

Vliv přídavku proteinových vláken na vlastnosti polyolefinů

Bc. Nikola Pavezová

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Nikola Pavezová**
Osobní číslo: **T14571**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Vliv přídavku proteinových vláken na vlastnosti polyolefinů**

Zásady pro vypracování:

Cílem teoretické části práce bude rešerše o přípravě kompozitních směsí s proteinovými vlákny, popis jejich vlastností a zhodnocení aplikačního potenciálu těchto materiálů. Cílem experimentální části bude poté příprava kompozitů na bázi polyolefinů s proteinovými vlákny a studium vlivu přidaných vláken na vlastnosti těchto kompozitů.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WOOL, Richard P. Bio-based polymers and composites. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2005, 620 s. ISBN 01-276-3952-7.

SIMPSON, W a G CRAWSHAW. Wool: science and technology. Cambridge, England: Woodhead, c2002, 368 s. ISBN 08-493-2820-9.

GENNADIOS, Aristippos. Protein-based films and coatings. Boca Raton: CRC Press, 2002, 650 s. ISBN 15-871-6107-9.

DALEV, Pencho G. Utilisation of waste feathers from poultry slaughter for production of a protein concentrate. Bioresource Technology. 1994, 48(3), 265-267.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Krejčí, PhD.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

15. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

16. května 2016

Ve Zlíně dne 1. března 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



Ing. Lubomír Beníček, 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 9.5 2016


.....

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). Odpírá-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 jim 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 diplomová práce se zabývá využitím odpadního materiálu – přírodní surové ovčí vlny. Teoretická část obsahuje dosavadní stav poznání o vlně, její úpravě a následném využití v praxi. Dále pak seznámení s plnivými a jejich druhy, které se v dnešní době používají. Je zde uvedeno rozdělení polyolefinů včetně jejich vlastností a seznámení s dosavadním používáním přírodních vláken k plnění polyolefinů a jejich rozdělení. V praktické části diplomové práce se zabýváme přípravou kompozitů s přídavkem 5, 10 a 15 hm. % upravené ovčí vlny a hodnocením jejich vlastností na základě analytických a instrumentálních zkoušek.

Klíčová slova: vlna, polyolefin, Liten BB 29, Bralen RB 2-62, kompozit.

ABSTRACT

This master thesis deals with the use of waste material – natural raw sheep wool. The theoretical part contains the current state of knowledge about the wool, its modification and subsequent use in practice. Then familiarization with fillers and species, that are presently used. There is a partition of polyolefins incl. their properties and familiarization with the current use of natural fibers for filling polyolefins and their distribution. In the practical part of the thesis we deal with the preparation of composites containing 5, 10 and 15 wt. % modified sheep wool and evaluation of their properties, based on analytical and instrumental tests.

Keywords: wool, polyolefin, Liten BB 29, Bralen RB 2-62, composite.

Děkuji panu Ing. Ondřeji Krejčímu, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce, za jeho cenné rady, připomínky a velkou trpělivost.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvolněno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Nikola Pavezová

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 VLNA	12
1.1 STRUKTURA	13
1.2 CHEMICKÉ VLASTNOSTI	14
1.3 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI	15
1.4 HISTOLOGICKÉ SLOŽENÍ	16
1.4.1 Kutikula.....	16
1.4.2 Kůra, jádrová část vlny a vlasů (<i>cortex</i>).....	16
1.4.3 Dřeň (<i>medulu</i>)	16
2 PLNIVA	17
2.1 PŘÍRODNÍ PLNIVA	17
2.2 SYNTETICKÁ PLNIVA	18
2.3 SPECIÁLNÍ PLNIVA	19
3 POLYOLEFINY	21
3.1 OLEFINOVÉ ZDROJE	22
3.2 TYPY POLYOLEFINŮ	22
3.2.1 Polyethylen.....	23
3.2.2 Polypropylen:	26
3.2.3 Poly-1-buten:	27
3.3 VLASTNOSTI POLYOLEFINŮ	28
3.3.1 Povětrnostní stárnutí polyolefinů:	28
3.3.2 Tepelně oxidační degradace polyolefinů:	28
3.3.3 Fotochemická degradace:.....	28
3.3.4 Mechanické vlastnosti	28
4 POLYOLEFINY PLNĚNÉ PŘÍRODNÍMI MATERIÁLY	31
4.1 APLIKACE A NEVÝHODY KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍM VLÁKNEM.....	31
4.2 POLYSACHARIDOVÁ VLÁKNA	31
4.3 PROTEINOVÁ VLÁKNA	32
II PRAKTICKÁ ČÁST	35
5 POUŽITÉ MATERIÁLY A METODY STANOVENÍ	36
5.1 MATERIÁLY	36
5.1.1 Vstupní surovina - vlna	36
5.1.2 Enzym	36
5.1.3 Polyethyleny.....	37
5.2 ANALYTICKÉ HODNOCENÍ	37
5.2.1 Stanovení obsahu těkavých látek přírodního plniva	37
5.2.2 Stanovení popela	38
5.2.3 Mikrochemické stanovení dusíku - Micro-Kjeldahl metoda	39
5.3 POUŽITÉ INSTRUMENTÁLNÍ METODY	40
5.3.1 DSC – Diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie	40
5.3.1 TGA – termogravimetrická analýza.....	42

5.3.2	Zkouška tvrdosti Shore D.....	43
5.3.3	Tahová zkouška.....	43
6	PŘÍPRAVA PŘÍRODNÍHO PLNIVA - OVČÍ VLNY	45
6.1	ODTUČNĚNÍ.....	45
6.2	MLETÍ	46
6.3	MÍCHÁNÍ A LISOVÁNÍ	47
6.4	VYSEKÁVÁNÍ JEDNOTLIVÝCH LOPATEK.....	49
7	ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	50
7.1	VÝSLEDKY U ZVOLENÝCH ANALYTICKÝCH METOD	50
7.1.1	Výsledky stanovení obsahu těkavých látek přírodního plniva.....	50
7.1.2	Výsledky stanovení popela	50
7.1.3	Výsledky stanovení obsahu dusíku	51
7.2	VÝSLEDKY U ZVOLENÝCH INSTRUMENTÁLNÍCH METOD.....	51
7.2.1	DSC - Diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie.....	51
7.2.2	TGA - termogravimetrická analýza	56
7.2.3	Zkouška tvrdosti.....	59
7.2.4	Tahová zkouška.....	61
	ZÁVĚR	65
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	73
	SEZNAM GRAFŮ	74
	SEZNAM TABULEK.....	75

ÚVOD

Ovčí vlna je materiál, který expanduje v každoroční produkci ve všech koutech světa. Jeho nevýhodou je však různá kvalita a pro průmyslové využití se používají jen vlny s nejvyšší jakostí, které mají širší uplatnění. Patří mezi nejdůležitější textilní materiály, které mají v dnešní době širokou oblast použití. Vlna se používá jak na oděvní průmysl, tak i na obuvnické a technické textilie či na výrobu kožešin. Má výborné fyzikálně-mechanické vlastnosti jako je např. tvárnost, hřejivost, pružnost, pevnost, nemačkovost a jemnost. Je kvalitní a jemný materiál, který se rozeznává podle chovných plemen. Nevýhodou této produkce je její nedostatečná kvalita. Hlavním producentem ovčí vlny je: Austrálie, Nový Zéland, Argentina, Uruguay, Paraguay, Jihoafrická republika, Francie atd.

Jednou z nevýhod vlny je, že pokud se speciálně neupraví, není odolná vůči molům. Dalšími nevýhodami je odstraňování zrohovatělých materiálů, které vedou ke ztrátě základní suroviny – keratinu. Také ve značné míře nejsou využívány všechny jejich fyzikálně-mechanické vlastnosti. Proto jsme je využili jako plnivo do dvou druhů polyethylenu (Liten BB 29 - LLDPE a Bralen RB 2-62 - LDPE) ve tvaru desek.

Výroba těchto desek je prozatím v počátečním výzkumu. V současných dostupných literaturách, jsou zmíněny produkty plněny polysacharidovými, proteinovými a ostatními druhy vláken. Tyto druhy jsou podrobněji popsány v kapitole 4. Pro uplatnění plniva (surové ovčí vlny) je nutno dalšího zkoumání. Tato práce se proto zabývá vhodnou přípravou od hnětiče po lisování desek konče.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VLNA

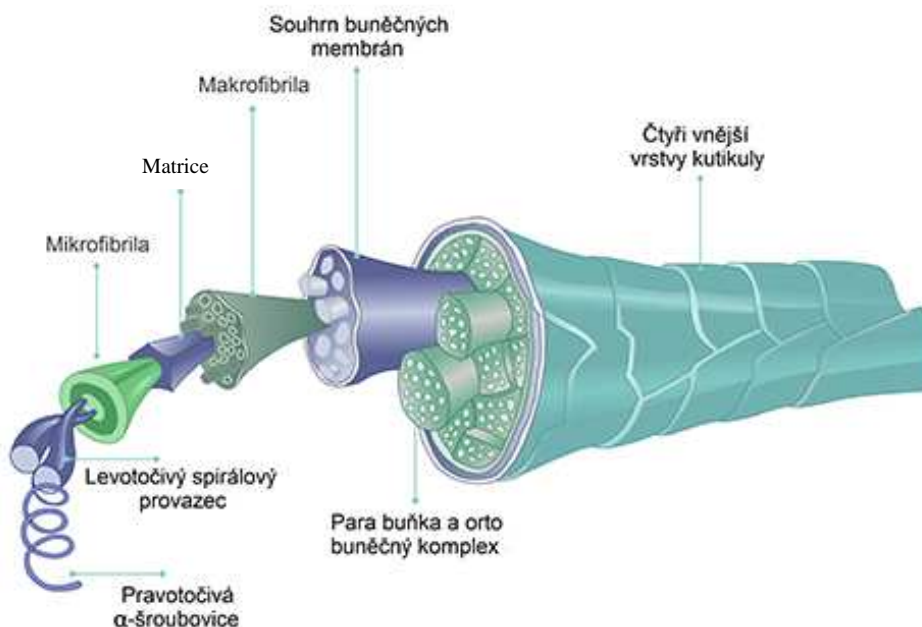
Vlna je přirozeně produkovaný protein. Vlákno, které obvykle pochází z ovcí, může také pocházet z jiných zvířat, jako jsou kozy a lamy [1]. Je biologicky odbouratelný a obnovitelný zdroj [2]. Jemnost, struktura a vlastnosti vlny budou záviset na druhu ovcí, ze kterých byla získána odvozením. Česaná ovčí vlna je vyrobena z vysoce kroucených přízí dlouhých a jemných vlněných vláken. Zatímco vlněné tkaniny jsou vyrobeny z méně kroucených přízí měkkých a hrubších vlněných vláken [3]. Surová (polní vlna) obsahuje v průměru jen méně než polovinu váhového množství spřadatelných vláken, 10–45 % je tuk a pot, 5–20 % jsou nečistoty, které se dostaly do srsti na pastvině, mimo to mohou vlákna pojmut až 25 % vlhkosti. Tuk a pot se odstraňuje praním (získaný lanolin se dá použít v kosmetice) a rostlinné příměsi se karbonizují (karbonizace vlny) kyselinou sírovou (zuhelnatí) nebo se odstraní česáním [4]. Kutikula se skládá z tisíců šupinovitých buněk, které se překrývají jako tašky na střeše. Vytvářejí tak neproniknutelnou izolační hráz proti změnám teploty a chrání nejen před chladem, ale i před teplem z vnějšího prostředí. Jinou pozorovatelnou vlastností vlny je její hygroskopičnost. Přitom zůstává na dotek suchá a vlhkosti se snadno zbaví, jakmile okolní prostředí přestane být mokré. Vlna je nejvíce prodyšný materiál na světě a přirozeně antibakteriální. Je schopna pohlcovat vodu až do 50 % své hmotnosti [2]. Z chemických prvků je 50 % zastoupen uhlík, s dalšími 40 % kyslík a dusík. [1]. Plemena ovcí, od kterých se z části odvozují názvy vln, se (v odborné literatuře) rozdělují do 3 nebo 4 skupin:

- a) Merino: je velmi jemná vlna (cca 14–25 mikronů), vlákna 50–150 mm, silně zkadeřená, měkká, poměrně málo lesklá. Průměrná výtěžnost (podíl čistého vlákna na celkové stříži) přesahuje 50 %.
- b) Cheviot: hladké vlny (v češtině také: anglické ovce): vlákna o délce 170–400 mm a tloušťce 40–44 μm , mírně zkadeřená, se zvláštním leskem. Průměrný stříh přináší 3–7 kg potní vlny, výtěžnost je nižší než 40 %. Naprostá většina těchto ovcí se dnes chová na maso a mléko.
- c) Kříženecké (crossbred): křížením různých plemen a v závislosti na regionu, je vlákno podobnější merinu nebo cheviotu. Produkované množství těchto vln přesahuje obě předchozí skupiny. Délka 100–200 mm, jemnost 27–40 μm , průměrná výtěžnost 39 %.

U tzv. nížinných ovcí (Čína, Rusko, střední Evropa) je hlavním účelem chovu, délka a tloušťka vlákna podobné jako u cheviotu. Výsledek podílů jednotlivých druhů ovcí na světové spotřebě na konci 20. století: Merino 39 %, kříženecké 33 %, ostatní druhy 28 % [5].

1.1 Struktura

Vlna a jiná vlasová vlákna mají nejsložitější strukturu všech textilních vláken. Struktura vlny je shrnuta na Obr. 1 [6]. Čistě vlákno sestává z keratinu – nerozpustná bílkovina, pigmentu a chemicky vázané vlhkosti [3]. Jsou tvořena z naprosté většiny bílkovinou a pouze asi <1 % obsahují neproteinové sloučeniny. Asi 80 % jsou keratiny, které se liší od jiných proteinů tím, že mají vysoký obsah síry [7]. Povrch je velmi odolný vůči vodě, má samočisticí efekt (odolnost proti skvrnám a špíně), vysokou odolnost vůči otěru, zadržování vnější vlhkosti, hygroskopičnost, pohlcování UV záření a absorpce potu díky pórovitosti. Vnitřní vlákno vysoce absorbuje vlhkost a je prodyšné. Struktura vlákno/matrice zajišťuje proces, kdy díky absorbované vlhkosti, zvyšuje průměr vlákna, ale délka a síla jsou méně ovlivněny [1].



Obr. 1 Struktury vlněných vláken [8].

1.2 Chemické vlastnosti

Keratin je semi-krytalický, proteinový polymer, který je součástí rodiny proteinů. Vyskytují se např. v kopytech, rozích, drápech a zobáku. Základním stavebním kamenem bílkovin jsou aminokyseliny a rozsáhlý výzkum ukázal, že vlna je tvořena 18 aminokyselinami (viz Tab. 1). Mají obecnou strukturu $H_2N-CH(R), -COOH$, kde R znamená boční skupinu aminokyselin.

Tab. 1 Složení aminokyselin ve vlně ovce Merino [9].

Aminokyselina	Obsah aminokyseliny (%)
Glycin	8,4
Alanin	5,4
Valin	5,6
Leucin	7,7
Isoleucin	3,1
Fenylalanin	2,9
Serin	10,4
Threonin	6,4
Tyrosin	3,8
Asparagová kyselina	6,5
Glutamová kyselina	11,9
Lysin	0,9
Arginin	6,9
Histidin	2,9
Methionin	0,5
Cystein	10,3
Tryptofan	0,5
Prolin	6,6

1.3 Fyzikální vlastnosti

Vlna je velmi složitá, vysoce zesíťovaný keratinový protein složený z 18 různých aminokyselin [9]. Obsah aminokyselin a posloupnosti ve vlně se mění s různým druhem vlny. V Tab. 2 jsou uvedeny fyzikální vlastnosti vláken. Vlákna mají nízkou až střední pevnost, prodloužení při přetržení se liší od 25 % do 40 % suchá, 25 % až 60 % mokrá. Pevnost vlny se liší taky v závislosti na zdroji a průměru jednotlivých vláken. Vlákna mají vynikající odolnost a rychlou obnovu při deformaci při vysokém obsahu vlhkosti ve vlákne. Vlhkost se pohybuje od 13 % do 18 % za standardních podmínek. Vlna je nerozpustná ve všech rozpouštědlech, s výjimkou těch, které umožňují porušení disulfidických příčných vazeb, ale má tendenci bobtnat v polárních rozpouštědlech. Vlna je málo ovlivněna teplem do 150 °C a je dobrý tepelný izolant díky své nízké tepelné vodivosti a objemu, který umožňuje zachycení vzduchu mezi vlákny [3].

Tab. 2 Fyzikální vlastnosti vláken

Vlákno	Pevnost v ohybu (g na Denier)		Měrná hustota (g/cm ³)	Vlhkost (%)	Teplota tání (°C)
	suchý	mokrá			
Nylon 6,6 vlákno	3,0 – 9,5	2,6 – 8,0	1,1	4,0 – 4,5	260
Nylon 6,6 základní	3,5 – 7,2	3,2 – 6,5	1,1	4,0 – 4,5	260
Nylon 6 vlákno	6,0 – 9,5	5,0 – 8,0	1,1	4,5	212,2 – 220
Nylon 6 základní	2,5	2,0	1,1	4,5	212,2 – 220
Olefin vlákno	4,8 – 7,0	4,8 – 7,0	0,9	0	162,8 – 168,3
Olefin základ	4,8 – 7,0	4,8 – 7,0	0,9	0	162,8 – 168,3
Polyester vlákno	4,0 – 9,5	4,0 – 9,4	1,2 – 1,4	0,4 – 0,8	248,9 – 287,8
Polyester základ	2,5 – 6,5	2,5 – 6,4	1,2 – 1,4	0,4 – 0,8	248,9 – 287,8
Akrylové vlákno	2,0 – 3,5	1,8 – 3,3	1,1 - 1,2	1,3 – 2,5	232,2 – 260
Akrylový základ	2,0 – 3,5	1,8 – 3,3	1,1 – 1,2	1,3 – 2,5	232,2 – 260

1.4 Histologické složení

Živočišná vlákna na bázi keratinu mají z histologického hlediska tři morfologické složky: kutikulu, jádrovou část (*cortex*) a dřev (medulu).

1.4.1 Kutikula

Je tvořená plochými buňkovými šupinkami o velikosti 30×10^{-6} a tloušťky $0,5 \times 10^{-6}$ m, jejichž uložení určuje hladkost povrchu a jsou orientovány volným koncem směrem k hrotu vlákna. Obsahuje kromě skeratinizovaných buněk i tuk a mukopolysacharidy, které způsobují větší odolnost *kutikuly* proti účinku alkálií a enzymů. Na Obr. 1 můžeme vidět histologické složení vlny.

1.4.2 Kůra, jádrová část vlny a vlasy (*cortex*)

Kůra představuje hlavní hmotu srsti [10]. Jsou tvořeny z prodloužených orientovaných fibril, mikrofibril a amorfně mezifibrilových látek. Jsou orientovány paralelně s osou vlákna a dřevě. Buňky drží spolu ve vlákně mezibuněčné látky, která se rozkládá působením nízkého enzymu nebo alkálií. Když se buňky oddělí a dají se izolovat v poměrně neporušené formě.

1.4.3 Dřev (medulu)

Vzniká ze suchých buňkových stěn, v některých případech přerušovaných, takže tvoří souvislý kanál hloubky 35×10^{-6} m a nebo fragmenty a přerušované vrstvičky (králičí srst).

Růst těchto dvousložkových či trojsložkových živočišných vláken probíhá ve třech etapách:

1. etapa tvorby papily a kořene,
2. etapa keratinizace ve škáře kůže,
3. etapa vytlačování neživého keratinového útvaru z pokožky [11].

2 PLNIVA

Plniva jsou složky, kterými se upravují vlastnosti materiálů např. mechanické vlastnosti, povrchový vzhled výrobku, tokové vlastnosti taveniny. Podle tvaru částic rozeznáváme tyto druhy plniva: částicová (tvoří soubor drobných částic různých velikostí a tvarů) a vláknitá.

Mezi částicová plniva patří především anorganické práškové materiály, jejich přítomnost ve směsi nevede k významnému zlepšení mechanických vlastností, nejčastěji se zlepšuje modul pružnosti – obvykle při značném poklesu tažnosti. Ovlivňují tepelnou roztažnost, vodivost a jiné fyzikální vlastnosti.

Mezi vláknitá plniva patří v některých případech např. dřevěná moučka, organická textilní vlákna, organické tkaniny (včetně syntetických), papír, anorganická vlákna a tkaniny, kovová vlákna a tkaniny. Vlákenná plniva výrazně zlepšují mechanické vlastnosti. Organická plniva zlepšují především odolnost proti opotřebení, odolnost proti nárazu, méně již pevnost a modul pružnosti. Anorganická plniva zvyšují hodnoty modulu pružnosti, meze pevnosti a rázové houževnatosti. Používají se plniva organického původu např. dřevěná moučka, vláknitá plniva celulosová, moučka ze skořápek různých plodů, moučka z proteinů (kasein, sojová moučka ...) [12]. Méně používané jsou anorganické látky, mezi kterými našly uplatnění amorfní plniva jako je oxid křemičitý a křemičitany, krystalické kaolíny, křída, oxid zinečnatý, baryt, silika a jiné [11]. Díky plnivům se snižuje cena vyrobených materiálů [12].

2.1 Přírodní plniva

Na povrchu přírodních plniv jsou hydroxylové skupiny, které umožňují chemickou modifikaci, zlepšují interakci a rozhraní s polymerní matricí [13]. V některých případech mohou plniva zvyšovat mechanické vlastnosti, odolnost vůči odírání, tepelnou odolnost, odolnost proti vznícení (např. u termoreaktivních pryskyřic, fenoplastů a aminoplastů). Musí se však myslet i na vhodný výběr plniva a jeho množství. V přítomnosti plniva se mění téměř všechny vlastnosti od hustoty, tvrdosti, pevnosti a zpracovatelnosti atd.

