nejmenší pevnost v tahu mají vlákna lnu, nejmenší modul pružnosti můžeme zpozorovat u vláken bavlny.

1.2 Zdroje

V závislosti na původu mohou být rostlinná vlákna, obsahující hlavně celulózu, rozdělena do:

- lýkovitých – juta, banán, len, konopí, kenaf, mešta
- listovitých – ananasovník, sisal, pandán
- semenných nebo plodových – kokosová vlákna, bavlna, palmová vlákna (4)

1.2.1 Lýkovitá vlákna

1.2.1.1 Jutovník

Jutová vlákna na výrobu textilu se získávají z různých druhů jutovníku (obrázek 4), který roste jen ve vlhkých tropických podmínkách. Ročně se celosvětově sklídí 3 226 000 tun juty (14). Juta obsahuje zhruba 60 % celulózy (15, 16).



Obrázek 4 – Jutovník (14)

1.2.1.2 *Len setý*

Lněné textilní vlákno se získává ze stonku lnu setého (obrázek 5). Jeho pevnost se za mokra zvyšuje o 20 %. Vlákná mají malou pružnost a dobrou vodivost tepla. (17) Len obsahuje 65 % celulózy (18).



Obrázek 5 – Len setý (19)

1.2.1.3 *Konopí seté*

Konopí seté je teplomilná jednoletá dvoudomá rostlina z čeledi konopovitých, která má svůj původ ve Střední Asii. Pěstuje se buď kvůli semenům nebo jako přadná rostlina. Konopí seté obsahuje 67 % celulózy. (18)



Obrázek 6 – Konopí seté (20)

1.2.2 Listovitá vlákna

1.2.2.1 Agáve sisalová

Agáve sisalová (obrázek 7) je sušomilná rostlina tropického a subtropického pásu, z níž se získávají sisalová vlákna. K jejím největším dodavatelům patří Brazílie, Mexiko a Čína. List agáve obsahuje zhruba 1000 technických vláken, která jsou 60–120 cm dlouhá. Tato vlákna se skládají z elementárních vláken, která jsou přibližně 3mm dlouhá a jejich tloušťka je cca 21 μm . (21)



Obrázek 7 – Agáve sisalová (22)

1.2.3 Semenná nebo plodová vlákna

1.2.3.1 Bavlník

Nejvýznamnější rostlinou pěstovanou pro výrobu textilního vlákna je bavlník (obrázek 8). Z této rostliny se získávají bavlněná vlákna, která představují nejčistší přírodní zdroj celulózy. Obsah celulózy ve vláknu je více než 90 %. Bavlník se pěstuje ve všech teplých oblastech z celého světa. (23)



Obrázek 8 – Bavlník (8)

1.2.3.2 Kokosová palma

Z nedozrálých plodů kokosové palmy se získávají kvalitní kokosová vlákna. Světová produkce se odhaduje na 600 000 tun za rok. K největším producentům patří Indie a Šrí Lanka. (24)



Obrázek 9 – Plod kokosové palmy s vlákny (25)

1.2.4 Izolace celulózy ze dřeva

Celulóza se získává kromě výše zmíněných zdrojů také ze dřeva. Jejím zdrojem jsou hlavně smrky. Celulóza se ze dřeva izoluje chemicky a to tak, že se dbá na zachování vláken a odstranění hemicelulóz a ligninu. Štěpky dřeva se na celulózu zpracovávají třemi způsoby. Sulfitovým, jímž se zpracovává zejména dřevo s nízkým obsahem pryskyřice (smrk, jedle, osika, topol vrba). Sulfátovým způsobem se zpracovává pouze dřevo borovice a buku, ale lze jím zpracovat i dřevo ostatních stromů. Dřevo, které má vysoký obsah pryskyřice nebo zbytky kůry a lýka lze zpracovat nátróvým (sodným) způsobem. Nátróvý způsob se používá i na dřevo listnáčů. (26)

1.3 Možnosti modifikace

Díky postranním –OH skupinám je celulóza hydrofilní a tudíž lze předpokládat, že při smíchání s hydrofobní matricí bude hůře interagovat. Proto se vyvíjejí různé způsoby jak zlepšit interakci celulózy s polymerní matricí, zejména modifikací povrchu celulózy. V této části budou shrnuty některé známé způsoby modifikace.

1.3.1 Modifikace roubováním (graftováním)

Propojení celulózy a zlepšení kompatibility s hydrofobní matricí se může zajistit chemickým roubováním přímou reakcí. Používají se matrice získané polyadící nebo polykondenzací. (27)

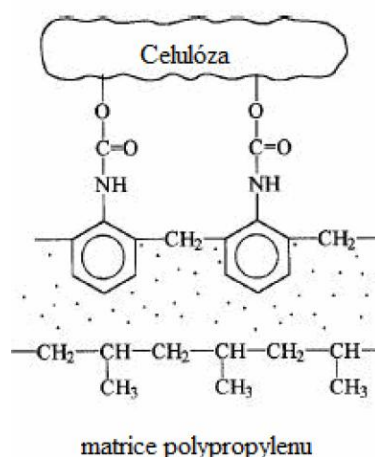
Roubují se polymerizovatelné molekuly s malou M_w se skupinou reagující s –OH skupinami celulózy na jednom konci a skupinou schopnou reagovat s polymerní matricí na konci druhém. (27)

Dalším způsobem je roubování činidly nesoucími dvě stejné funkční skupiny. Jedna funkční skupina reaguje s –OH skupinami celulózy a druhá s polymerní matricí. Reakčními podmínkami musí být zajištěno, aby se obě skupiny nenavázaly na celulózu. (27)

1.3.2 Úprava sisalového vlákna pro přípravu kompozitu s polypropylenem

Joseph a kol. (28) ukázali, že lze modifikovat povrch sisalového vlákna několika metodami, z nichž hlavní byly:

- modifikace sisalového vlákna uretanovým derivátem polypropylenglykolu, který byl syntetizován z toluen -2,4-diizokyanátu a polypropylenglykolu. Celulóza zreagovala –OH skupinou s volnou izokyanátovou skupinou na uretanovém derivátu (28).
- modifikace vláken pomocí chloridu kyseliny benzoové za přítomnosti NaOH změnila jejich hydrofilní charakter na hydrofobní. Na vlákno se naváže chlorid benzilu za odštěpení chloru a vznikne nízkomolekulární produkt NaCl. (28)
- modifikace vláken poly-[methyl poly (fenyl izokyanátem)] . Izokyanátová skupina zreagovala s celulóзовými –OH skupinami (28).



Obrázek 10 – Celulózové vlákno modifikované poly-[methyl poly (fenyl izokyanátem)]
v kontaktu s PP matricí (28)

1.3.3 Silanová úprava

Bifunkční molekuly silanu působí jako kompatibilizátor mezi matricí a celulózou. Vytváří chemickou vazbu s povrchem celulózy prostřednictvím siloxanového můstku a skrz organofunkční skupinu se váže s matricí. Toto spojení celulózy s polymerní matricí skrz primární kovalentní vazby vytváří molekulární kontinuitu na rozhraní mezi celulózou a matricí. (4)

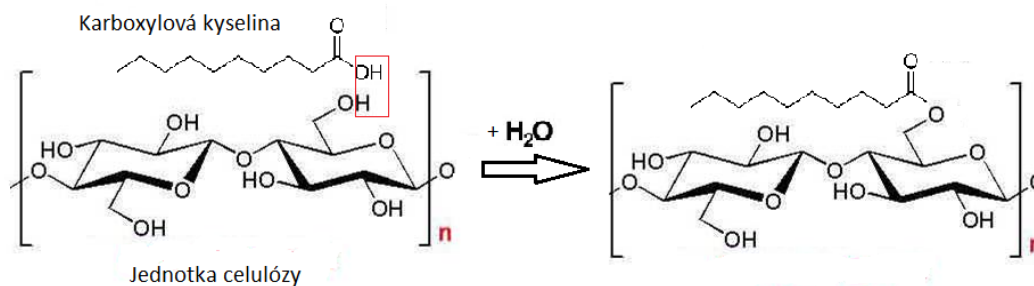
1.3.4 Roubování iontových skupin na povrch celulózových vláken

Caiem a kol. byly zkoušeny dva způsoby chemických úprav celulózových vláken. Jeden způsob byl za použití spojovacího činidla 3-aminopropyltriethoxyxylan (APS) a druhý za použití sloučeniny (2,3-epoxpropyl) trimethylamonium chloridu (EPTMAC), kdy se na povrch celulózových vláken naroubovaly kvarterní amoniové skupiny (29).

1.3.5 Heterogenní modifikace celulózy mastnými kyselinami

V této práci byla použita metoda popsána Uschanovem a kol., kteří modifikovali celulózu mastnými kyselinami. Celulóza byla v reakční baňce s míchadlem a přívodem dusíku rozptýlena v roztoku pyridinu a p-toluensulfonylchloridu (p-ToSyl). Karboxylová kyselina byla pomalu přidána do směsi v molárním poměru 1:1 (p-ToSyl: kyselina). Teplota reakční směsi byla držena na 50 °C po dobu 4 hodin. Výsledný produkt byl přefiltrován a promyt etanolem a metanolem. Další čištění celulózy bylo provedeno metanolem v Soxhletově aparatuře po dobu 18 h. Nakonec byla celulóza přefiltrována, promyta metanolem, etano-

lem, acetonem, vodou a vysušena ve vakuu. Na obrázku 10 je znázorněnou reakční schéma esterifikace. (30)

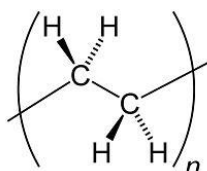


Obrázek 11 – Reakční schéma heterogenní modifikace celulózy mastnou kyselinou

2 POLYPROPYLEN, POLYETHYLEN

2.1 Polyethylen

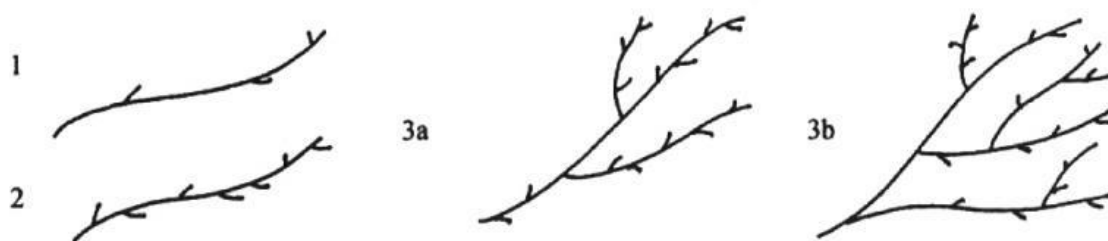
Polyetylen (PE) je makromolekulární látka, jejíž uhlovodíkový řetězec nemá žádné postranní substituenty (obrázek 12).



Obrázek 12 – Vzorec meru PE (31)

PE je termoplast, který vzniká polymerací etylenu. Původně byl vyráběn jako homopolymer, dnešní komerční polyetyleny jsou však ve velké většině kopolymery ethenu s α -olefiny (1-butenem, 1-hexenem, 1-oktenem nebo 4-methyl-1-pentenem). PE je polymerován různými postupy, což vede k materiálu s různými zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi. (5, 32) Různé vlastnosti jsou výsledkem rozdílného větvení polymerních řetězců a tím i v obsahu krystalické fáze a rovněž rozdílů v M_w jednotlivých typů PE. Produkty s jiným stupněm krystalinity se liší hustotou (hustota krystalické fáze PE je $1,000 \text{ g/cm}^3$ a amorfní fáze $0,855 \text{ g/cm}^3$). Základem pro třídění PE se stala hustota polymeru a tvar řetězce. Základními typy jsou nízkohustotní PE (LDPE), vysokohustotní PE (HDPE) a lineární nízkohustotní PE (LLDPE). Tvar polymerních řetězců těchto základních typů se liší důsledkem různých polymeračních mechanismů a kopolymerace s α -olefiny. LDPE vyráběný radikálovou polymerací se většinou označuje jako rozvětvený PE nebo podle polymeračního tlaku jako vysokotlaký PE, zatímco polyinserci vyráběné HDPE a LLDPE jsou označovány jako lineární nebo též jako nízkotlaké nebo středotlaké PE. Speciální skupinu jsou produkty vyráběné pomocí metalocenových katalyzátorů. (5)

Rozdíly v charakteru větvení polymerních řetězců tří základních typů polyetyleny jsou vyobrazeny na obrázku 13.



Obrázek 13 – Struktura makromolekul: 1– HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (dlouhé a krátké větvení, a – trubkový reaktor, b – autokláv). (5)

PE je tuhá látka, která je v tenkých vrstvách nebo filmech ohebná, elastická a téměř průhledná s lehkým mléčným zákalem. Při doteku má voskovitý charakter. Všechny typy PE mají vysokou krystalinitu. Teplota tání se pohybuje mezi 105 až 136 °C. PE má vysokou houževnatost a tažnost, vysokou stálost proti chemickým činidlům a za normální teploty se nemění účinkem H_2SO_4 , HCl , HNO_3 ani HF . Jeho stálost proti oxidačním činidlům je omezená. Za normální teploty se nerozpouští v žádném rozpouštědle. Podléhá studenému toku a má sklon k praskání pod napětím. (5) V tabulce 2 jsou shrnuty a srovnány vlastnosti základních typů PE.