V posledních letech se plnění plastů stalo předmětem velkého výzkumného úsilí a lze říci, že se v mnohém směru dosáhlo významného úspěchu. Plnivo, které bylo zavedené do po-

lymeru, ovlivnilo především vlastnosti pevnosti pro plněný materiál, tvarovou stálost při zvýšených teplotách, tepelnou roztažnost, propustnost par a plynů atd.

Ze vzájemného působení plniv lze plniva rozdělit na neaktivní a aktivní. Aktivní plniva jsou podmíněna vzájemnou adhezí polymer-plnivo. Kdy adheze odpovídá fyzikálně-chemickému charakteru povrchů na fázovém rozhraní [12].

2.2 Syntetická plniva

Tato kapitola pojednává o druzích syntetických plniv, mezi které patří skleněná plniva, skleněné mikrokuličky, skleněné vločky a prášková plniva a výztuže. Všechny tyto plniva jsou popsána níže.

Skleněná plniva

Používají se převážně ve formě vláken, tkanin, rohoží, mikrokuliček a vloček. Rozlišují se tyto typy skel:

- a) A-sklo – alkalické sodno-vápenato-hlinité bezborité sklo druhé, popřípadě třetí třídy hydrolytické. Mechanické vlastnosti se blíží E-sklu.
- b) C-sklo – vápenato-hlinito-borité sklo první třídy hydrolytické, obsah alkálií do 2 %.
- c) E-sklo – bezalkalické vápenato-hlinito-borité sklo první třídy hydrolytické. Používá se např. v elektrotechnice. Je doporučováno tam, kde se vyžaduje propustnost světla a maximální mechanické vlastnosti.

Skleněná vlákna

Mají největší uplatnění při výrobě skelných laminátů na bázi nenasycených polyesterových pryskyřic. Jedná se opět o bezalkalickou boritou sklovinu obsahující méně než 1 % alkálií. Mají dobrou hydrolytickou odolnost podle výluhu [12].

Skleněné mikrokuličky

Používají se buď duté, nebo plné kuličky, které se nazývají balotina. Dodávají se ve velikostech od 4 do 5000 μm . Materiály plněné skleněnými kuličkami se vyznačují dobrou stékavostí (viskozita mírně vzrůstá, což umožňuje použít i velkého obsahu plniva), mají příznivý vliv na mechanické vlastnosti (např. zvětšování pevnosti v tahu a v ohybu, modulu pružnosti, pevnosti v tahu, resp. snížení tažnosti, houževnatosti a tečení za studena). Kompozity vykazují izotropní chování a jejich povrch je hladší. Ve srovnání s kompozity

plněnými skelnými vlákny mají stejnou nasákavost vodou a odolnosti k hoření, ale oproti skelným vláknům mají nižší výrobní náklady.

Lehčené duté mikrokuličky jsou vyráběny z alkalického skla, snižují cenu, hmotnost, zlepšují nehořlavost kompozitu a jsou velmi pevné [12].

Skleněné vločky

Vyrábějí se z poloalkalické sodno-vápenato-hlinité skloviny A na rozhraní druhé a třetí třídy vyluhovatelnosti drcením fólií o tloušťce 0,15 – 0,20 mm a tříděním. Skleněné vločky se používají do reaktoplastů, pro zlepšení jejich vlastností.

Prášková plniva a výztuže

Tato plniva jsou opatřena alkalickým povrchem. Povrch reaguje s apretací. Minerály nejsou jen plniva, ale jsou skutečnou výztuží. Používají se pro základní plasty (např. polyolefiny, polykarbonáty, polyformaldehyd, polyamidy, polyvinylchlorid, polyepoxydy, polyestery atd.) [12].

2.3 Speciální plniva

Přírodní a obnovitelná vlákna

Již několik desítek let byly přírodní vlákna navrhovány jako plniva pro termoplasty [14]. Přírodní vlákna jsou nekonečná vlákna spletená od nitky do lana. Mohou být používána jako výztuže do kompozitního materiálu nebo lisována do desek pro výrobu papíru. Existují dva druhy vláken: přírodní a syntetické. Jsou získávaná z živočichů, rostlin a minerálů. Rostlinná vlákna jsou získávaná z vegetativních částí rostlin, jako např. kokosová a bambusová vlákna a celulózová vlákna z plodin, jako je bavlna [15]. Poskytují přiměřené mechanické vlastnosti a mají nízkou hustotu ve srovnání s minerálními plnivými. Přírodní vlákna zahrnují sisal, jutu, kokosová vlákna, len a dřevo. Z chemického hlediska se skládají z ligninu a celulózy, kde lignin se začíná rozkládat již při 200 °C na vzduchu, jak bylo stanoveno ztrátou hmotnosti pomocí TGA (termogravimetrické analýzy). Kromě toho mohou vlákna ztratit svou pevnost při 160 °C [14]. Tato nestabilita omezuje použití přírodních vláken. Mezi další problémy patří variabilní a vysoký obsah vody, nejednotnost vlastností spojených s rostlinnými vlákny, které se mění v závislosti na počasí a ročním období [16].

Řada přírodních polymerů, jako je len, celulóza (buničina) a konopí s různým obsahem hmot. % (až do 50 %) byly používány jako vyztužující výplně. Bylo zjištěno, že recyklovaný papír používaný např. pro levná celulózová vlákna významně zlepšuje mechanické vlastnosti [17].

Molekulární plniva

Polyedrické oligomerní organosilikáty jsou rodinou molekul, které se skládají z jádra z oxidu křemičitého, který je obklopen pláštěm organických skupin. Konceptně mohou být považovány za co nejmenší částice oxidu křemičitého, povrchově upraveného buď dispergačním činidlem, nebo spojováním činidel v závislosti na typu. Termín „molekula“ byl vytvořen pro popis těchto hybridních materiálů, které spojují rozpustnost organických molekul a tuhost anorganických částic [18]. Další molekulární plniva zahrnují fullereny, jako jsou C60, C70 a jejich deriváty, stejně jako mnohostěnné oligomerní organosilikáty. Nicméně jejich komerční použití je přísně omezeno vysokými náklady [19].

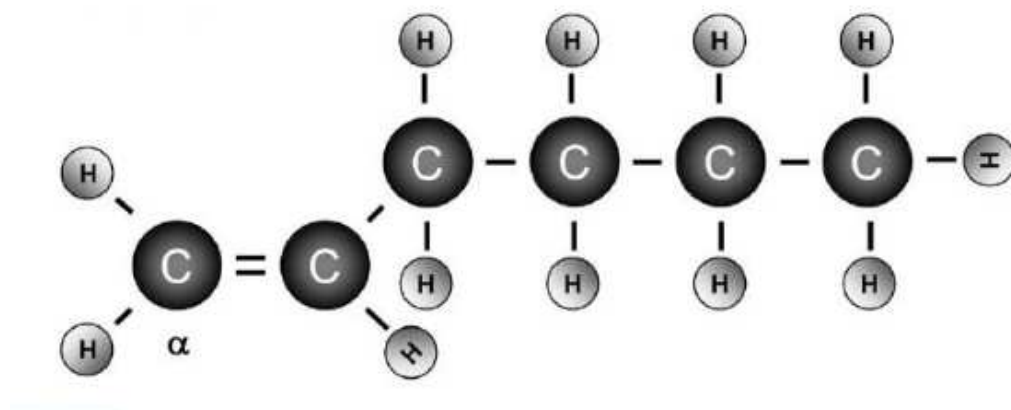
Rozpínavé mikrokuličky

Jsou to speciální plniva skládající se z polymerního pláště, který obklopuje jádro nižší molekulové hmotnosti látky, obvykle je členem alkan. Při zahřívání na teplotu v blízkosti bodu varu dochází k zapouzdření látek. Dochází k výrazné expanzi částic v důsledku vysokého tlaku páry. Rozšířením těchto kuliček v polymerní matrici je vytvořena syntetická pěna [18].

3 POLYOLEFINY

Dlouhodobě udržitelné polymery musí být průmyslově přijatelné, i když mezní rozložitelnost je v přirozeném prostředí důležitá. Produkty na bázi polymerů se používají proto, aby bylo biologické rozložení určitým způsobem kontrolováno. Doba použitelnosti může být rok i déle, ale ještě před zahájením degradace působí životní prostředí. V důsledku toho, mnoho z přírodních bioodpadů, nemůže splňovat rychlá kritéria mineralizace v současné době, kterou si přejí standardy výroby pro syntetické polymery. I když biologické zkoušky jsou výhodnější než použití zkoušek kompostovacích, které jsou bezvýznamné. Jsou bezvýznamné, protože se aplikují na uhlovodíkové polymery, ať už přírodní nebo syntetické. Oxo-biodegradace je pomalejší proces než hydro-biologický rozklad při teplotě okolí. Biodegradací normy jsou v současné době navrhovány nereálně a budou muset být upraveny na základě nejnovějších vědeckých poznatků [20].

Polyolefin je polymer vyrobený z olefinu nebo alkenu jako monomer patří mezi polymery, které mají umístěnu jednu dvojnou vazbu na prvním uhlovodíku [21]. V organické chemii je alken i olefin nenasycenou chemickou molekulou, která obsahuje alespoň jednu dvojnou vazbu uhlík na uhlík. Nejjednodušší alken je ethylen. Zvláštní rodinou těchto olefinů jsou α -olefiny, které mají dvojnou vazbu v primární poloze. Kvůli jejich dvojně vazbě olefiny představují zajímavou možnost syntézy chemické reakce. Dříve byly početní pokusy, zejména s nízkomolekulárními zástupci např. ethenu a propenu, aby vznikaly delší uhlovodíky s C – C vazbou (viz Obr. 2). Toto umístění dvojně vazby zvyšuje reaktivitu molekuly a je to užitečné pro řadu aplikací [22]. Díky své cenové dostupnosti, možnosti zpracovávání většinou technologických postupů a širokému spektru aplikací patří mezi nejčastěji zpracované materiály [21].



Obr. 2 C-C dvojná vazba [22].

Rozlišujeme dva různé typy polyolefinových kopolymerů. Nejjednodušším typem je blokový kopolymer, ve kterém jsou dvě různé monomerní jednotky A a B. Jsou uspořádány v blocích např. typ AB:

AB type: AAA●●●AAABBB●●●BBB,

BA type: AAA●●●AAABBB●●●BBBAAA●●●AAA.

Může zde vznikat i několik bloků s různou délkou. Druhým typem je náhodný kopolymer, ve kterém mají dvě různé kopolymerní jednotky A a B nahodilé uspořádání např.:

ABAABABB●●●ABABBAAB.

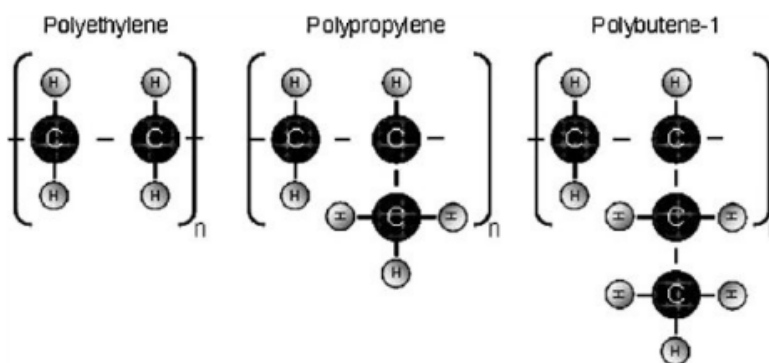
Jiná uspořádání jsou rovněž možná, jako jsou např. makromolekuly složené z bloků monomerní jednotky A a s blokem mající náhodné uspořádání A a B [23].

3.1 Olefinové zdroje

Nejběžnější průmyslovou syntézou alkenů je krakování ropy. Krakování je proces, při němž se složité organické molekuly dělí na jednodušší molekuly (např. lehkých uhlovodíků) [22].

3.2 Typy polyolefinů

Mezi nejvíce vyráběnými a zpracovanými polyolefiny jsou: polyetylen, polypropylen, polybuten (viz Obr. 3).



Obr. 3 Polyolefiny [22].

3.2.1 Polyethylen

PE je v podstatě definován svým názvem, jako polymer ethylenu. Má nejjednodušší molekulární strukturu [24]. PE je tuhá látka, která je v tenkých vrstvách nebo filmech ohebná, elastická, téměř průhledná popř. s mléčným zákalem a na omak má voskový charakter. Základní strukturou je uhlovodíkový řetězec, který nenesé žádné postranní skupiny [25]. Jedná se o semikrystalické materiály s vynikající chemickou odolností, dobrou odolností proti opotřebením, únavě a mají široký rozsah vlastností (v důsledku rozdílů ve struktuře a molekulové hmotnosti) [26]. Je vyráběn různými postupy a tvoří širokou paletu produktů s různými zpracovatelskými a užitnými vlastnostmi [25]. PE lze zpracovat všemi známými operacemi zpracování, včetně vstřikování plastů, vytlačování (vláken a nekonečných vláken), lisování, vyfukování, za tepla, rotačním tvářením a přetlačováním, odléváním, spékáním atd. PE lze snadno odlišit od ostatních plastů, protože plave ve vodě. Jejich vlastnosti umožňují, jak jejich identifikaci a diferenciaci z jiných polymerních materiálů, ze kterých je možné určit konečné použití těchto výrobků. [26]. Kromě nízké ceny má vynikající elektroizolační vlastnosti v širokém rozsahu frekvence, velmi dobrou chemickou odolnost, dobrou zpracovatelnost, houževnatost, flexibilitu, odolnost vůči organickým rozpouštědům a elektrolytům. Jsou odolné vůči vodě, kyselinám, alkáliím a většině rozpouštědel a i v tenkých vrstvách jsou transparentní [24]. Mají vyšší rázovou pevnost, ale nižší provozní teploty a pevnost v tahu než polypropylen (PP). Mechanické a tepelné vlastnosti jsou závislé na struktuře, molekulové hmotnosti a jejich distribuci, krystalinitě, na typu a množství komonomeru, teplotě a namáhání [26].

Nevýhody PE jsou nízká odolnost proti povětrnosti, zejména proti slunečnímu záření (za nepřístupu světla se mechanické vlastnosti nezmění ani za 10 let). Nejúčinnějším stabilizátorem jsou saze a pro odolnost proti povětrnosti se zvyšuje přídavek 2-3 % ZnO [25]. Vlastnosti PE závisí na velkém počtu faktorů, jako je molekulární struktura, takticita a složení kopolymerů a modifikovaných polyolefinů, molekulové hmotnosti atd. (viz Tab. 3) [26]. Na Obr. 4 je struktura makromolekul různých typů.

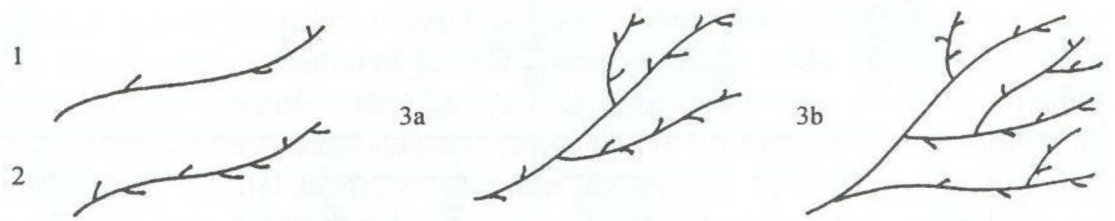
Polyethylen je výhodný těmito charakteristikami:

- nízká cena
- snadná zpracovatelnost
- výborné elektroizolační vlastnosti
- velmi dobrá chemická odolnost
- zdravotní nezávadnost

- atd....

Je však omezen:

- nízkou pevností v tahu
- nízkým bodem měknutí
- sklonem k oxidaci
- hořlavostí
- atd.....

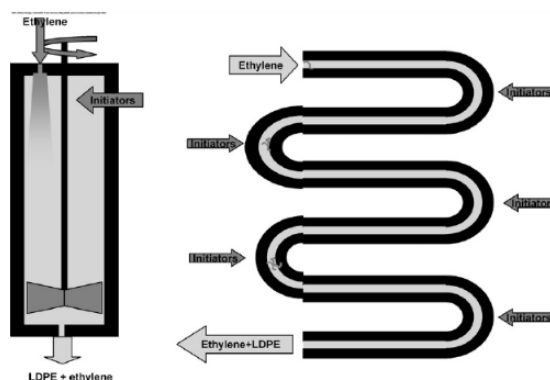


Obr. 4 Struktura makromolekul různých typů PE: 1- HDPE, 2-LLDPE, 3-LDPE (a-trubkový reaktor, b-autokláv) [22].

Polyethylen s nízkou hustotou (LDPE):

LDPE se vyrábí volnými radikály iniciované polymerace působením vysokého tlaku a vysoké teploty v autoklávu nebo v trubkovém reaktoru (viz Obr. 5). Vlastnosti výrobku mohou být ovlivněny teplotním profilem v jednotlivých částech reaktoru, regulátorů molekulové hmotnosti i rychlosti průchodu reakčních směsí reaktorem [25].

- Autokláv (1500 – 2000 atm., 180-290 °C).
- Trubkový reaktor (1500-3500 atm., 140-180 °C) [4].



Obr. 5 Autokláv a trubkový reaktor [22].

Polyethylen s vysokou hustotou (HDPE):

HDPE se vyrábí základními technologiemi: radikálovou a iontovou polymerací (a to roztokovou, suspenzní a v plynné fázi). Suspenzní proces je nejstarší a dodnes se při výrobě používá [25]. Má úplně jinou strukturu, oproti LDPE získaného radikálovou polymerací, ve které má mnohem nižší stupeň rozvětvení (0,5 – 3 vs. 15-30 postranních řetězců za 500 monomerních jednotek). LDPE a HDPE se označují různé rozvětvené řetězce a lineární polyetyleny, lišící se mezi sebou krystalinitou. Tím se zvyšuje hustota polymeru (HDPE: 0,94-0,96 g/cm³ vs. LDPE: 0,91-0,93 g/cm³) a teplota tání (HDPE: 130-138 °C vs. LDPE: 105-115°C).

Ve srovnání s LDPE se u HDPE zvýšila:

- pevnost v tahu,
- tuhost,
- chemická odolnost,
- vyšší použité teploty.

V kombinaci se snížením:

- prodloužení,
- odolností vůči namáhání.
- nízkoteplotní křehkostí.

HDPE má větší hustotu než LDPE a může být použit v konstrukcích [22].

Lineární polyethylen s nízkou hustotou (LLDPE):

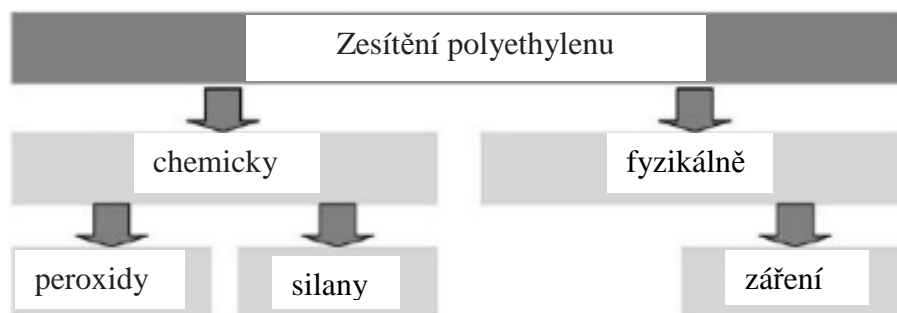
LLDPE jsou v podstatě kopolymery ethylenu s 1-butenem, 1-hexanem nebo 1-oktenem, Vyrábí se buď roztokovým nebo fluidním procesem podobně jako HDPE [25]. Typické komonomery použité pro polymeraci LLDPE jsou buten, hexen, okten atd. Hlavní polymerní řetězec LLDPE je složen z dlouhých řetězců opakováním molekuly ethyleny; komonomer tvoří krátké postranní řetězce, které jsou spojeny s hlavním řetězcem.

Rozvětvení s dlouhým řetězcem již známé z LDPE, není typické pro LLDPE. Zatímco LDPE má vysokou hladinu dlouhých řetězců, existuje v LLDPE jen malé množství dlouhých řetězců. Rozdělení molekulových hmotností je úzké (LDPE a HDPE mají tendenci být širší) [22].

Sít'ovaný polyetylén (PEX):

Sít'ovaný polyetylén může být založen na HDPE, jakož i MDPE a LDPE. V procesu sít'ování molekuly jsou spojeny silnými chemickými vazbami. Metody sít'ování jsou uvedeny na Obr. 6.

Chemické metody vyžadují použití sít'ovacích činidel, jako je peroxid, azosloučeniny nebo silan. Zatímco fyzikální zesíťení se dosáhne pomocí záření.



Obr. 6 Různé metody pro sít'ování PE [22].

3.2.2 Polypropylen:

Polypropylen je druhým nejdůležitějším komerčním polyolefinem. Řadí se mezi nejmladší plastické hmoty [21]. Isotaktický PP má nejnižší hustotu ($0,90-0,91 \text{ g/cm}^3$) z hlavních plastů. Dále struktura složení ovlivňuje jeho odolnost za zvýšených teplot, bod měknutí čistého polypropylenu je $176 \text{ }^\circ\text{C}$ [27]. Má vysokou krystalickou teplotu tání $165 \text{ }^\circ\text{C}$. V organických rozpouštědlech je nerozpustný. Vyrábí se buď radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu [25]. Je odolný vůči účinkům kyselin a louhům, nepříznivému vlivu ozónu a kyslíku se zabraňuje přidávkem stabilizátoru [21].