Tabulka 2 – Srovnání některých typických vlastností základních druhů PE (5, 33)

Vlastnost	LDPE	LLDPE	HDPE
Hustota [g/cm^3]	0,915–0,935	0,910–0,925	0,941–0,967
Teplota tání [°C]	106–112	125	130–133
Pevnost v tahu [MPa]	7–17	15–21	18–30
Prodloužení při přetržení [%]	100–700	200–1200	100–1000
Modul pružnosti [MPa]	415–795	248–365	689–1654
Tvrdost [Shore D]	45–60	41–53	60–70

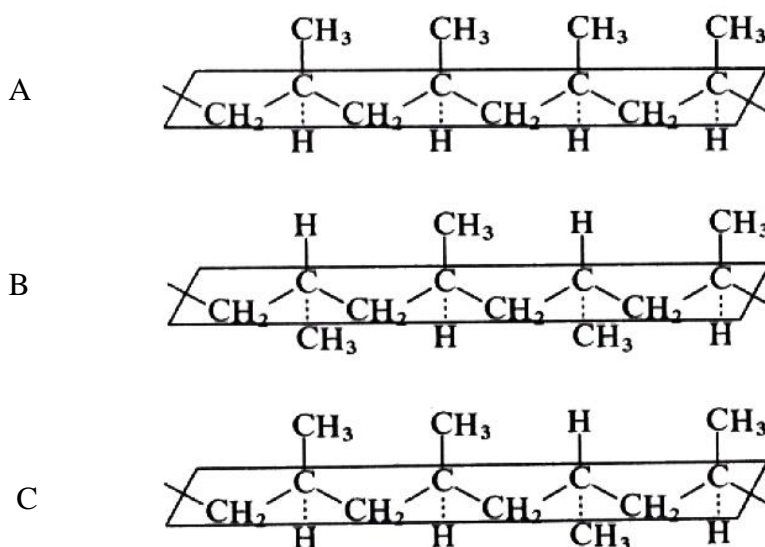
2.1.1 Použití HDPE

HDPE je odolnější proti organickým rozpouštědlům a chemickým látkám než rozvětvený PE. Má vysokou krystalinitu a tudíž je více zakalený. (5, 34) Díky vyšší krystalinitě, která se projevuje jako ztužující faktor, má větší modul pružnosti, tvrdost, nižší propustnost pro plyny a páry a podporuje fixaci orientovaných řetězců, což se využívá u fólií a pásek pro textilní a vázací účely. Zvýšená krystalinita se negativně odráží ve snížené odolnosti proti korozi za napětí. (5) Teplotní použitelnost HDPE je krátkodobě až 110 °C. Tento polymer

se zpracovává hlavně vstřikováním, vyrábí se z něj velké duté předměty, trubky a fólie. Významnou aplikací jsou přepravy a ochranné pracovní přilby. (5)

2.2 Polypropylen

Polypropylen (PP) (obrázek 14) je krystalický polymer s krystalinitou 60 až 75 %. Hodnota M_w obchodních typů bývá 100000 až 600000, podíl izotaktického PP v obchodních typech bývá 94 až 98 %, bod tání (b.t.) 160 až 170 °C.



Obrázek 14 – A: Izotaktický PP, B: Syndiotaktický PP, C: Ataktický PP

Díky částečné krystalinitě je PP mléčně zakalený a neprůhledný. Bod tání čistého izotaktického PP (obrázek 14) je 176 °C a jeho hustota je 0,90 až 0,92 g/cm³. Chemická odolnost PP je podobná jako u PE. PP botná v ketonech, uhlovodících a esterech. Ačkoliv je podobný HDPE, liší se od něj zejména nižší hustotou, vyšší teplotou měknutí (a tím použitelností pro vyšší teploty) (5, 35). Dobře odolává vroucí vodě a sterilizaci vodní párou. Jeho tepelná použitelnost je krátkodobě do 135 °C, dlouhodobě 100 °C. Oproti HDPE má lepší odolnost vůči korozi za napětí, vyšší pevnost v tahu a tlaku, vyšší tvrdost a vyšší odolnost vůči oděru. Díky bočním methylovým skupinám je citlivější na oxidaci. PP má malou propustnost pro plyny a páry. Jeho vlastnosti závisí na M_w , stupni polydisperzity a izotakticitě. (5, 36) Tabulka 3 uvádí vlastnosti druhů PP. Z tabulky je patrné, že relativně nejhorší vlastnosti má ataktický PP, který se nevyrábí a je snahou, aby jeho podíl v polymeru byl co nejmenší.

Tabulka 3 – Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP (5)

Vlastnosti	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota	0,92–0,94	0,8–0,91	0,85–0,90
Bod tání [°C]	165	135	-
Rozpustnost v uhlovdíku při 20°C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

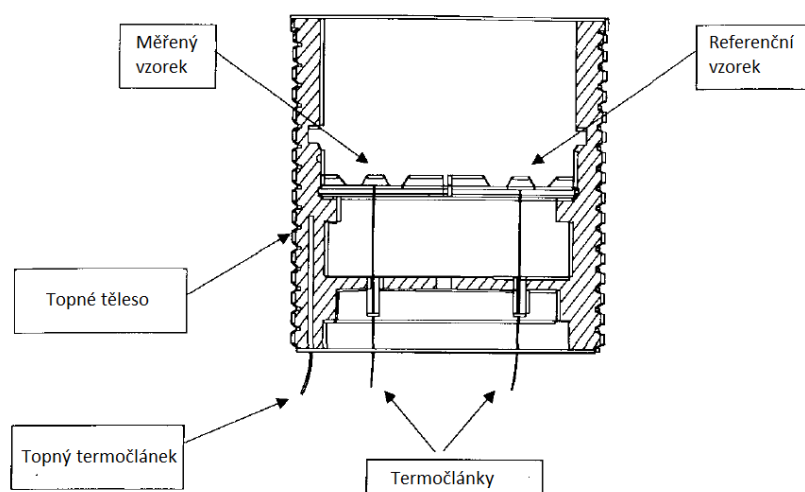
2.2.1 Použití

PP se zpracovává vstřikováním při teplotě 205 až 280 °C a vytlačováním na trubky, desky, fólie a profily při teplotě 200 až 270 °C (5, 36). Index toku taveniny (ITT) se podle typu pohybuje obvykle mezi 0,4 až 13 g za 10 min. Desky a bloky lze také lisovat z granulí při teplotě 180 až 250 °C. PP lze použít na různé výrobky, u nichž jsou žádané tuhost, mechanická pevnost a dobré elektroizolační vlastnosti. V automobilovém průmyslu se např. uplatňují vstřikované dílce z PP na přístrojové desky, ventilátory aj. Ve spotřebním průmyslu se PP uplatňuje jako součásti vysavačů, ventilátorů, sušičů na vlasy, mixérů, hraček, kufrů aj. Odolnost vůči sterilizačním teplotám umožňuje použít polypropylen na dílce injekčních stříkaček aj. Trubky mají dobrou chemickou odolnost a jsou vhodné např. pro kanalizační odpady v chemickém průmyslu. Fólie, zejména dvousměrně orientované, mohou v obalové technice konkurovat celofánu. PP je velmi široce aplikován při výrobě vláken. Vlákna mají mechanické vlastnosti srovnatelné s vlákny polyamidovými, takže jsou elastická a schopná absorbovat deformační energii. (5, 36)

3 METODY CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH MATERIÁLŮ

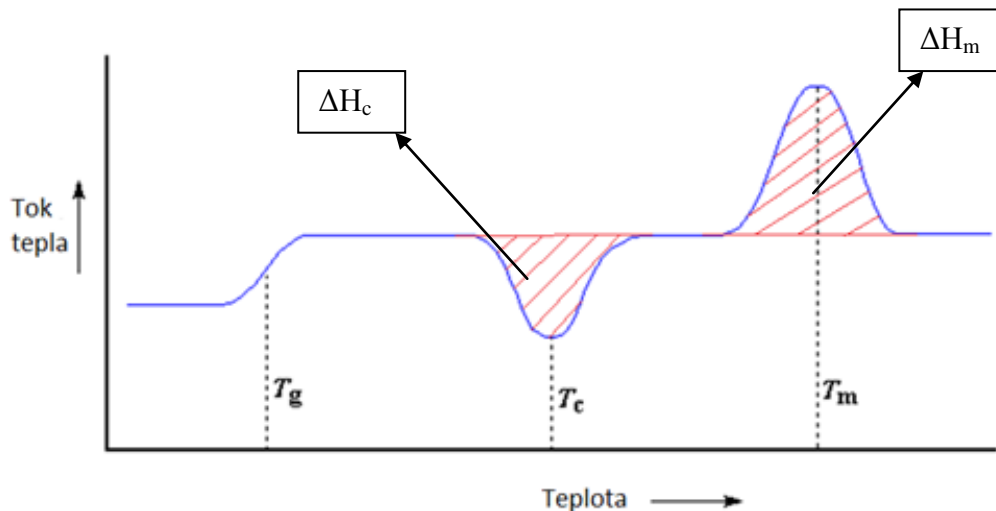
3.1 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Princip diferenční skenovací kalorimetrie (anglicky Differential scanning calorimetry zkráceně DSC) je udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, které jsou současně zahřívány stejným teplotním programem. DSC s tepelným tokem (heat flux DSC) má referenční i studovaný vzorek umístěn na samostatných teplotních čidlech v jedné kalorimetrické cele a jsou spojeny tepelným mostem (obrázek 17). Pokud nastane změna teploty ve studovaném vzorku způsobená exotermickými nebo endotermickými ději, zapříčiňující rozdíl teploty mezi oběma vzorky, je tento rozdíl teplot přístrojem zaznamenán jako tepelný tok mezi nimi a převeden na energetický ekvivalent, takže výstup z obou typů analyzátorů je analogický a vzájemně porovnatelný. (37)



Obrázek 15 – Princip měření DSC heat flux (37)

Analýzou záznamu DSC lze získat množství energie (dějová entalpie, ΔH), které se musí do systému dodat při změně jeho stavu. Samotná DSC křivka představuje závislost tepelného toku na teplotě (viz obrázek 18).



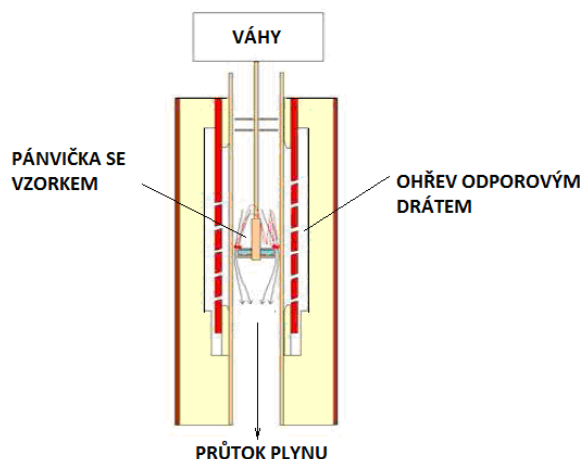
Obrázek 16 – Vzorový termogram (38)

Na obrázku 18 můžeme vidět několik veličin. T_g je teplota skelného přechodu, T_c je teplota krystalizace a T_m je teplota tání. ΔH_c je entalpie krystalizace, tedy energie uvolněná při zkrystalizování, zatímco ΔH_m entalpie tání, tedy teplo (energie), které bylo spotřebováno táním krystalické fáze ve vzorku. Porovnáním těchto hodnot s teoretickými tabulkovými hodnotami ΔH_m^0 (entalpie tání plně krystalického materiálu) lze spočítat krystalinitu materiálu dle rovnice 1, kde w značí hmotnostní procenta matrice v kompozitu. Tabelované hodnoty plně krystalických materiálů jsou: HDPE = 293 J/g; iPP = 207 J/g. (39)

$$X_c [\%] = \frac{\Delta H_m}{w \times \Delta H_m^0} \times 100 \quad (1)$$

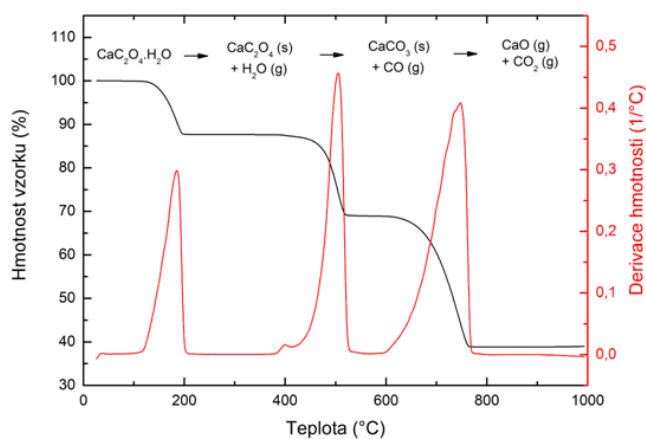
3.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Nejjednodušší metodou termické analýzy je termogravimetrická analýza nebo jednoduše termogravimetrie. V tomto případě se jedná o metodu, v níž je vzorek (miligramy až gramy) vystaven ohřevu a na citlivých mikrováhách je pozorována změna jeho hmotnosti (obrázek 19). Atmosféra, v níž měření probíhá, je volitelná. Volí se buďto prostředí inertní, například dusík nebo argon nebo oxidační, zde je nejjednodušší použít vzduch. Termogravimetrie tedy snadno a rychle stanovuje tepelnou nebo tepelně-oxidační stabilitu vzorku.



Obrázek 17 – Princip funkce TGA (40)

Pomocí analýzy kroků degradace materiálu je pak možno usuzovat na jeho složení, obsah vlhkosti, obsah organické hmoty a anorganické hmoty (obrázek 20). Složitější experimenty pak umožňují také odhad časové stability některých materiálů při zvolené teplotě. Měřit lze od laboratorní teploty do vysokých teplot 1000 až 1600°C podle typu přístroje. Moderní přístroje umožňují tzv. vysoce rozlišovací termogravimetrie, při níž je rychlost ohřevu závislá na chování samotného vzorku a umožňuje efektivněji rozlišit případný průběh dvou procesů současně. (40)



Obrázek 18 – TGA záznam testování stability štavelanu vápenatého. Černá křivka ukazuje průběh degradace materiálu na teplotě, červená křivka, derivace hmotnosti, pak lépe odhaluje počet degradačních kroků a jejich počátek (40).

3.3 Tahové zkoušky

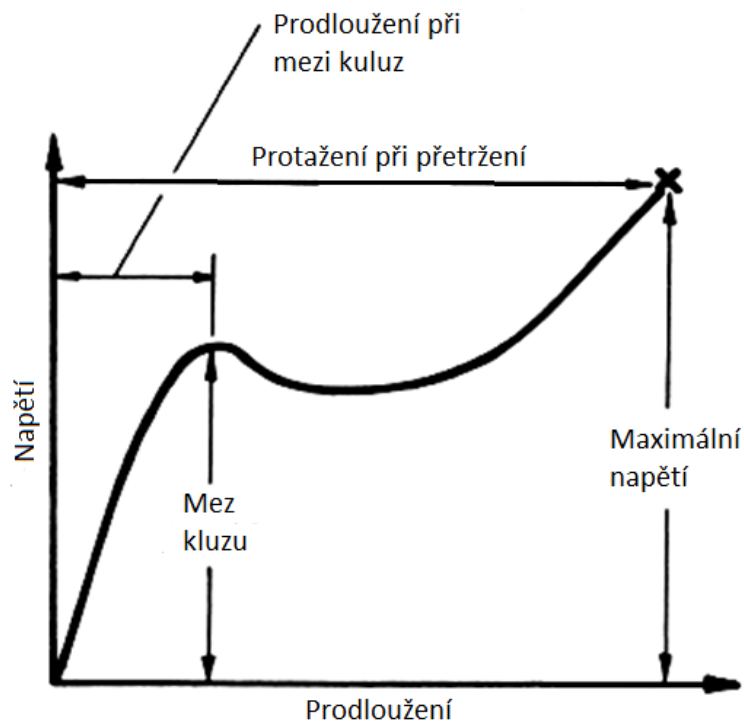
Při tahové zkoušce je vzorek podroben tahové deformaci, jejíž velikost s časem rovnoměrně roste (rychlost deformace je konstantní) až po přetržení vzorku. Sleduje se závislost tahového napětí σ_s na deformaci ε . Napětím se zde rozumí tzv. smluvní napětí, tj. poměr síly F působící na vzorek k ploše S_0 , což je průřez nedeformovaného vzorku;

$$\sigma_s = \frac{F}{S_0}$$

a deformací poměr prodloužení vzorku Δl k nedeformované (původní) délce vzorku l_0 ;

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Upřesnění, o jaké napětí se jedná, je nutné, protože vzorek je deformován až po svou destrukci - přetržení, kdy rozdíl mezi původním průřezem a průřezem při přetržení bývá značný (41). Zkouška byla provedena dle normy ISO 527. Na obrázku 21 můžeme vidět obecný průběh tahové křivky pro polymerní materiály (42). Je to graf závislosti napětí na prodloužení.

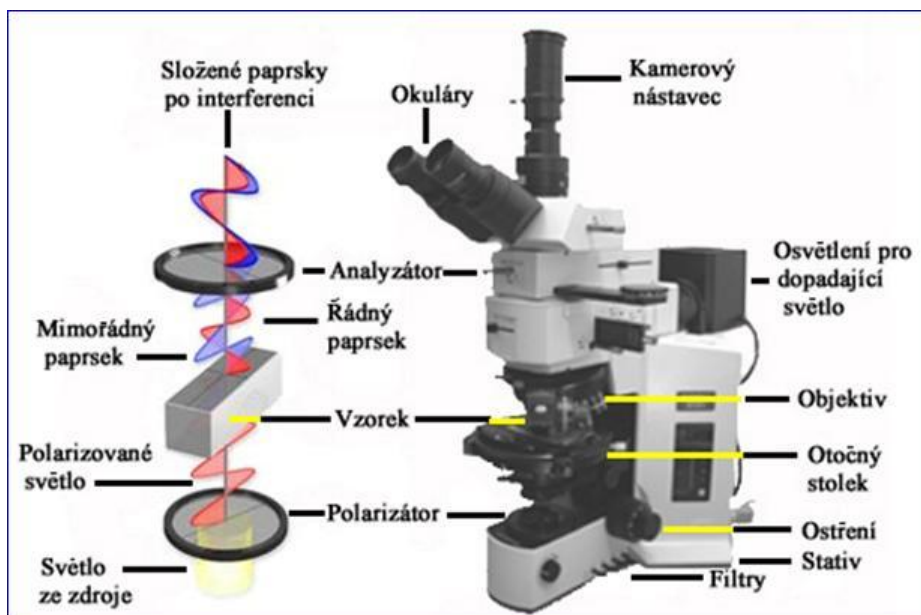


Obrázek 19 – Obecný průběh tahové křivky pro polymerní materiály (42)

3.4 Optické vlastnosti

3.4.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie umožňuje pozorovat mikroskopické objekty a struktury do 1000 až 1500 násobného zvětšení bez speciálních úprav mikroskopu a při běžné přípravě vzorků. Optická mikroskopie umožňuje pozorovat vzorky v přirozeném stavu včetně vlhkosti a s malými úpravami též při nižších nebo vyšších teplotách. Byla použita metoda procházejícího světla. Rozlišovací schopnost optických mikroskopů s procházejícím zdrojem světla se pohybuje okolo 0,2 μm . (43, 44) Na obrázku 22 jsou popsány a vyobrazeny části optického mikroskopu.



Obrázek 20 – Popis částí optického mikroskopu (45)

3.4.2 Kolorimetrie

Kolorimetrie je metoda pro měření zbarvení vzorků v procházejícím světle nebo v odrazu s anebo bez přímo odraženého paprsku (viz obrázek 21). V experimentální části byla použita metoda odrazu s vyloučením přímo odraženého paprsku, kterou se stanovuje pouze difúzní odrazivost a odpovídající barevný tón. (46) Získaná data byla přepočtena na index žlutosti (YI) podle americké normy ASTM E313, kde je definována jako:

$$YI = \frac{100 (C_x X - C_z Z)}{Y}$$

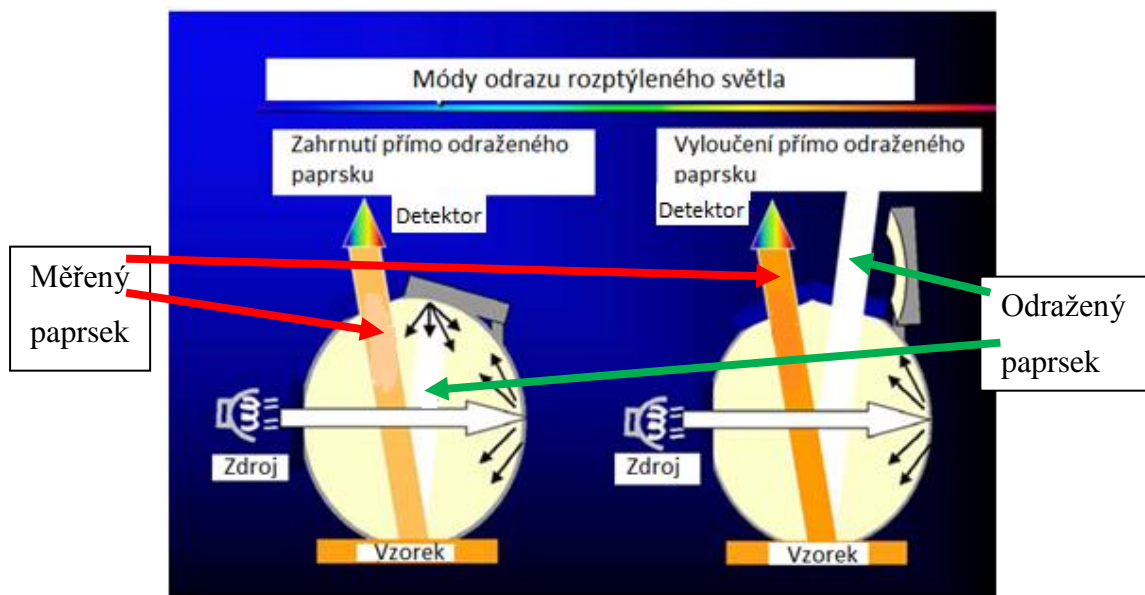
Kde X, Y, Z jsou hodnoty CIE Tristimulu a hodnoty C_x a C_z závisí na osvětlení a detektoru. (47) Nadále byla získaná spektra přepočítána na polohu barvy v souřadnicích CIELAB

(L^* , a^* , b^*) a celkové odchýlení od barvy základního nenaplněného materiálu bylo vyjádřeno Eukleidovskou vzdáleností:

$$\Delta E_{ab} = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2}$$

kde ΔL , Δa a Δb představují rozdíly v L^* , a^* a b^* souřadnicích čistého polymeru a kompozitů. (48)

Vizuálně je žlutost materiálů spojena se znečištěním a degradací materiálu. Index žlutosti se používá pro zjištění těchto druhů degradace. (47)



Obrázek 21 – Schéma metody měření zbarvení vzorku (46)

3.4.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda využívaná při analýze vzorků. Její podstatou je interakce molekul vzorku s infračerveným zářením. Pokud dojde k pohlcení fotonu infračerveného záření studovanou hmotou, mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii, v případě, že dojde k vyzáření fotonu, mluvíme o emisní infračervené spektroskopii. Energie fotonů infračerveného záření je nedostačující pro excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale je dostačující ke změně vibračního stavu (změna amplitudy vibrace molekuly) nebo rotačního stavu molekuly (zrychlení rotace molekuly). Vibrační pohyb si lze představit jako periodickou změnu mezijaderné vzdálenosti mezi atomy. Vibrace látek vytvářejí charakteristická spektra pro každou z nich. Prakticky neexistují dvě látky, které by měly zcela shodné infračervené spektrum. (49, 50)

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA PLNIVA

Jako plnivo do polymerní matrice byly použity dva typy vláknité celulózy. První z nich je vláknitá bavlníková celulóza ve formě prášku od společnosti Sigma-Aldrich s vysokou čistotou a středními rozměry vláken 50–350 μm v délce a 12–15 μm v průměru. Druhé plnivo jsou přírodní bělená ne-jehličnanová celulózová vlákna Arboce FD 600-30 od společnosti J.Rettenmaier&Söhne GmbH, jejichž ložení je uvedeno v tabulce 4. Tvar částic Arboce se jeví spíše destičkový, o rozměrech 45x15 μm , než vláknitý, jak uvádí výrobce.

Tabulka 4 – Složení celulózy Arboce® FD 600-30w (převzato z materiálového listu)

Alfa celulóza	73,1 %	Extrakt	0,7 %
Hemicelulóza	9,1 %	Popel	4,2 %
Lignin	7,2 %	Vlhkost	6,7 %

4.1 Esterifikace celulózy

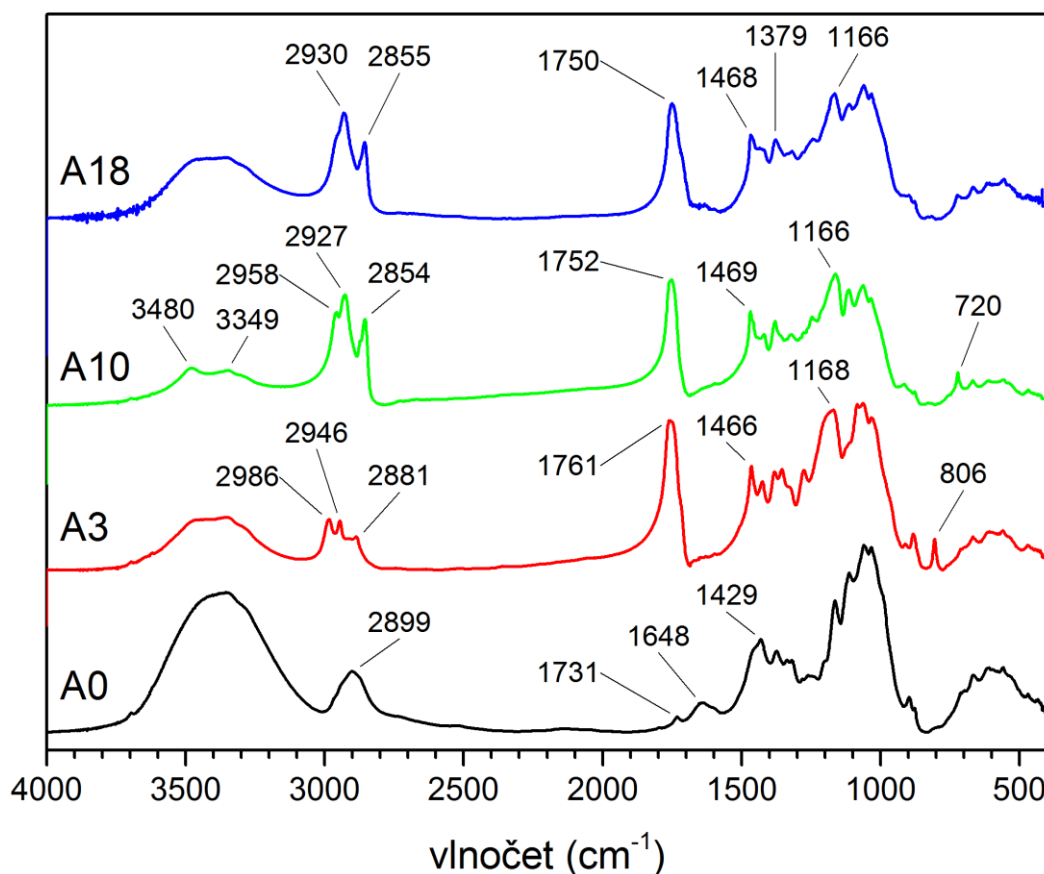
Plnivo bylo modifikováno třemi karboxylovými kyselinami s rozdílnou délkou uhlíkového řetězce: kyselina propionová (3 uhlíky), dekanová (10 uhlíků) a olejová (18 uhlíků). Postup esterifikace byl upraven podle postupu publikovaného Uschanovem a kol. (30). Celulóza byla vysušena po dobu 8 h při 80 °C a tlaku 0,1 bar. Následně byla přenesena do reakční baňky s míchadlem, rozptýlena v roztoku pyridinu a p-ToSyl, který měl funkci mediátoru esterifikace. Karboxylová kyselina byla přidána jako poslední. Reakční směs byla udržována při 50 °C po dobu 4 hodin za stálého míchání pod zpětným chladičem. Množství chemikálií bylo zvoleno tak, aby byl molární poměr hydroxylových skupin celulózy ku p-ToSyl a karboxylové kyselině roven 1:1,5:1,5. Jelikož je celulóza v reakční směsi nerozpustná, je značné množství hydroxylových skupin chemické reakci nepřístupné, a proto je molární poměr p-ToSyl a kyseliny vyšší. Výsledný produkt byl přefiltrován a promyt etanolem. Další čištění celulózy bylo provedeno etanolem v Soxhletově aparatuře po dobu 12 h s cyklem cca 10 min. Vyčištěný materiál byl vyjmut, vysušen na vzduchu a následně sušen při 0,1 bar a 80 °C po dobu 8 h. Připravené materiály jsou dále značeny: A– Arboce a číslo odpovídající počtu uhlíků kyseliny, již byla celulóza modifikována; SA– Sigma-Aldrich a číslo odpovídající počtu uhlíků kyseliny, již byla celulóza modifikována.