První komerční výroba polypropylenu byla v roce 1953 po objevu ZN katalyzátoru. Byl produkován zpočátku v suspenzním procesu, kde propylen reaguje v přítomnosti katalyzátoru v rozpouštědle za vzniku směsi krystalického a amorfního polymeru. Nevýhodou bylo, že musel být katalyzátor upraven alkoholem k deaktivaci a extrahován. Ačkoliv je podobný HDPE, liší se zejména:

- nízkou hustotou,
- vysokou teplotou měknutí,
- lepší odolností vůči korozi za napětí,
- vyšší pevností v tahu a v tlaku,
- křehne při teplotě $0 \text{ }^\circ\text{C}$,

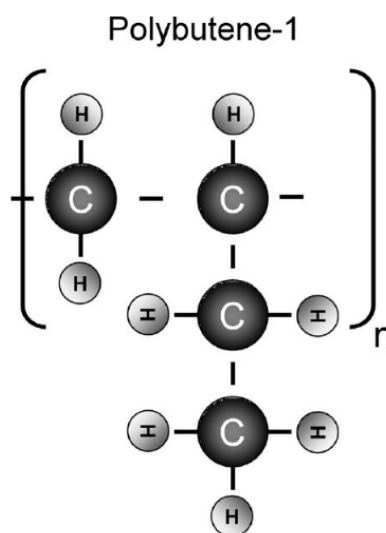
- menší propustností pro plyny,
- atd. [25].

Bylo vynaloženo značné úsilí na zlepšení aktivity katalyzátoru. Vyšší aktivity katalyzátorů umožnily zavedení nových postupů a technologií [22].

3.2.3 Poly-1-buten:

Poly-1-buten byl nejprve syntetizován v roce 1954, jeden rok po polypropylenu. Trvalo dalších 10 let, než Chemische Werke Huls – Německo zahájí první průmyslovou produkci v roce 1964. Vestolen BT byl uveden na trh brzy poté. Existuje ve dvou izomerních formách v závislosti na tom, kde je dvojná vazba umístěna v monomerní molekule [22]. Polymerace probíhá v přítomnosti ZN katalyzátoru, vzniká převážně izotaktický polymer [25]. Pokud je mezi prvním a druhým atomem uhlíku dvojná vazba, pak je chemický přesný název výsledného polymeru „poly-1-buten (PB-1)“. V minulosti byl tento polymer označován jako polybutylen, PB, PB-1 a polybuten. Stejně jako jeho správný chemický název PB-1.

PB-1 tvoří lineární, vysokomolekulární, isotaktické a semikrystalické řetězce, které kombinují typické vlastnosti běžných polyolefinů s některými vlastnostmi technických polymerů. V chemické struktuře se liší PB-1 od polyetylenu a polypropylenu pouze počtem atomů uhlíku v molekule monomeru (viz Obr. 7) [22]. Snese větší plnění než PE a PP aniž by došlo k jeho křehnutí. Jak s PE, tak i s PP je snášenlivý, ale u PE je snášenlivost omezená.



Obr. 7 Struktura PB-1 [22].

3.3 Vlastnosti polyolefinů

V této podkapitole jsou popsány vlastnosti polyolefinů, mezi které např. patří povětrnostní stárnutí, tepelně oxidační degradace a fotochemická degradace. Všechny tyto vlastnosti jsou popsány níže.

3.3.1 Povětrnostní stárnutí polyolefinů:

PO jsou vůči povětrnosti a světlu, zvláště v přítomnosti kyslíku jsou málo odolné - podléhají fotochemické oxidaci.

3.3.2 Tepelně oxidační degradace polyolefinů:

PO jsou v inertní atmosféře dosti stálé, až do teploty 300 °C, kyslík však silně urychluje jejich rozklad. Tepelně oxidační degradace snižuje relativní molekulovou hmotnost, mechanické vlastnosti a zvyšuje obsah karbonylových skupin. Taky ale mění dielektrické vlastnosti materiálu.

3.3.3 Fotochemická degradace:

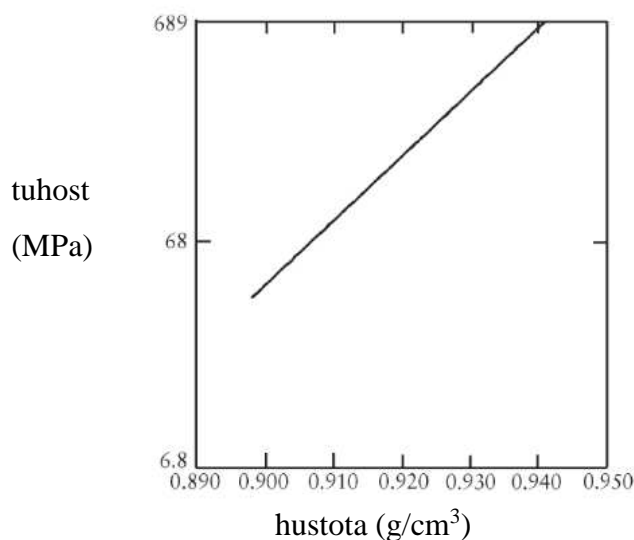
Projevuje se především zvýšenou křehkostí, tvrdostí, zhoršenými dielektrickými vlastnostmi atd. Účinek světla je ovlivňuje stejnými faktory, projevuje se podobně jako tepelně oxidační degradace [12].

3.3.4 Mechanické vlastnosti

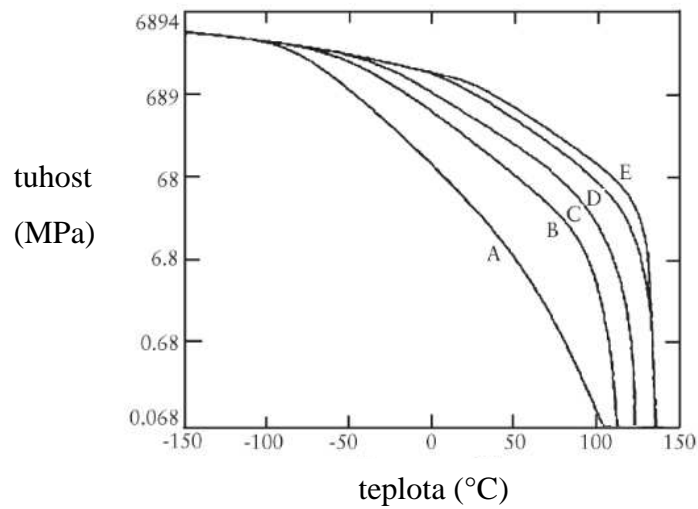
Přítomnost krystalických fází umožňuje PE uchovávat si svou mechanickou pevnost v širokém rozsahu teplot, i přes relativně nízkou T_g . Pravděpodobně nejdůležitější a významně jednoduché mechanismy pro měření musí být provedeno na PE je stanovení modulu pružnosti nebo tuhosti. Tuhost stoupá u PE lineárně s hustotou (viz Obr. 8), závisí na teplotě (Obr. 9). Z Obr. 9 je zřejmé, že pokles modulu vysoce rozvětveného PE s rostoucí teplotou sleduje křivku, která je zcela odlišná od vícestupňového lineárního polymeru. V Tab. 3 jsou uvedeny vlastnosti LDPE, LLDPE a HDPE.

Tab. 3 Vlastnosti LDPE, LLDPE a HDPE [26].

	LDPE	LLDPE	HDPE
Optické vlastnosti	Transparentní	Transparentní	Transparentní
Teplota tání T_m (°C)	105 – 115	120 – 130	130 – 138
Teplota skelného přechodu T_g (°C)	-100	-100	-100
Hustota (g/cm^3)	0,926 – 0,94	0,91 – 0,925	0,941 – 0,96
Molární hmotnost (10^3) (g/mol)	30 – 50	10 – 30	50 – 250
Absorpce H_2O (%)	<0,01	<0,01	<0,01
Odolnost proti oxidaci	nízká, snadno podléhá oxidaci	nízká, snadno podléhá oxidaci	nízká, snadno podléhá oxidaci
Odolnost proti UV záření	se stabilizací vy- soká	se stabilizací vy- soká	se stabilizací vy- soká
Stupeň krystalinity (%)	30 – 50	55 – 65	70 – 90
Pevnost v tahu (MPa)	3 – 56	8 – 45	10 – 43
Modul pružnosti v tahu (MPa)	110 – 1200	140 – 1000	180 – 1800
Tažnost (%)	13 – 400	8 – 30	6 – 45
Tvrdość, Shore D	38 – 60	44 – 70	56 – 71
Lisovací tlak (bar)	150 – 310	150 – 300	233 – 388
Tvarové (lineární) smrštění (%)	0,02	0,02	0,018

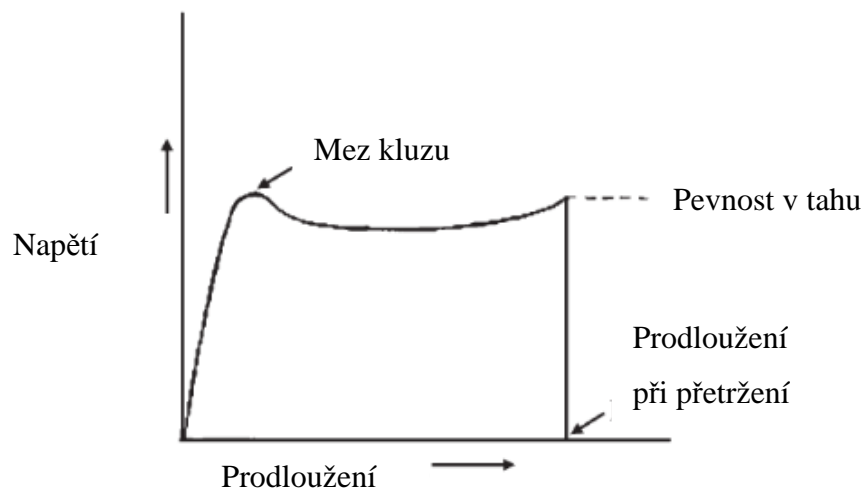


Obr. 8 Závislost hustoty na tuhosti (modul pružnosti) z PE [26].



Obr. 9 Závislost teploty na tuhosti PE s různými hustotami: A $0,895\text{g/cm}^3$, B $0,918\text{g/cm}^3$, C $0,935\text{g/cm}^3$, D $0,950\text{g/cm}^3$, E $0,968\text{g/cm}^3$ [26].

Mez kluzu, pevnost v tahu a tažnost jsou mechanické vlastnosti, které jsou zvláště důležité z hlediska praktických aplikací. Představují maximální elastickou pevnost, mez pevnosti v tahu a množství lze vyvodit v daném pořadí. To je obvykle stanoveno z křivky napětí-deformace (viz Obr. 10) [26].



Obr. 10 Idealizace deformační křivky pro typické krystalické polyolefiny [26].

4 POLYOLEFINY PLNĚNÉ PŘÍRODNÍMI MATERIÁLY

V této kapitole jsou popsány kompozity plněné přírodními materiály, mezi které patří nejčastěji polysacharidová vlákna [29-32], proteinová vlákna [33-39], ale i částicová plniva, kterým se tato práce podrobněji nevěnuje [40, 41].