4.2 Charakterizace

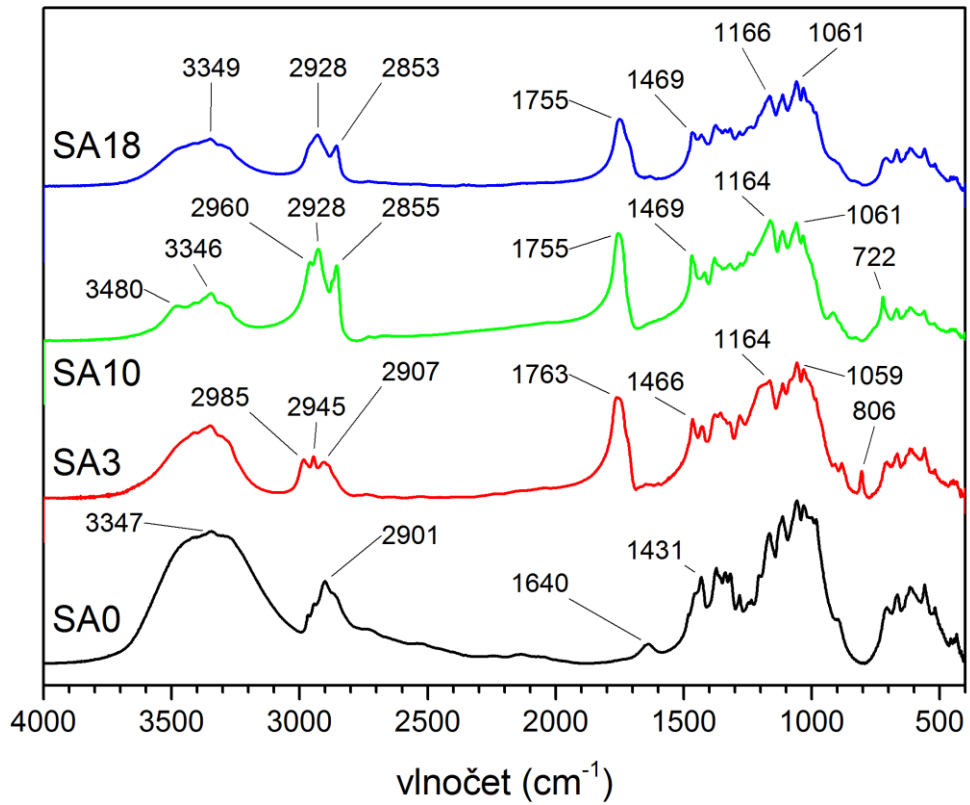
Získané plnivo bylo charakterizováno pomocí FT-IR v transmisním módu a termogravimetrie.

4.2.1 Infračervená spektroskopie

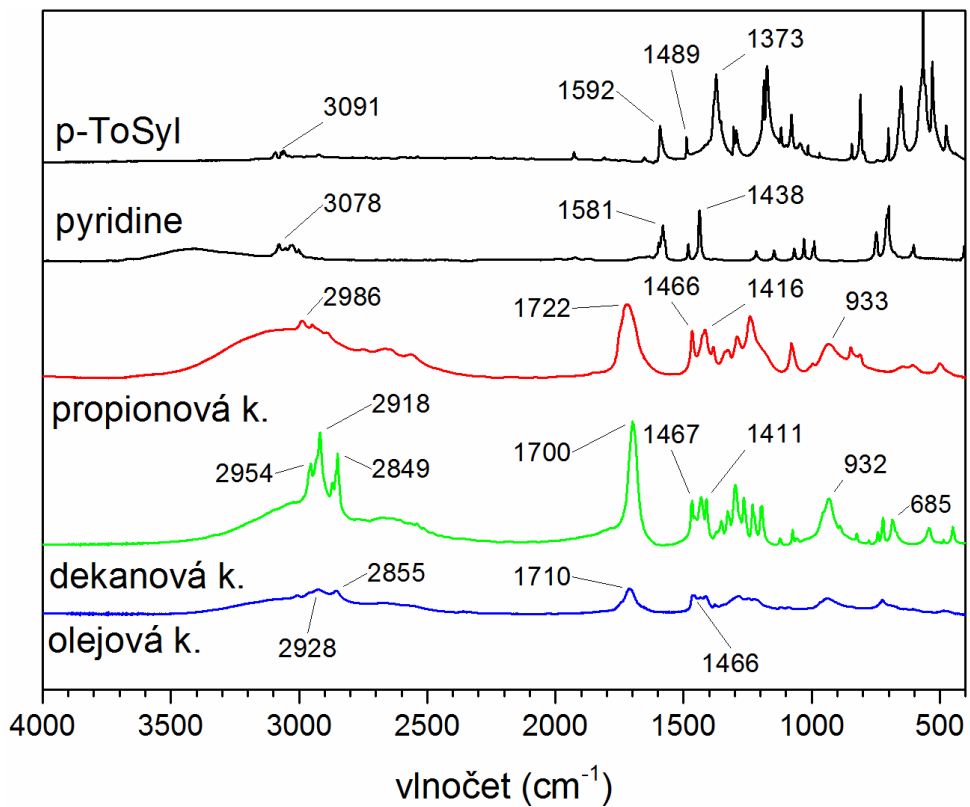
Dle naměřených spekter (obrázky 22 a 23) můžeme vidět, že modifikace celulózy byla úspěšná. Důkazem jsou vzniklá maxima v polohách vlnočtů charakteristických pro esterovou vazbu ($1750\text{--}1760\text{ cm}^{-1}$), přičemž původní nemoifikovaná celulóza tento pík chybí. Dále bylo pomocí FT-IR změřeno, že modifikované plnivo bylo etanolem dostatečně vyčištěno a je beze zbytků reagentů. Tento fakt je vidět při porovnání spektra v oblasti $500\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ p-ToSyl z obrázku 24 se spektry modifikovaných celulóz z obrázků 22 a 23, na nichž maximum v této oblasti není.



Obrázek 22 – FT-IR spektra modifikované celulózy Arbocel



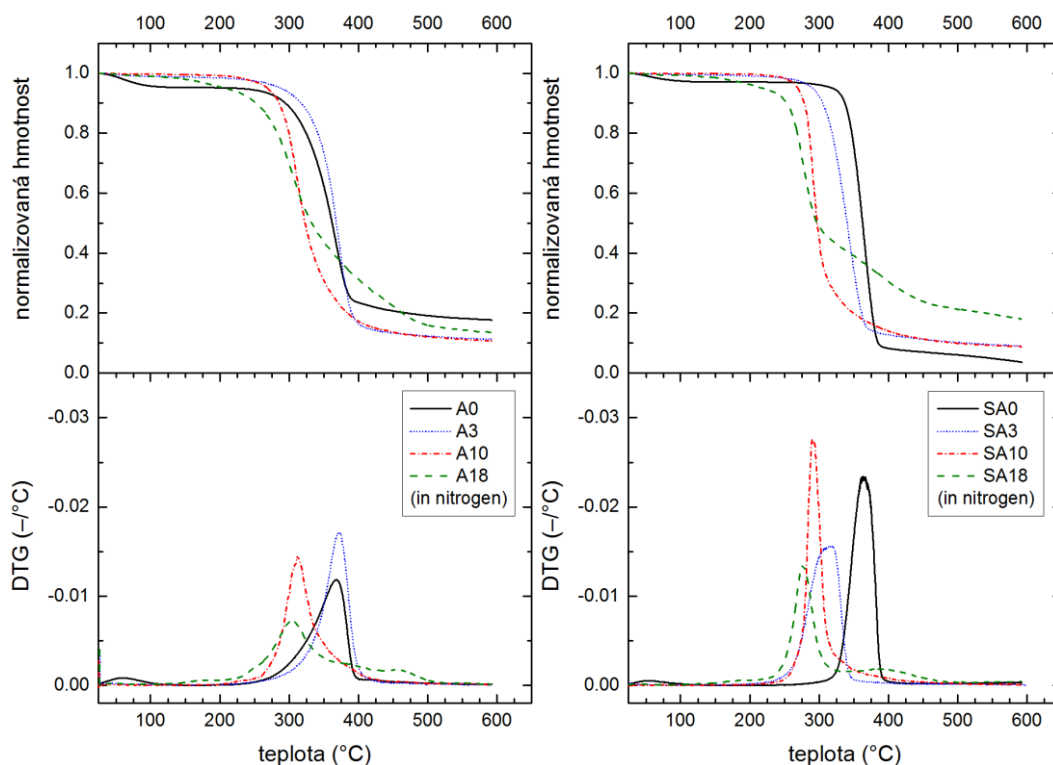
Obrázek 23 – FT-IR spektra modifikované celulózy Sigma-Aldrich



Obrázek 24 – FT-IR spektra reagentů

4.2.2 Termogravimetrie

Termogravimetrické měření bylo provedeno v dusíkové atmosféře a lineárním nárůstem teploty s rychlostí 20 k/min. Záznam měření je uveden na obrázku 20. Měřením bylo zjištěno, že celulóza A před i po modifikaci začíná degradovat dříve než SA. Nemodifikovaný A také zanechává více popela (při 600 °C) ve srovnání s SA. Nižší stabilita A je zřejmě způsobena její nižší čistotou oproti SA (viz tabulka 4). Dalším pozorovaným jevem je snížená navlhavost u modifikovaných materiálů oproti čistým, což je charakteristické nižším úbytkem hmotnosti při teplotách do 100 °C. Nadále je u obou modifikovaných celulóz patrné, že s rostoucí délkou řetězce klesá tepelná stabilita. V tabulce 5 jsou odečtené polohy jevů v průběhu TGA. Z tabulky je patrné, že největší zbytky popela u modifikovaných celulóz jsou u SA18 a A18. Tyto zbytky jsou zřejmě způsobeny přítomností dvojně vazby v řetězci kyseliny olejové. Dvojná vazba může zapříčinit sesíťování materiálu, odlišný průběh pyrolýzy a tím pádem i větší reziduum.



Obrázek 25 – Křivky úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jejich první derivace (DTG) – vlevo materiál Arbecel, vpravo materiál Sigma-Aldrich

Tabulka 5 – Odečtené polohy jevů v průběhu TGA. Hodnoty jsou vztaženy na suchou hmotu, tedy hmotu ustálenou při 105 °C. (Inflexní bod byl určen jako maximum na DTG křivce.)

	Onset [°C]	Inflex [°C]	Vlhkost [%]	Zbytek [%]
<i>A0</i>	324	368	4,7	18,6
<i>A3</i>	340	372	1,2	11,4
<i>A10</i>	288	311	0,4	10,6
<i>A18</i>	148 270	304	1,0	13,4
<i>SA0</i>	342	363	2,9	3,6
<i>SA3</i>	310	341	0,6	9,1
<i>SA10</i>	279	290	0,05	8,9
<i>SA18</i>	144 259	277	0,7	18,1

Nižší tepelná stabilita pak omezuje maximální teploty a čas při přípravě kompozitu. V tomto případě je relativně bezpečné maximum 200 °C, resp. nižší, pokud budeme uvažovat oxidační účinky běžné atmosféry v porovnání s neoxidující dusíkovou atmosférou, která byla použita při termogravimetrii.

5 PPA PE KOMPOZITY S CELULÓZOU

Jako matrice polymerního kompozitu byly použity dva plasty: HDPE Liten VB 33 (Unipetrol, ITT = 0,33 g/10min: ISO 1133, 190°C/2,16kg) a iPP HD601CF (Borealis, ITT = 8 g/10min: ISO 1133, 230°C/2,16kg).

5.1 Příprava kompozitů

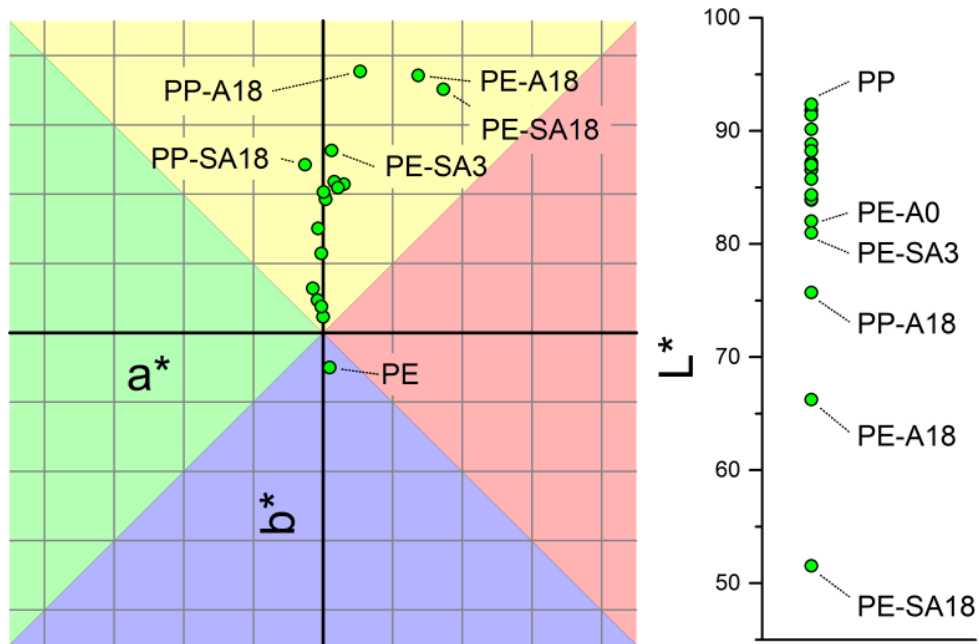
Kompozity byly připraveny za pomoci laboratorního hnětiče Brabender PL 2000 při teplotě 180 °C. Komora hnětiče byla naplněna směsí plastového granulátu a celulózy (10 hm %). Po naplnění komory se směs míchala 2–3 minuty při otáčkách 15 min⁻¹ do roztavení granulátu. Následně se otáčky zvýšily na 45 min⁻¹ a tato rychlost byla udržována po dobu 5 minut. Směs byla vyjmuta z komory a rozlisována při 185 °C do desky o rozměru 15x15x1 mm. Předehřev trval 1 min., zalisování 1 min. a následné chlazení trvalo 10 min. Tlak na formu byl 150 MPa. Z vylisované desky byla vysekána zkušební tělíska tvaru 5A na tahové zkoušky dle normy ČSN EN ISO 527-2. Kompozity budou dále značeny zkratkou plasty, který tvoří matrici a značkou celulózy modifikované příslušnou kyselinou (viz výše).

5.2 Barevnost kompozitů

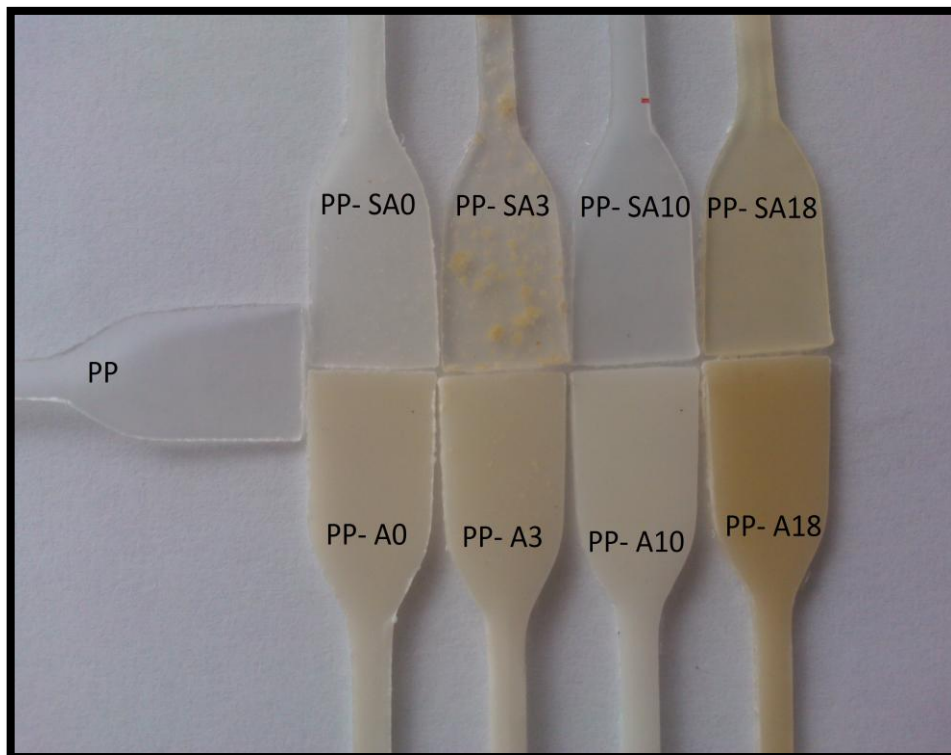
Barevný odstín připravených materiálů byl změřen pomocí spektrofotometru HunterLAB UltraScan VIS. Naměřené a vypočtené hodnoty jsou v tabulce 6 a odchylky barevnosti od čistého materiálu, tedy matrice bez celulózy, jsou graficky znázorněny na obrázku 26. Snímky kompozitů jsou dále na obrázcích 27 a 28. Nejvyšší index žlutosti je u kompozitů, jejichž plnivem je celulóza modifikovaná kyselinou olejovou. Značný nárůst žlutosti je způsoben nízkou tepelnou stabilitou plniva, která způsobuje degradaci matrice.

Tabulka 6 – Změřené hodnoty barevnosti v kolorimetrickém prostoru CIE L*a*b*, vypočtené hodnoty odchylky od barvy základní matrice a index žlutosti.

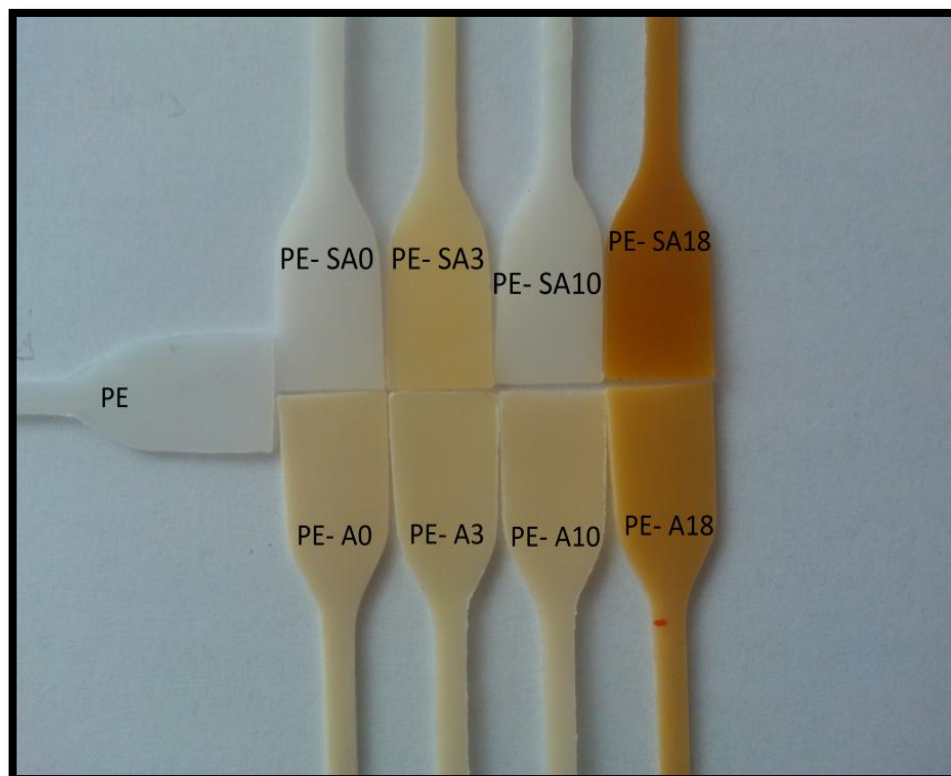
	L*	a*	b*	ΔE_{ab}	YI		L*	a*	b*	ΔE_{ab}	YI
PE	91,81	0,97	-5,03	–	-9,29	PP	92,33	0,02	2,31	–	4,41
PE-A0	82,02	3,02	21,42	28,3	42,70	PP-A0	86,56	0,39	19,26	17,9	35,14
PE-A3	83,88	1,61	21,77	28,0	41,14	PP-A3	87,19	0,09	20,30	18,7	36,26
PE-A10	83,94	2,14	20,92	27,1	40,35	PP-A10	88,85	-0,69	15,04	13,2	26,65
PE-A18	66,23	13,69	37,11	50,9	86,71	PP-A18	75,70	5,34	37,69	39,5	71,28
PE-SA0	90,15	-0,05	1,94	7,2	3,56	PP-SA0	88,23	-0,78	4,68	4,8	8,36
PE-SA3	80,99	1,25	26,29	33,1	48,75	PP-SA3	85,74	-0,26	11,41	11,2	21,56
PE-SA10	91,40	-1,46	6,40	11,7	10,58	PP-SA10	86,97	-0,25	3,77	5,6	7,24
PE-SA18	51,54	17,3	35,12	59,2	103,08	PP-SA18	84,33	-2,58	24,24	23,5	40,50



Obrázek 26 – Zobrazení polohy změřené barvy v kolimetrických souřadnicích



Obrázek 27 – Zkušební tělíska PP kompozitu pro tahovou zkoušku



Obrázek 28 – Zkušební tělíska PE kompozitu pro tahovou zkoušku

5.3 Teplotní chování kompozitů

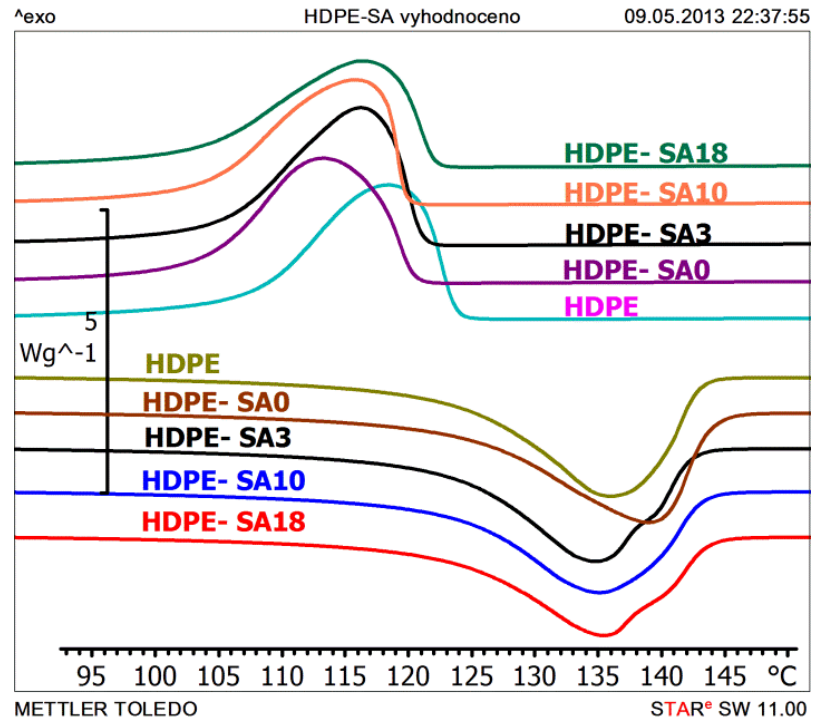
DSC měření probíhalo tak, že materiál byl ohříván rychlostí 10 K/min do 190 °C, kde byl držen izotermně po dobu 1 min pro odstranění teplotní historie, následně byl zchlazen na 25 °C a znovu zahříván na 190 °C, přičemž byla zachována rychlost 10 K/min. Naměřené a vypočtené hodnoty získané z DSC záznamu jsou v tabulkách 7 a 8, jeho průběh je vyobrazen křivkami na obrázcích 29– 32. Ze získaných dat lze říct, že čistá celulóza v HDPE lehce snižuje teplotu krystalizace a v PP teplotu krystalizace naopak lehce zvyšuje. Ve většině případů byla v kompozitu s HDPE zvýšena krystalinita, vyjma HDPE plněného SA18, což je nejvíce zdegradovaný kompozit. Nejspíše v kompozitu proběhlo slabé síťování a nárůst M_w v důsledku degradace. V případě kompozitů s PP matricí bylo zjištěno, že čistá celulóza slabě nukleuje, zvyšuje teplotu tání a krystalizace. V případě plnění celulózami modifikovanými kyselinou olejovou je trend obdobný stejně jako u HDPE SA18.

Tabulka 7 – Data pro HDPE získaná z DSC záznamu

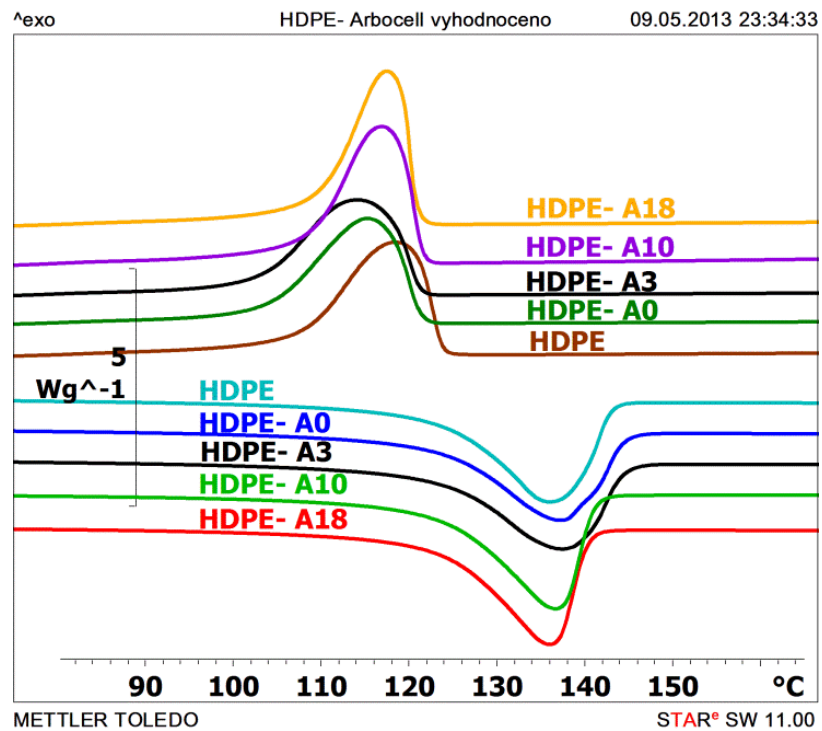
Materiál	T_m	T_c	ΔH_m	ΔH_c	X_c
	°C	°C	J/g	J/g	%
HDPE	135,86	118,35	189,19	187,73	64,57
HDPE-A0	137,14	115,27	176,94	177,29	67,10
HDPE-A3	137,39	113,98	179,04	177,47	67,90
HDPE-A10	136,63	116,84	186,60	184,77	70,76
HDPE-A18	135,84	117,41	184,65	183,78	70,02
HDPE- SA0	139,01	113,20	180,09	178,04	68,29
HDPE- SA3	134,75	116,20	181,61	179,76	68,87
HDPE- SA10	135,15	115,80	173,81	172,48	65,91
HDPE-SA18	135,46	116,40	116,32	163,09	44,11