4.1 Aplikace a nevýhody kompozitů s přírodním vláknem

Aplikace přírodních vláken jako výztuží v kompozitních materiálech jsou neustále ve vývoji. Jejich mechanické vlastnosti jsou studovány s cílem maximalizovat jejich plný potenciál a jako alternativa k syntetickým vláknům. Kompozity pro civilní infrastrukturu musí odolávat zatížení vlivem tahu, tlaku, nárazům, únavě a dotvarování [21]. V současné době z přírodních vláken jsou aplikace omezeny na vnitřních a nenosných konstrukcích, vzhledem k nízkým mechanickým vlastnostem a špatné odolnosti proti vlhkosti [22]. Toto je používáno v nábytku, architektonice a nedávno i v automobilovém průmyslu [23]. V současné době probíhá mnoho úsilí na rozšíření jejich aplikací např. vývoj sisalovými vlákny vyztužené kompozity, které umožňují konstrukci tenkostěnných prvků s vysokou pevností v tahu a tlaku. Jeho aplikace může zahrnovat trvalé bednění, fasády, nádrže, potrubí, dlouhé rozpětí střešních prvků, posilování stávajících struktur a konstrukčních prvků budov [27]. Aplikace přírodních vláken je také studována v geotechnikách. Byly testovány pro použití v geotextíliích (LLG) s omezenou životností, což je výztužná tkanina plnící své povinnosti pouze po omezenou dobu. LLG může být použita pro dočasné silnice přes měkkou půdu, stejně jako bazální nábrežní výztuže [28].

4.2 Polysacharidová vlákna

Dřevěná vlákna

Jsou velmi hojně používanými celulóзовými vlákny. Byly široce používány v moderním kompozitním průmyslu. Dřevěná vlákna se využívaly pro vyztužení v kompozitu [29]. Ve studii Patricka Zierda a kolektivu byly zkoumány vlastnosti polyamidu 11 (PA 11) na biologické bázi a chemicky modifikovaných bukových vláknech. Buková vlákna jsou chemicky modifikována alkalickým zpracováním s vodným roztokem hydroxidu sodného (NaOH). Modifikace je provedena pro zlepšení zpracování taveniny a pro přilnavost vlá-

ken k PA 11 matrici. Výsledky z TGA ukázaly zvýšenou tepelnou stabilitu. Dále byl prokázán zvýšený modul pružnosti, tedy celkové mechanické vlastnosti zkoumaného vzorku podporující jeho použití jako udržitelný stavební materiál pro technické aplikace [30].

Mariam A. AlMaadeed a kolektiv studovali vlastnosti polyethylenu s nízkou hustotou (LDPE) plněného práškem datlového dřeva pro přípravu kompozitu s koncentrací plniva v rozmezí od 10 do 70 hmot. %. Výsledkem této studie byl významně zvyšující se Yongův modul. Zvyšoval se v celém koncentračním rozmezí, takže přítomnost plniva zlepšila pevnost v ohybu, která byla testována. Byla zjišťována i nasákavost kompozitu, kdy byla zjištěna vysoká nasákavost kompozitu (měla tendenci absorpce vody), která byla závislá na obsahu plniva [31].

Lýková vlákna

Vyskytují se v přírodě s nízkou hustotou, vysokou pevností, biologickou rozložitelností. Na opačnou stranu má špatnou tepelnou stabilitu, odolnost proti vodě a úzký profil použitelnosti [13].

Příze z kokosových a konopných vláken

U zkoumaných kompozitů epoxidů s kokosovými a konopnými vlákny bylo zajištěno, že propojení přes konce vláken vede k dobrému přenosu napětí, ale bylo obtížné vyhodnotit vlastnosti na rozhraní. Dále bylo prokázáno, že mezifázové smykové napětí v případě epoxidových materiálů s konopným vláknem je srovnatelné pro aramid/epoxidové a sklo/epoxidové systémy v kombinaci s dobrou přilnavostí konců vláken (z krátkých vláken kompozitů) [32].

4.3 Proteinová vlákna

Keratin

Keratin patří do velké rodiny strukturálních proteinů, které tvoří vnější vrstvy lidské kůže, složky vlasů a nehtů, dále se pak vyskytuje v peří a vlně. Tyto tvrdé a nerozpustné neminerální tkáně jsou uspořádané ve formě meziprojektu nekonečných svazků. Nachází se ve zrohovatělé vrstvě pokožky a jejich vlastnosti se spoléhají na jejich supramolekulární agregaci.

Keratin se používá nejen ve velkém množství v krmivech, kosmetickém průmyslu, v odvětví výroby hnojiv, cementářském průmyslu a v keramickém průmyslu, ale i v širo-

kém použití ve výrobcích pro péči o vlasy. Keratin obnovuje mechanické vlastnosti a obsah vlhkosti ve vlasech, které byly sníženy v důsledku špatného zacházení [33].

Keratin se používal v aplikacích již před desítkami let, jako zdroj produkce keratinu se využívalo vlasů a nehtů. Heinemann představil aplikaci keratinu při hojení ran a podávání léků. Před třemi desítkami let, byla představena podrobnější aplikace keratinu a to v kardiiovaskulárních aplikacích. Později se výzkum keratinu zaměřil na hojení ran, podávání léků a další tkáňové inženýrství v souvisejících oblastech [34].

Kolagen

Kolagen je jedna z nejrozšířenějších vláknitých živočišných bílkovin. Tato strukturní bílkovina je hlavní organickou složkou vnitřního podpůrného systému živočišného organismu (kostí, chrupek, šlach, vaziva a kůže). Krom toho je hlavní složkou cévního systému, bazálních membrán, rohovky, ale i některých orgánů těla.

Kolagen zvířecí kůže představuje významnou průmyslovou surovinu a zpracovává se na přírodní usně, želatinu, fotoželatinu, chirurgické nitě, kolagenové membrány, filtry, kolagenová vlákna a na chemické usně [35].

Hedvábí

Hedvábí je obnovitelným a přírodním zdrojem, který je lehký, odolný a přírodní izolant. Výhodou čistého hedvábí je, že je velmi kompaktní. Je schopno nasát vlhkost až do 30 % své váhy a stále se zdá být suché. Vlhko se dostane do vnitřní struktury, kde se uzavře [36]. Tato látka je získávána z bource morušového, který převážně žije na listě moruše, obvykle v interiérech ve velkých zásobnících. Tento druh hedvábí se nazývá (kultivovaný) a je produkován ve velkých průmyslových farmách. Proces pěstování zahrnuje i tepelné zpracování kokonu s červem uvnitř, za účelem jeho zabití, než se z něj stane můra a vyklube se. Naproti tomu divoké hedvábí se vyrábí z bource morušového, který se živý listy (trpasličího dubu) a je jim umožněno dožít kompletní životní cyklus v jejich přirozeném prostředí [1]. Vzhledem k jejich specifické molekulární struktuře mají hedvábná vlákna významnou odolnost, biokompatibilitu, degradovatelnost a pevnost ve srovnání s jinými biomateriály [36]. Bylo prokázáno, že hedvábná vlákna mají vyšší stabilitu ve srovnání s globulárními proteiny, kvůli jeho značnému množství vodíkových vazeb, hydrofóbnost a krystalickou strukturu. Je nerozpustný ve většině rozpouštědel, jako jsou zředěné kyseliny a alkálie a voda [37]. V průběhu několika posledních let se zkoumal potenciál hedvábných fibroinů v různých formách zahrnující membrány, hydrogely, filmy, nanovlákna, houby, rohože

apod. [38]. Biomedicínské aplikace hedvábí mohou být zvýšeny pomocí povrchové úpravy s různými faktory. Vlastnosti hedvábných filmů mohou být dále zvýšeny smícháním s přírodními a syntetickými polymery [39].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY A METODY STANOVENÍ

V této kapitole jsou popsány materiály, které byly použity pro úpravu a zpracování vlny. Pro některé stanovení se používaly i chemikálie, které v této kapitole budou popsány.

K vyhodnocování vlastností jak čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62, upravené ovčí vlny, tak i PE s přídavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny jsou uvedeny v kapitole 6, kdy byly použity dvě oblasti stanovení. První oblastí je analytické stanovení, díky kterému zjistíme přítomnost anorganických podílů ve vzorcích, tuků atd. Druhou oblastí jsou přístrojové metody, z kterých byly vybrány: tahová zkouška, zkouška tvrdosti Shore D, DSC, TGA.

5.1 Materiály

V této podkapitole jsou uvedeny stručné charakteristiky vstupní suroviny, použitého enzymu a polyethylenů (Liten BB 29 a Bralen RB 2-62).

5.1.1 Vstupní surovina - vlna

Byla použita surová ovčí vlna, jež prošla mnoha úpravami, které jsou popsány v dalších částech této diplomové práce. Proběhlo mechanické očištění surové vlny, která se poté použila jako přírodní plnivo do polyolefinů a byla podrobena analytickému a přístrojovému testování. Výsledky analytického testování můžete vidět v kapitole 7.

5.1.2 Enzym

Pro odtučnění surové ovčí vlny jsme použili enzym Lipex 100T od firmy Novozymes se sídlem v Dánsku.

Lipex je lipáza do detergentů produkovaná submerzní fermentací geneticky modifikovaného kmene *Aspergillus*.

Je téměř bílý granulát, který je snadno mísitelný se standardními složkami, jak práškových tak i tabletových detergentů. Používá se jak pro domácnosti, tak i pro průmyslové praní.

5.1.3 Polyethyleny

Liten BB 29

Je kopolymer s širokou distribucí molekulových hmotností a základní aditivací. Lze pro něj použít mezinárodní značku UL (file č. E309477). Používá se v aplikacích vyfukování nádob (do objemu 120 l), vytlačování trubek a pro netkané aplikace. Je rovněž vhodný pro výrobu hraček a obalů pro farmaceutické použití. Výrobcem je Unipetrol RPA, s.r.o. v Litvínově.

Bralen RB 2-62

Je univerzální polyethylen s nízkou hustotou. Používá se pro vyfukování nádob malých rozměrů (až do 2 l), vytlačování trubek o malém průměru, fólie a profily. Dále se používá pro vstřikování a pro výrobu pěnových desek a profilů. Je vhodný pro výrobu hraček, pro použití jako vnitřní vrstva HDPE vlnitých trubek, pro styk s potravinami (splňuje požadavky ohledně styku s potravinami) a pro výrobu farmaceutických obalů. Výrobcem je Slovnaft a.s. sídlící v Bratislavě.

5.2 Analytické hodnocení

V této podkapitole jsou uvedeny stručné charakteristiky analytických zkoušek, mezi které patří: stanovení těkavých látek, stanovení popela a stanovení dusíku.

5.2.1 Stanovení obsahu těkavých látek přírodního plniva

Na analytických vahách (s přesností na 0,0001 g) byly zváženy suché a čisté navažovačky (včetně víčka) a bylo naváženo cca 1–1,5 g přírodního plniva. Navažovačky se vzorkem byly poté vloženy do vyhřáté horkovzdušné sušárny na teplotu 105 °C po dobu 24 hod. Navažovačky se poté uzavřely a nechaly vychladnout na pokojovou teplotu v exsikátoru a byly zváženy.