Tabulka 8 – Data pro PP získaná z DSC záznamu

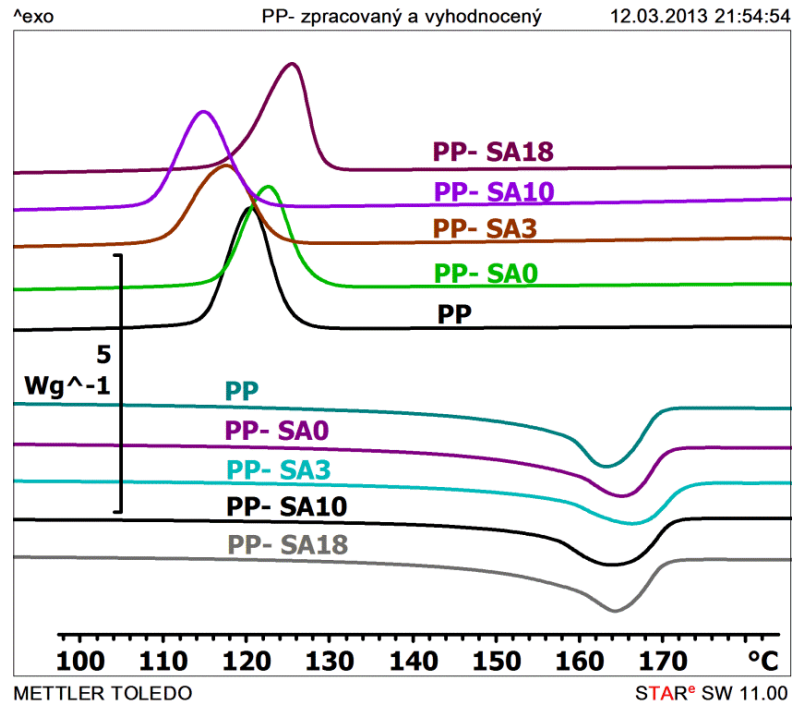
Materiál	T_m	T_c	ΔH_m	ΔH_c	X_c
	°C	°C	J/g	J/g	%
PP-	163,26	120,47	104,10	102,20	50,29
PP-SA0	165,02	122,49	93,26	88,79	50,06
PP-SA3	166,25	117,49	83,29	79,79	40,24
PP- SA10	163,93	114,77	91,32	85,07	49,02
PP-SA 18	164,14	125,37	98,98	90,97	47,82
PP- A0	163,51	121,12	95,57	90,44	51,30
PP-A3	164,78	118,15	95,21	89,88	46,00
PP- A10	161,55	115,73	86,07	82,02	46,20
PP- A18	164,10	123,39	94,63	89,41	45,71



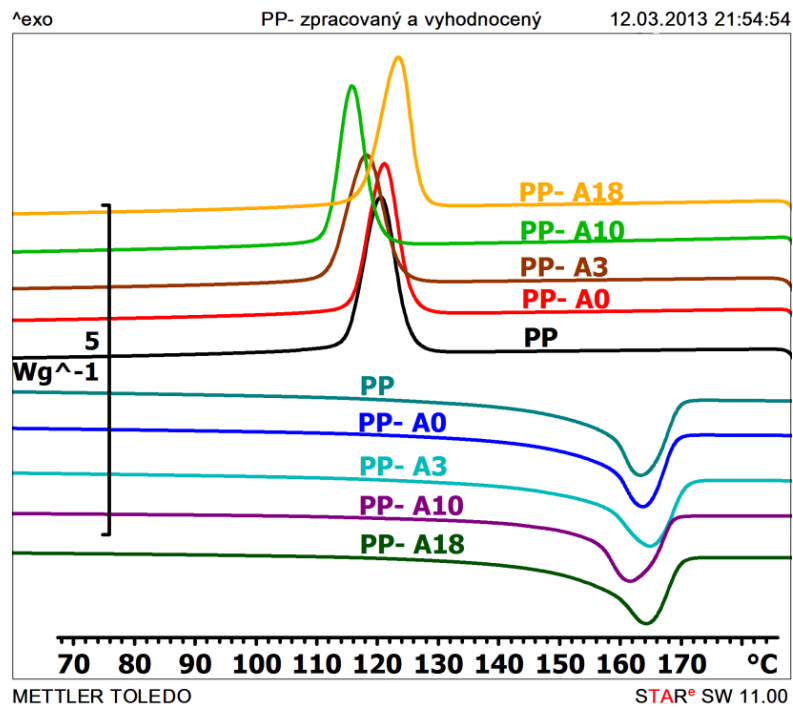
Obrázek 29 – DSC záznam HDPE plněného SA celulózou



Obrázek 30 – DSC záznam HDPE plněného A celulózou



Obrázek 31 – DSC záznam PP plněného SA celulózu

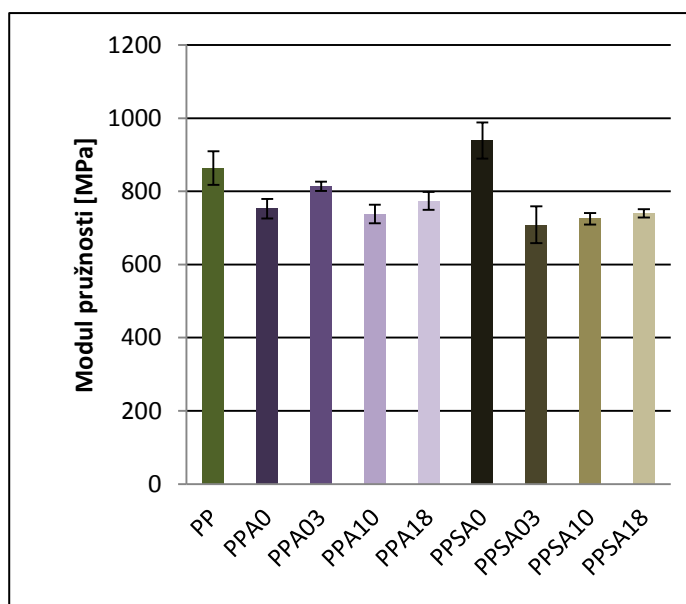


Obrázek 32 – DSC záznam PP plněného A celulózu

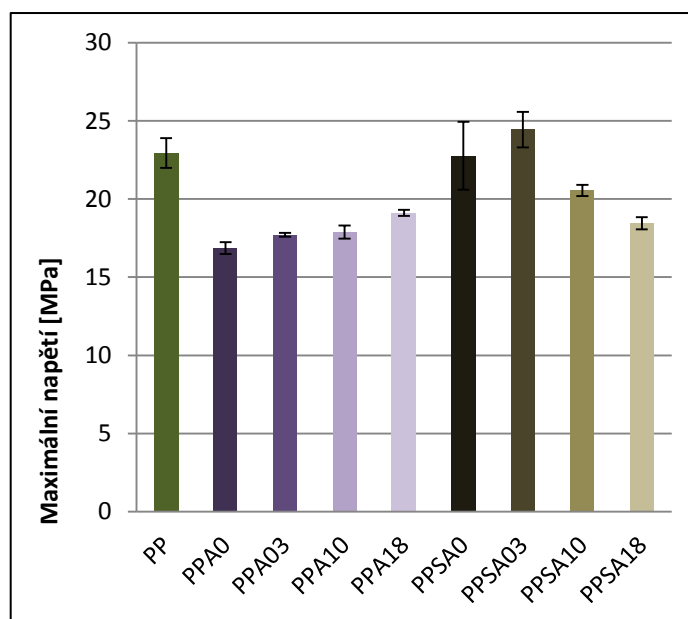
5.4 Mechanická zkouška

Tahová zkouška byla provedena pomocí univerzálního testovacího zařízení M350-5CT s rychlostí protahování 50 mm/min, kterému předcházelo protahování rychlostí 1 mm/min v rozmezí deformace 0–0,5 %, pro stanovení modulu pružnosti. Po provedení tahové zkoušky na kompozitech a neplněných plastech byla získána data zobrazená na obrázcích 33–36. Pokud se bude hodnotit modul pružnosti u kompozitů s PP matricí (obrázek 35), je na první pohled patrné, že nárůst modulu pružnosti dosahuje pouze vzorek s nemodifikovanou celulózą Sigma-Aldrich. Tohoto výsledku je nejspíše dosaženo vláknitým charakterem plniva (viz mikrosnímky kap. 5.5) nebo také faktem, že čistá celulóza nukleuje krystalizaci (7) nebo vytváří krystalickou fázi s vyšším objemem, která je specificky rozmístěná. Na obrázku 36 je srovnání maximálního napětí PP kompozitů s čistou matricí. Nárůst maximálního napětí je pozorovatelný pouze u PPSA0 a PPSA3, kde je tato změna způsobena nejspíše stejnými jevy jako u zvýšení modulu pružnosti. V případě PPSA3 se kompozit chová spíše jako čistá matrice kvůli špatné distribuci a dispergaci plniva, jak bude vidět na mikrosnímčích (kap. 5.5).

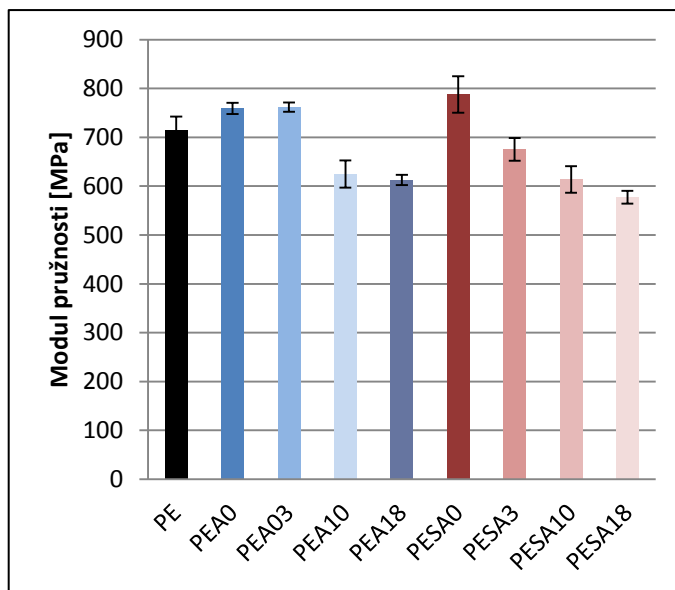
Při pohledu na srovnání modulů pružnosti PE kompozitů (obrázek 33) jdou vidět nárůsty u PEA0, PEA03 a PESA0. V případě Arbocelu je tento jev vysvětlitelný zvýšenou krystalinitou kompozitů a v případě Sigma-Aldrich přispívá fakt, že částice plniva mají vláknitý charakter a celulóza je čistější. Na obrázku 34 je vidět maximální napětí PE a PE kompozitů. Hodnoty maximálního napětí PE kompozitů jsou téměř ve všech případech nižší než u čistého materiálu. Výjimkou je kompozit PESA18, který je nejvíce zdegradovaný (viz obrázek 18). Degradace PE matrice může doprovázet slabé síťování, které může přispět ke zvýšení maximálního napětí.



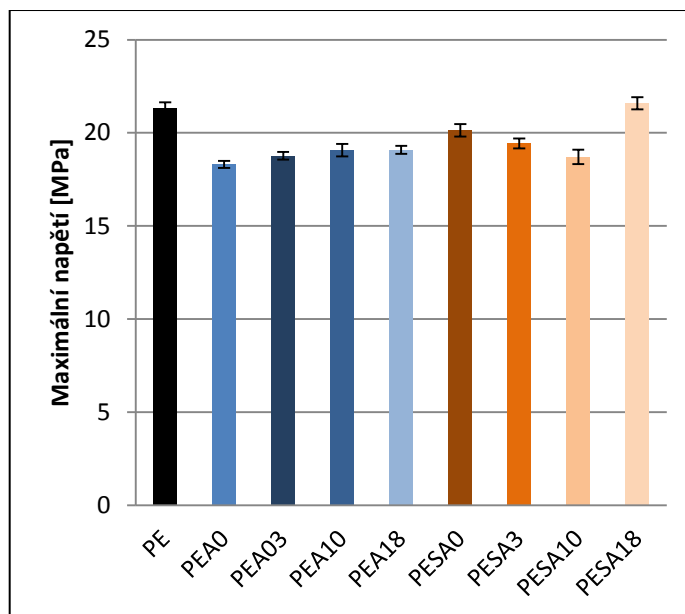
Obrázek 33 – Porovnání modulu pružnosti jednotlivých vzorků PP



Obrázek 34 – Porovnání maximálního napětí jednotlivých vzorků PP



Obrázek 35 – Porovnání modulu pružnosti jednotlivých vzorků PE

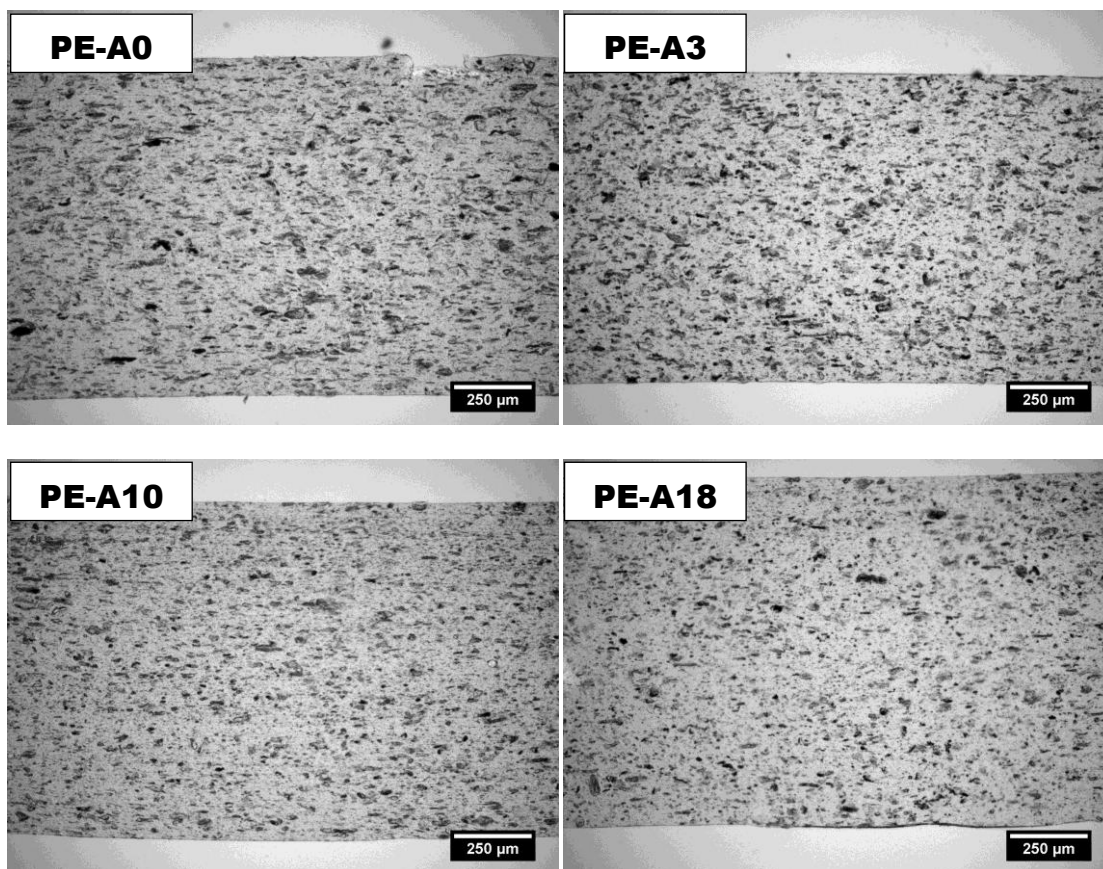


Obrázek 36 – Porovnání maximálního napětí jednotlivých vzorků PE

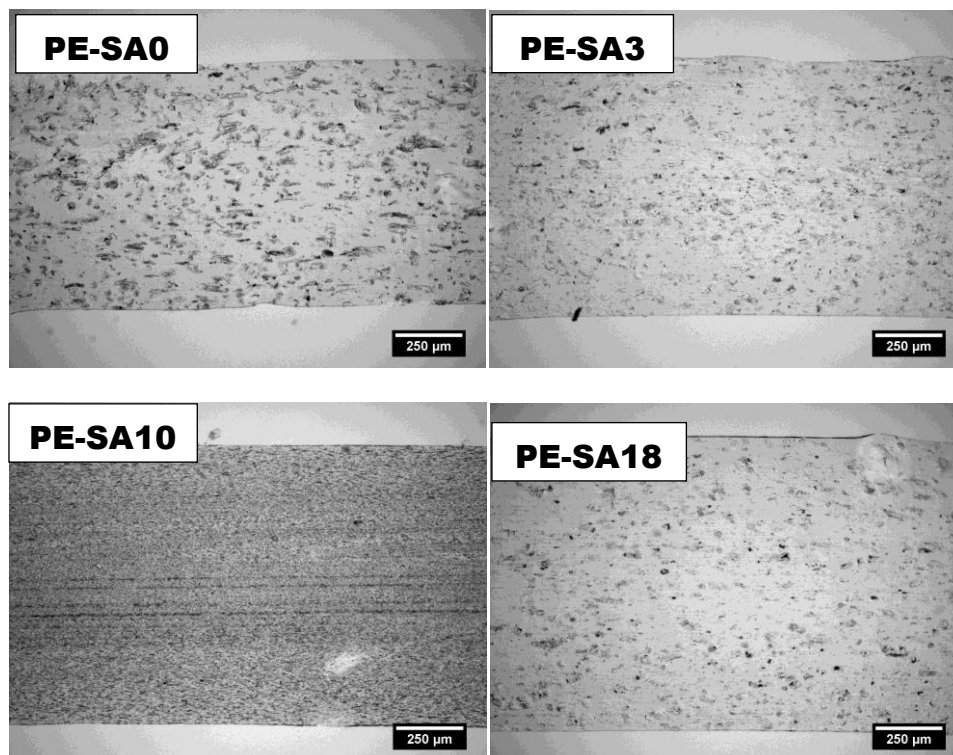
5.5 Optická mikroskopie

Snímky z mikroskopu jsou uvedeny jako obrázky 37 a 38. Ze snímků je patrné, že částice Arbocelu mají oproti vláknitým částicím Sigma-Aldrich spíše destičkový charakter. Téměř u všech případů lze vidět, že plnivo je v kompozitu dobře roz distribuováno a rozdispergo-

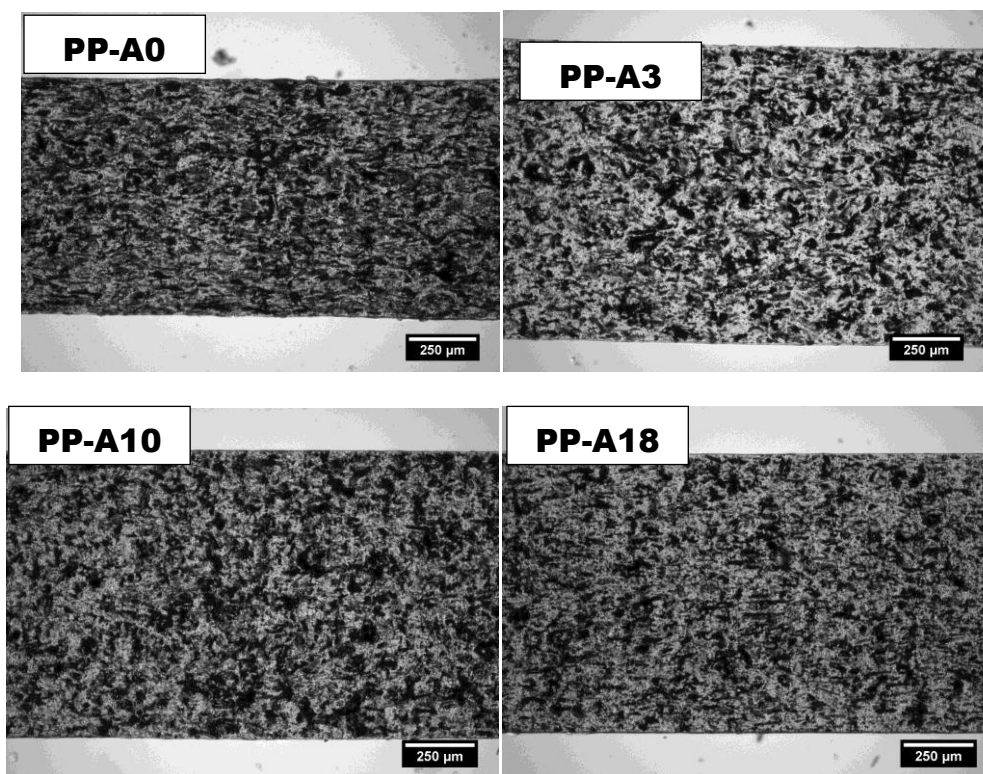
váno. Výjimku tvoří kompozit PPSA3, v němž se vytvořily velké shluky plniva. U kompozitů s Arbocelem si lze povšimnout, že plnivo je oproti SA tmavší, protože obsahuje kromě celulózy další příměsi, které se běžně vyskytují ve dřevu. Dále je nutno podotknout, že modifikovaná celulóza tvoří v kompozitu jemnější strukturu oproti čisté celulóze, a to zejména u PE-SA10 a PP-SA10. Lze tedy předpokládat, že provedená modifikace vede buď ke zkrěhnutí vláken celulózy, anebo takové interakci s matricí, která vede k rozpadu na jemnější částice.



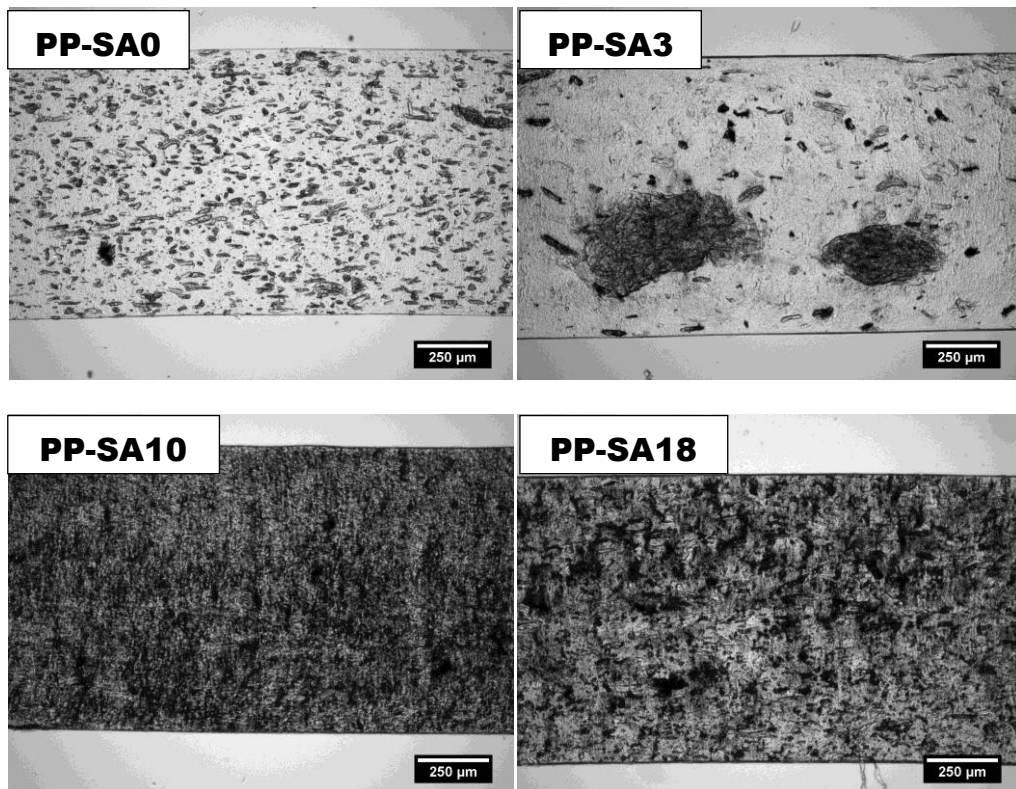
Obrázek 37 – Mikroskopické snímky PE kompozitů plněných celulózu Arbocel



Obrázek 38 – Mikrosnímky PE kompozitů plněných celulózu Sigma-Aldrich



Obrázek 39 – Mikroskopické snímky PE kompozitů plněných celulózu Arboceľ



Obrázek 40 – Mikrosnímky PP kompozitů plněných celulózu ArboCel

ZÁVĚR

Byla provedena chemická modifikace dvou druhů celulózy třemi karboxylovými kyselinami a vytvořeny kompozity s dvěma druhy matrice. Prokázalo se, že modifikace snižuje tepelnou stabilitu celulózy s rostoucí délkou řetězce karboxylové kyseliny. Tepelná stabilita plniva měla dopad na degradaci matrice v průběhu zpracování. Vyšší stupeň degradace kompozitu byl prokázán změřením YI. Při charakterizaci teplotního chování kompozitů bylo zjištěno, že celulóza v matrici HDPE má lehce zvýšenou nukleační aktivitu, vyjma vzorku HDPE-SA18. V případě kompozitu s PP matricí byl zaznamenán pokles obsahu krystalické fáze oproti neplněnému plasty. Mechanické zkoušky neprokázaly významné zvýšení mechanických vlastností. Kladné výkyvy souvisejí buďto se zvýšenou nukleační aktivitou, anebo případným lehkým sesít'ováním, které je zapříčiněno degradací. Optická mikroskopie ukázala, že všechna použitá plniva byla v kompozitu dobře rozdistribuována a rozdispergována, vyjma vzorku PP-SA3. Dále bylo zjištěno, že provedená modifikace vede buď ke zkřehnutí vláken celulózy, anebo takové interakci s maticí, která vede k rozpadu na jemnější částice.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. BOGOEVA-GACEVA, G. Natural fiber eco composites. *Polymer composites*. 2007, roč. 28, č. 1, s. 98–107.
2. JOHN, M.J. a THOMAS, S. Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers*. 2008, roč. 71, č. 3, s. 343–364.
3. DOMINKOVICS, Z., DÁNYÁDI, L. a PUKÁNSZKY, B. Surface modification of wood flour and its effect on the properties of PP/wood composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2007, roč. 38, č. 8, s. 1893–1901
4. GEORGE, Jayamol. A review on interface modification and characterization of natural fiber reinforced plastic composites. *Polymer Engineering & Science*. 2001, roč. 41, č. 9, s. 1471–1485.
5. MLEZIVA, J. a ŠŇUPÁREK, J. *Polymery*. 2. vydání. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
6. PENG, B. L., DHAR, N., LIU, H. L. a TAM, K. C. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2011, roč. 89, č. 5, s. 1191–1206.
7. HEINZE, T. a LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. *Progress in Polymer Science*. 2001, roč. 26, č. 9, s. 1689–1762.
8. WIKIPEDIA. Cellulose. [online]. [cit. 2013-03-01]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cellulose>
9. PETTERSEN, R.C. The chemical composition of wood. *The chemistry of solid wood* [online]. 1984, [cit. 2013-03-06]. Dostupné z: <http://www.fpl.fs.fed.us/documnts/pdf1984/pette84a.pdf>
10. Hoffman, P. a Jones, M. A. How wood is composed of cellulose. [online]. [cit. 2013-03-01]. Dostupné z: <http://venice.umwblogs.org/exhibit/the-conservation-of-venetian-building-materials/wood/>
11. VÁVROVÁ, P. Koroze a degradace papíru. [online]. [cit. 2013-03-01]. s. 41–60. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/3_4.pdf
12. The International Lignin Institute. About lignin. [online]. [cit. 2013-03-01] 2000 Dostupné z: <http://www.ili-lignin.com/aboutlignin.php>
13. WANG, S., LEE S. a CHENG Q. Mechanical properties of cellulosic materials at micro- and nanoscale levels. In *Cellulose: Structure and Properties*. Nova Science Publishers, Inc., 2010. Kapitola 19, s. 459-500. ISBN 9781608763887.