Podstatnou část těkavých látek, stanovených sušením při 100 °C tvoří voda. Stanovení probíhá tak, že vzorek přírodního plniva je sušen při 103 ± 2 °C do konstantní hmotnosti. Pro toto stanovení používáme sušárnu s nastavitelnou teplotou a nuceným oběhem vzduchu, analytické váhy, exsikátor, hliníkové či skleněné navažovačky, lžičku, nůžky [40]. Vlhkost má vliv na řadu fyzikálních a mechanických vlastností (např. na průměr, tloušťku, pevnost, pružnost, tažnost atd.) [10].

Těkavé látky se vypočtou podle vzorce:

$$v = \frac{B - C}{B - A} 100 \quad (\%) \quad (1)$$

kde

v ... těkavé látky v %,

A ... hmotnost prázdné navažovačky v g,

B ... hmotnost navažovačky se vzorkem před vysušením v g,

C ... hmotnost navažovačky se vzorkem po vysušení v g.

5.2.2 Stanovení popela

Na analytických vahách (s přesností na 0,0001 g) byly zváženy přežíhané (a vychladnuté) kelímky, poté byl navážen asi 1 g vzorku. Kelímek se vzorkem byl opatrně spálen nad plynovým kahanem a poté žíhán v muflové peci 45 minut při 650 °C. Po částečném zchladnutí na kovové síťce (cca 5 min) byl žíhací kelímek umístěn do exsikátoru a po úplném zchladnutí na pokojovou teplotu byl zvážen.

Stanovuje se obsah minerálních látek, které do vzorků přicházejí jednak ze suroviny, ale i během technologických procesů [10]. Plasty obsahují anorganické látky – popeloviny buď jako přirozenou součást nebo jako nečistoty. Do vlny se popeloviny dostávají při růstu i při následném zpracování. Žíhání kelímků probíhá při teplotě 650 °C v muflové peci [40]. Množství popela a jeho charakter poukazuje na způsob vyčištění a na dodržení technologických postupů (např. činění, praní, loužení atd.) [10]. Tuto zkoušku jsme dělali podle normy ČSN 56 0115 – 4, která nám popisuje postup přípravy a měření zkušební vzorku.

Obsah popela P v % hmot. se vypočte podle vzorce:

$$P = \frac{m_p}{n} 100 \quad (2)$$

kde

m_p ... hmotnost popela v g,

n ... navážka vzorku v g.

Obsah popela přepočtený na sušinu se vypočte podle vzorce:

$$P_s = P \cdot f \quad (\%) \quad (3)$$

kde

f ... přepočítávací faktor na sušinu.

$$f = \frac{100}{100 - v} \quad (4)$$

kde

v ... obsah těkavých látek v přírodních plnivech v %.

5.2.3 Mikrochemické stanovení dusíku - Micro-Kjeldahl metoda

Na analytických vahách byl navážen vzorek upravené ovčí vlny o hmotnosti 0,2 g. Poté bylo odměřeno 5,6 ml H₂SO₄, 20 ml 0,02M HCl a byla přidána tableta katalyzátoru. Mineralizační baňka se směsí byla položena na aparaturu a mineralizace probíhala 1 až 1,5 hodiny při teplotě 480 °C (dokud nebyl produkt čirý), poté se nechala zchladnout. Po zchlazení se zředila malým množstvím vody a po rozpuštění pevných částic byl roztok přelit po rysku do 50 ml odměrné baňky. Po důkladném promíchání bylo odpipetováno 25 ml vzorku do PW (Parnas – Wagnerova destilační aparatury) a přidáno 20 ml roztoku Na₂S₂O₃ + NaOH. Do titrační baňky bylo odměřeno 15 ml kyseliny borité. Následně probíhala destilace, která trvala 20 min od bodu varu, po ukončení destilace bylo zařízení 2x propláchnuto destilovanou vodou a do výsledného vzorku bylo přidáno 5 kapek indikátoru (Tashiro). Poté se titrovalo za pomoci 0,02M HCl do světle růžového zabarvení (viz Obr. 11). Tato zkouška byla provedena dvakrát.

Dusík je obsažen v řadě plastů (polyamidy, polyakrylonitrily, polyakrylamidy, polyuretany atd.). Na stanovení se používá nejčastěji metoda Dumasova, nebo v našem případě metoda Kjeldahlova. Je vhodná pro takové látky, kdy lze za stanovených podmínek kvantitativně převést vázaný dusík na síran amonný resp. amoniak. Metoda není vhodná pro látky, které se za podmínek zkoušky rozkládají za uvolňování dusíku nebo látek, které obsahují dusík vázaný cyklicky [40]. Tuto metodu jsme prováděli podle AOAC 960.52.



Obr. 11 Titrovaný vzorek upravené ovčí vlny.

Výpočet pro stanovení obsahu dusíku ve vzorku:

$$N = \frac{V \cdot c \cdot 14,007 \cdot 100,2}{m \cdot 10^{-3}} [\%] \quad (5)$$

Kde:

N – obsah dusíku v analyzovaném vzorku [%],

V – objem spotřeby HCl při titraci [ml],

c – koncentrace HCl [$C_{\text{HCl}} = 0,02 \text{ M}$],

m – hmotnost navážky vzorku [g].

5.3 Použité instrumentální metody

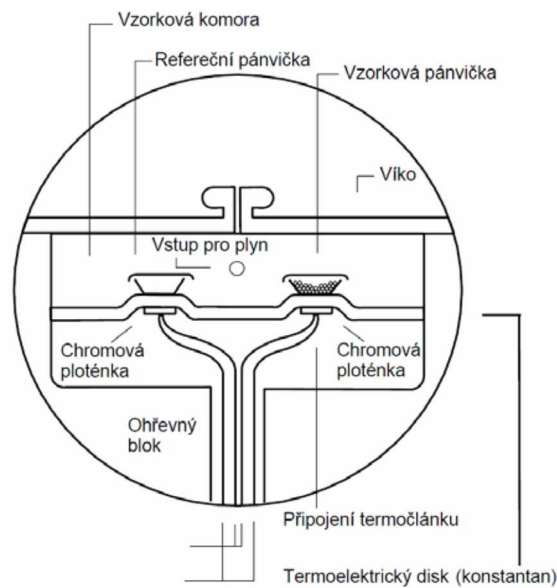
V této podkapitole jsou uvedeny stručné charakteristiky instrumentálních zkoušek, mezi které patří: DSC, TGA, zkouška tvrdosti Shore D a tahová zkouška.

5.3.1 DSC – Diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie

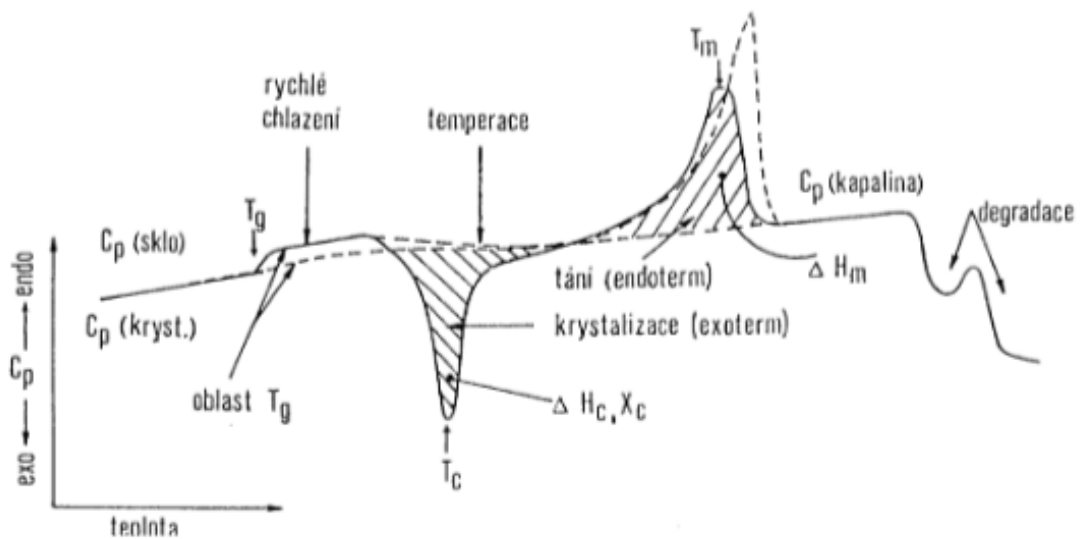
Je nejběžnější technikou používanou pro měření tepelných vlastností [42]. Je to termická analýza, při které je sledován vzorek podrobovaný lineárnímu ohřevu nebo chlazení. Přitom se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měřenému teplu [43]. Je velmi účinným nástrojem materiálové analýzy, kdy se jedná o experi-

mentální metodu zkoumající změnu vzorku při jeho zahřívání (popřípadě ochlazování) kontrolovaným teplotním programem většinou konstantní známou rychlostí [44].

Používá se pro získávání charakteristických teplot, jako jsou např. teplota tání, teplota skelného přechodu nebo specifické teploty tání, krystalinity a kontrola vyžhání nebo vytvrzení. Na Obr. 12 můžeme vidět schéma DSC a na Obr. 13. můžeme vidět schéma křivky polymerů [43]. DSC křivka byla vynesena na základě tepelného toku v závislosti na teplotě a čase [33]. Měření probíhalo za podmínek: průtok dusíku byl 15–30 ml/min a v rozmezí teplot od 25 °C po 180 °C rychlostí ohřevu i chlazení 10 °C/minutu.



Obr. 12 Schéma DSC [44].



Obr. 13 Schéma DSC křivky polymeru [43].

Výpočet krystalinity byl proveden podle rovnice:

$$X_C = \frac{\Delta H}{\Delta H_{100}} \cdot 100 (\%) \quad (6)$$

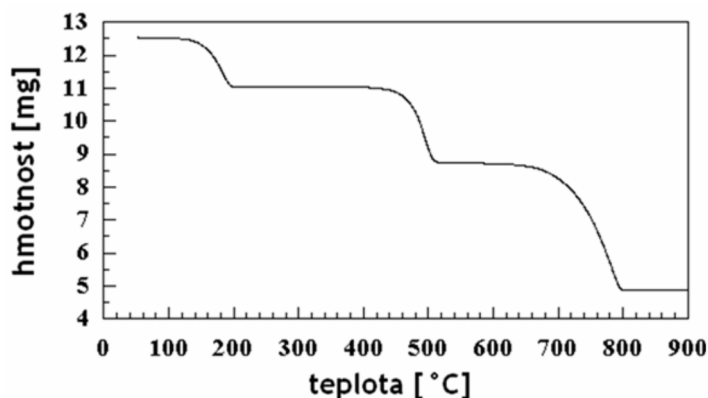
Kde:

$\Delta H(100)$ pro polyethylen je 293 J/g,

5.3.1 TGA – termogravimetrická analýza

Termogravimetrie je základní metoda termické analýzy [45]. Používá se pro měření hmotnosti nebo změny hmotnosti vzorku, které probíhají v měrném systému v závislosti na teplotě a čase [46]. Základním principem je měření změny hmotnosti analyzovaného vzorku při jeho plynulém zahřívání nebo ochlazování [43]. Změny hmotnosti vzorku jsou následkem sublimace, odpařování, rozkladného procesu anebo chemickými reakcemi, ale taky může dojít ke změně hmotnosti v důsledku absorpce plynů (kyslík, vlhkost a další) [46].