14. POLÍVKA, F. *Jutovník toboľkatý* [online]. [cit. 2013-03-01]. Dostupné z: <http://botanika.wendys.cz/cizi/rostlina.php?359>.
15. JAHAN, M. S., SAEED, A., Zhibin, H. a Yonghao, N. Jute as raw material for the preparation of microcrystalline cellulose. *Cellulose*. 2010, roč. 18, č. 2, s. 451–459.
16. SARWAR JANAH, M., RAWSAN, S., NASIMA CHOWDHURY D, A. a AL-MARUF, A. Alternative pulping process for producing dissolving pulp from jute. *Bio Resources*. 2008, roč. 3, č. 4, s. 1359–1370.
17. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI- KATEDRA MATERIÁLŮ. Přírodní rostlinná vlákna. [online]. [cit. 2013-03-02]. Dostupné z: <http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy>
18. LAMPKE, T. a WIELAGE, B. Surface Characterization of Flax , Hemp and Water Uptake Behavior. *Polymer composites*. 2002, roč. 23, č. 5, s. 872– 894.
19. VETERINÁRNÍ A FARMACEUTICKÁ UNIVERZITA BRNO. Len setý. [online]. [cit. 2013-03-02]. Dostupné z: <http://vfu-www.vfu.cz/vegetabilie/plodiny/czech/len.htm>
20. WIKIPEDIA. Konopí seté. [online]. [cit. 2013-03-02]. Dostupné z: http://cs.wikipedia.org/wiki/Konopí_seté
21. MLADÁ, J. a PROCHÁZKA, F. *Atlas cizokrajných rostlin*. Praha : Státní zemědělské nakladatelství, 1987. ISBN 03/15-07-117-87.
22. WIKIPEDIA. Sisal. [online]. [cit. 2013-03-02]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Sisal>
23. HAIGLER, C. H., SINGH, B., WANG, G. a ZHANG, D. *Genetics and genomics of cotton*. New York, NY: Springer US, 2009. ISBN 978-0-387-70809-6.
24. TU LIBEREC. Rostlinná vlákna. [online]. [cit. 2013-03-05]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktm/files/20061005/6-rostlinna_vlakna.pdf
25. SANCTUARY SOIL AND FEED. *Coco Coir – The Ideal Medium for Root Development and Optimal Plant Growth* [online]. 2012. [cit. 2013-03-22] Dostupné z: <http://sanctuarysoil.com/coco-coir-the-ideal-medium-for-root-development-and-optimal-plant-growth/>
26. MENDELOVA UNIVERZITA V BRNĚ. Chemické zpracování dřeva. [online]. [cit. 2013-03-05]. Dostupné z: lesaci.me.cz/borova_siska/.../chemicke_zpracovani_dreva.doc
27. BELGACEM, M. N. a GANDINI, A. The surface modification of cellulose fibres for use as reinforcing elements in composite materials. *Composite Interfaces*. 2005, roč. 12, č. 1-2, s. 41–75.

28. JOSEPH, P. V., JOSEPH, K. a THOMAS, S.. Short sisal fiber reinforced polypropylene composites: the role of interface modification on ultimate properties. *Composite Interfaces*. 2002, roč. 9, č. 2, s. 171–205.
29. CAI, X., RIEDL, B. a AIT-KADI, A. Effect of surface-grafted ionic groups on the performance of cellulose-fiber-reinforced thermoplastic composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2003, roč. 41, č. 17, s. 2022–2032.
30. USCHANOV, P., JOHANSSON, L. S., MAUNU, S.L. a LAINE, J. Heterogeneous modification of various celluloses with fatty acids. *Cellulose* 2010, roč. 18, č. 2, s. 393–404.
31. Pollák V. Polyetylén (PE) [online]. [cit. 2013-03-20]. 2006 Dostupné z: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=504>
32. UL IDES. Polyethylene (PE) Plastic. [online]. [cit. 2013-03-20]. 2013 Dostupné z: <http://plastics.ides.com/generics/27/polyethylene-pe>
33. MAKE IT FROM. Compare Materials. [online]. [cit. 2013-03-20]. 2009 Dostupné z: <http://www.makeitfrom.com/compare-materials/?A=High-Density-Polyethylene-HDPE&B=Low-Density-Polyethylene-LDPE>
34. UL IDES. HDPE. [online]. [cit. 2013-03-20]. 2013 Dostupné z: <http://www.ides.com/pm/HDPE.asp>
35. UL IDES. Polypropylene (PP) Plastic. [online]. [cit. 2013-03-20]. 2013 Dostupné z: <http://plastics.ides.com/generics/39/polypropylene-pp>
36. PLASTIPEDIA. Polypropylene (PP). [online]. [cit. 2013-03-20]. Dostupné z: <http://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/pp.aspx>
37. ŠTARHA, P. and TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza* [online]. [cit. 2013-03-25]. 2011. Dostupné z: http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf.
38. THE UNIVERSITY OF SOUTHERN MISSISSIPPI. Differential scanning calorimetry. [online]. [cit. 2013-03-25]. 2005 Dostupné z: <http://www.pslc.ws/macrog/dsc.htm>
39. EHRENSTEIN, G.d W. a kol. *Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice*. Hanser Gardner Pubns, 2004. ISBN 156990362X.
40. CHEMPOINT.CZ. Termická analýza – termogravimetrie (TGA). [online]. [cit. 2013-03-25]. 2013 Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/kucerik-1>
41. FYZIKÁLNÍ SEKCE MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ FAKULTY UK. Pevnost a lom látek. [online]. [cit. 2013-03-25]. Dostupné z: http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/kontinuum/2_6

42. NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA. Mechanical Behaviour. [online]. [cit. 2013-04-05]. 2005 Dostupné z:
<http://archive.nrc-cnrc.gc.ca/eng/ibp/irc/cbd/building-digest-157.html>
43. VUTBR. Optické mikroskopy. [online]. [cit. 2013-04-05]. Dostupné z:
http://www.fch.vutbr.cz/~zmeskal/obring/presentace_2003/04_opticke_mikroskopy.pdf
44. SLÁDEK, Z. Optická mikroskopie. [online]. [cit. 2013-04-05]. Dostupné z:
<http://user.mendelu.cz/sladek/mikprep/mikroskop.html>
45. VÁVROVÁ, J. Optický mikroskop. [online]. [cit. 2013-04-05]. 2013 Dostupné z:
http://www.sekk.cz/prodej/cd_encyklopedie/SJATI.htm
46. HUNTERLAB. Reflectance Measurements: Specular Included versus Specular Excluded [online]. [cit. 2013-04-05]. 2009 Dostupné z:
http://www.hunterlab.com/appnotes/an04_01r2.pdf
47. HUNTERLAB. Yellowness Indices. [online]. [cit. 2013-04-05] 2008 Dostupné z:
http://www.hunterlab.com/appnotes/an11_96ar.pdf.
48. VIKOVÁ, M. Kolorimetrie funkčních barviv. [online]. [cit. 2013-04-06]. 2009, Dostupné z:
http://www.ft.tul.cz/depart/kc/sylaby/Textilni_Fyzika/Kolorimetrie_funk%C4%8Dn%C3%ADch_barviv.pdf.
49. VSCHT. Infračervená spektroskopie. [online]. [cit. 2013-04-06]. Dostupné z:
http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
50. CUNI. Infračervená spektroskopie. [online]. [cit. 2013-04-06]. 2010 Dostupné z:
<http://userweb.pedf.cuni.cz/wp/kch/files/2010/10/ICSpektroskopie.pdf>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	Celulóza Arbocel
APS	3-aminopropyltriethoxyxylan
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
DTG	Derivace křivky TG
EPTMAC	(2,3-epoxpropyl) trimethylamonium chlorid
F	Síla
FT-IR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
ITT	Index toku taveniny
l_0	Nedeforovaná délka vzorku
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
M_w	Molekulová hmotnost
PE	Polyetylen
PE-A0	Polyetylen plněný nemodifikovanou celulózou Arbocel
PE-A3	Polyetylen plněný celulózou Arbocel modifikovanou kyselinou propionovou
PE-A10	Polyetylen plněný celulózou Arbocel modifikovanou kyselinou dekanovou
PE-A18	Polyetylen plněný celulózou Arbocel modifikovanou kyselinou olejovou
PE-SA0	Polyetylen plněný nemodifikovanou celulózou Sigma-Aldrich
PE-SA3	Polyetylen plněný celulózou Sigma-Aldrich modifikovanou kyselinou propionovou
PE-SA10	Polyetylen plněný celulózou Sigma-Aldrich modifikovanou kyselinou dekanovou
PE-SA18	Polyetylen plněný celulózou Sigma-Aldrich modifikovanou kyselinou olejovou

PP	Polypropylen
PP-A0	Polypropylen plněný nemodifikovanou celulózu Arbocel
PP-A3	Polypropylen plněný celulózu Arbocel modifikovanou kyselinou propionovou
PP-A10	Polypropylen plněný celulózu Arbocel modifikovanou kyselinou dekanovou
PP-A18	Polypropylen plněný celulózu Arbocel modifikovanou kyselinou olejovou
PP-SA0	Polypropylen plněný nemodifikovanou celulózu Sigma-Aldrich
PP-SA3	Polypropylen plněný celulózu Sigma-Aldrich modifikovanou kyselinou propionovou
PP-SA10	Polypropylen plněný celulózu Sigma-Aldrich modifikovanou kyselinou dekanovou
PP-SA18	Polypropylen plněný celulózu Sigma-Aldrich modifikovanou kyselinou olejovou
p-ToSyl	p-toluensulfonylchlorid
S ₀	Průřez nedeformovaného vzorku
SA	Celulóza Sigma-Aldrich
T _c	Teplota krystalizace
T _g	Teplota skelného přechodu
TGA	Termogravimetrická analýza
T _m	Teplota tání
X _c	Krystalinita
YI	Index žlutosti
ε	Deformace
ΔE _{ab}	Eukleidovská vzdálenost
ΔH _c	Entalpie krystalizace

ΔH_m	Entalpie tání
ΔH_m^0	Entalpie tání plně krystalického materiálu
σ_s	Napětí
Δl	Poměr prodloužení vzorku

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Jednotka celulózy se zvýrazněnými –OH skupinami (6).....	12
Obrázek 2 – Znázornění struktury celulózy s viditelnými vodíkovými můstky (8).....	12
Obrázek 3 – Uspořádání celulózy v rostlině (10)	13
Obrázek 4 – Jutovník (14)	15
Obrázek 5 – Len setý (19).....	15
Obrázek 6 – Konopí seté (20)	16
Obrázek 7 – Agáve sisalová (22).....	16
Obrázek 8 – Bavlník (8).....	17
Obrázek 9 – Plod kokosové palmy s vlákny (25)	17
Obrázek 10 – Celulózové vlákno modifikované poly-[methyl poly (fenyl izokyanátem)] v kontaktu s PP matricí (28).....	19
Obrázek 11 – Reakční schéma heterogenní modifikace celulózy mastnou kyselinou	20
Obrázek 12 – Vzorec meru PE (31).....	21
Obrázek 13 – Struktura makromolekul: 1– HDPE, 2 – LLDPE (krátké větvení), 3 – LDPE (dlouhé a krátké větvení, a – trubkový reaktor, b – autokláv). (5).....	22
Obrázek 14 – A: Izotaktický PP, B: Syndiotaktický PP, C: Ataktický PP	23
Obrázek 15 – Princip měření DSC heat flux (37).....	25
Obrázek 16 – Vzorový termogram (38).....	26
Obrázek 17 – Princip funkce TGA (40).....	27
Obrázek 18 – TGA záznam testování stability šřavelanu vápenatého. Černá křivka ukazuje průběh degradace materiálu na teplotě, červená křivka, derivace hmotnosti, pak lépe odhaluje počet degradačních kroků a jejich počátek (40).....	27
Obrázek 19 – Obecný průběh tahové křivky pro polymerní materiály (42).....	28
Obrázek 20 – Popis částí optického mikroskopu (45)	29
Obrázek 21 – Schéma metody měření zbarvení vzorku (46).....	30
Obrázek 22 – FT-IR spektra modifikované celulózy Arbocel.....	33
Obrázek 23 – FT-IR spektra modifikované celulózy Sigma-Aldrich.....	34
Obrázek 24 – FT-IR spektra reagensí.....	34
Obrázek 25 – Křivky úbytku hmotnosti v závislosti na teplotě a jejich první derivace (DTG) – vlevo materiál Arbocel, vpravo materiál Sigma-Aldrich	35
Obrázek 26 – Zobrazení polohy změřené barvy v kolimetrových souřadnicích	38
Obrázek 27 – Zkušební tělíska PP kompozitu pro tahovou zkoušku	39

Obrázek 28 – Zkušební tělíska PE kompozitu pro tahovou zkoušku	39
Obrázek 29 – DSC záznam HDPE plněného SA celulózou	41
Obrázek 30 – DSC záznam HDPE plněného A celulózou	41
Obrázek 31 – DSC záznam PP plněného SA celulózou	42
Obrázek 32 – DSC záznam PP plněného A celulózou	42
Obrázek 33 – Porovnání modulu pružnosti jednotlivých vzorků PP	44
Obrázek 34 – Porovnání maximálního napětí jednotlivých vzorků PP	44
Obrázek 35 – Porovnání modulu pružnosti jednotlivých vzorků PE.....	45
Obrázek 36 – Porovnání maximálního napětí jednotlivých vzorků PE.....	45
Obrázek 37 – Mikroskopické snímky PE kompozitů plněných celulózou Arbocel.....	46
Obrázek 38 – Mikrosnímky PE kompozitů plněných celulózou Sigma-Aldrich	47
Obrázek 39 – Mikroskopické snímky PE kompozitů plněných celulózou Arbocel.....	47
Obrázek 40 – Mikrosnímky PP kompozitů plněných celulózou Arbocel	48

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Mechanické vlastnosti přírodních vláken (13)	14
Tabulka 2 – Srovnání některých typických vlastností základních druhů PE (5, 33)	22
Tabulka 3 – Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP (5)	24
Tabulka 4 – Složení celulózy Arbocel® FD 600-30w (převzato z materiálového listu).....	32
Tabulka 5 – Odečtené polohy jevů v průběhu TGA. Hodnoty jsou vztaženy na suchou hmotu, tedy hmotu ustálenou při 105 °C. (Inflexní bod byl určen jako maximum na DTG křivce.)	36
Tabulka 6 – Změřené hodnoty barevnosti v kolorimetrickém prostoru CIE L*a*b*, vypočtené hodnoty odchylky od barvy základní matrice a index žlutosti.	38
Tabulka 7 – Data pro HDPE získaná z DSC záznamu	40
Tabulka 8 – Data pro PP získaná z DSC záznamu	40

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA P I: NÁZEV PŘÍLOHY