Nabízí další možnosti, jako jsou velmi přesné identifikace neznámých materiálů. Využívá se taky ke stanovení oxidační stability, účinnosti přísad, obsahu plniva a plynové exhalace. [43]. Vzorky na TG lze měřit buď dynamickým způsobem, kdy teplota kontinuálně roste nebo statickým způsobem, kdy jsou podmínky izotermní. Existují různá konstrukční řešení termovah, které citlivě snímají změny hmotnosti. Jako nosiče vzorku se používají kovové a keramické misky nebo kelímky [47]. Výsledkem je termogravimetrická křivka znázorňující závislost hmotnosti na teplotě nebo na čase a lze z ní odečíst teploty hmotnostních změn [45]. Na Obr. 14 můžeme vidět záznam z TG analýzy. Měření probíhalo za podmínek: rozmezí teplot od 30 °C do 600 °C v dusíku a od 600 °C – 650 °C ve vzduchu, rychlost ohřevu 10 °C/minutu. Průtok dusíku i vzduchu byl 100 ml/min.



Obr. 14 Schéma záznamu z TGA [45].

5.3.2 Zkouška tvrdosti Shore D

Byla provedena na zařízení Shore D (viz Obr. 15). Na tomto přístroji byla zkoušena tvrdost vyrobených desek jak čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62, tak i jednotlivých směsí. Výsledky z tohoto měření jsou uvedeny v kapitole 7.

Měří se hloubka vniknutí stanoveného zkouškového hrotu vtlačovaného do materiálu za specifických podmínek. Tvar hrotu a přítlačná síla ovlivňuje výsledky měření. Zkušební těleso pro stanovení tvrdosti musí mít tloušťku nejméně 6 mm. Pro dosažení požadované tloušťky může být těleso složeno z několika tenkých vrstev (max. 3 vrstvy), přičemž ani jedna nesmí být tenčí jak 2 mm. Povrch zkoušeného materiálu musí být při styku s opěrnou patkou rovný. Přístroj před měřením musí být zkalibrován [46].



Obr. 15 Tvrdoměr Shore D.

5.3.3 Tahová zkouška

Tahová zkouška patří mezi nejstarší fyzikálně-mechanické zkoušky materiálu. Díky této zkoušce se zjišťuje hlavně maximální síla potřebná k přetržení zkušebního tělíska (lopatky). Naměřené hodnoty pevnosti v tahu (závisí na deformační rychlosti) spolu s hodnotami tažnosti, mají význam pro specifikaci, posuzování jakosti materiálu a určování jejich použitelnosti pro další zpracování. Při konstantní rychlosti jedné upínající čelisti jsou zkušební tělesa o stejném rozměru zatěžována různou deformační rychlostí. Tahová zkouška se provádí na trhacím stroji, pracuje se buď na mechanickém, nebo elektronickém principu.

Zkušební tělesa se vysekávají v odlišném tvaru a rozměru dle normy, která určuje tvar a rozměr pro konkrétní materiály a výrobky. Pro plasty se používá norma ČSN ISO 527.

Zkušební tělesa musí být připraveny podle příslušné materiálové specifikace. Pokud tyto údaje neexistují nebo nejsou v materiálové specifikaci obsaženy, pak musí být tělesa buďto přímo tvářená, nebo vstřikovaná z materiálu podle norem ISO 293, ISO 295. V našem případě byly desky vylisovány dle normy ISO 281 a zkušební tělíska byly vyseknuty. Desky musí být bez jakýchkoliv viditelných vad, vrypů nebo jiných nedostatků. Hotová zkušební tělesa musí být vybrána tak, aby měla rovné plochy nebo části, které mají minimální zakřivení. U vyztužených plastů, pokud to absolutně není nutné, nesmí být opracováním redukována jejich tloušťka. Ze strojově opracované plochy nejsou výsledky srovnatelné se zkušebními tělesy s neopracovaným povrchem [47]. Měření probíhalo za podmínek: posun čelistí byl 100 mm/min, tloušťka lopatek byla 2 mm a šířka 6 mm.

6 PŘÍPRAVA PŘÍRODNÍHO PLNIVA - OVČÍ VLNY

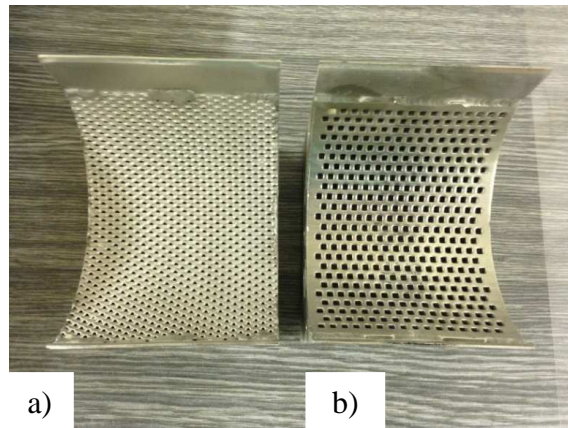
Vlna byla nastříhaná na středně velké kusy, které byly zváženy na vahách (navážka 500 g). Po zvážení byla vlna rozstříhaná na menší kousky, aby se z ní lépe odstranily veškeré nečistoty a došlo k lepšímu proprání. Propírání bylo prováděno napřed ve vlažné vodě s kapkou jaru, a poté ve studené vodě. V průběhu praní ve studené vodě byly z vlny odstraněny nečistoty a mycí prostředek – jar. Následně byl vymačkán zbytek vody a vlna byla pokládána na připravené dva plechy. Plechy byly pak vloženy do horkovzdušné sušárny při teplotě $103\pm 2^{\circ}\text{C}$, kde byla vlna důkladně vysušena po dobu 24 hodin.

6.1 Odtučnění

Po vysušení v sušárně byla vlna rozdělena na dvě části, které byly vloženy do dvou nádob. Do obou nádob byla nalita destilovaná voda o poměru 1:26. Pomocí pH metru bylo změřeno pH. V případě nutnosti bylo upraveno pH 2% roztokem HCl na hodnotu $8,2\pm 0,1$. Po upravení pH byl do obou nádob přidán Enzym Lipex 100 T v množství 1 % na hmotnost suché vlny, který je popsán v kapitole 5. Dále byly nádoby důkladně promíchány a vloženy do sušárny vyhřáté na $40\pm 2^{\circ}\text{C}$ na 24 hodin.



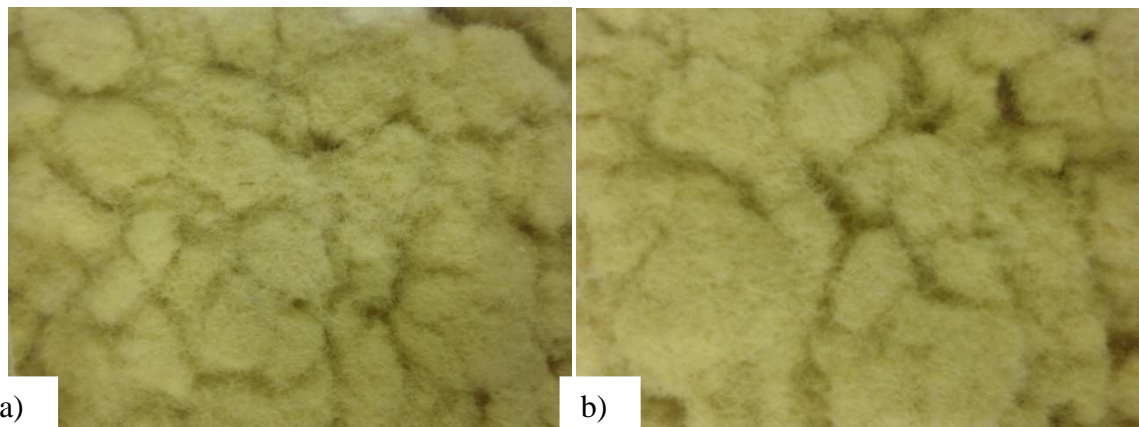
Obr. 16 Nožový mlýn.



Obr. 17 a) síto s velikostí ok 1 mm a b) síto s velikostí ok 3 mm.

6.2 Mletí

Po odtučnění byly nádoby s vlnou vytaženy ze sušárny, vlna byla důkladně promyta vodou a opět byla vysušena v horkovzdušné sušárně při teplotě 103 ± 2 °C. Po 24 hod. byla vlna vytažena z horkovzdušné sušárny a rozdělena se na dvě části. První část byla pomleta na nožovém mlýně (Obr. 16) s velikostí ok síta 1 mm (Obr. 17 a) a druhá část byla pomleta na nožovém mlýně s velikostí ok síta 3 mm (Obr. 17 b). Na Obr. 18 a) můžete vidět pomletou vlnu o velikosti 1 mm a na Obr. 18 b) můžete vidět pomletou vlnu o velikosti 3 mm.



Obr. 18 Odtučněná a pomletá vlna a) velikost vlny 1 mm a b) velikost vlny 3 mm.

6.3 Míchání a lisování

Pro přípravu kompozitů byl použit hnětič (viz Obr. 19), se dvěma rotory otáčejícími se proti sobě. Jejich tvar zajišťuje příčný pohyb materiálu. Rotory jsou uzavřeny v ocelové komoře. Teplota a postup jsou závislé na specifikaci daného materiálu.

V našem případě se jedná o materiál LDPE a LLDPE s přírodním plnivem. Byla nastavena teplota 180°C, při které se smíchával PE s přísadkou 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny o délce 1 mm a 3 mm (viz Tab. 4). Při vsypávání materiálu bylo nastaveno 5 ot./min a při míchání bylo 30 ot./min po dobu 5 min. Pro směsi s přísadkou 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny se dělaly dva vzorky. Dohromady bylo 24 vzorků. Na Obr. 20 a) můžeme vidět zváženou a promíchanou vlnu s Litenem BB 29 a na Obr. 20 b) můžeme vidět směs už smíchanou a schládlou.



Obr. 19 Hnětič a detail komůrky.



Obr. 20 a) navážené suroviny a b) smíchaná směs z hnětiče.

Tab. 4 Hmotnostní podíly jednotlivých materiálů.

	Liten BB 29	Bralen RB 2-62	1 mm vlna	3 mm vlna
Směs 1	95 %		5 %	
Směs 2	95 %			5 %
Směs 3		95 %	5 %	
Směs 4		95 %		5 %
Směs 5	90 %		10 %	
Směs 6	90 %			10 %
Směs 7		90 %	10 %	
Směs 8		90 %		10 %
Směs 9	85 %		15 %	
Směs 10	85 %			15 %
Směs 11		85 %	15 %	
Směs 12		85 %		15 %

Pro lisování desek byl použit mechanický lis (viz Obr. 21), který byl nastaven na teplotu 180°C. Byly použity rámečky o rozměru 125x125 o tloušťce 2 mm. Lisování probíhalo po dobu 5 min, kdy během prvních 3 min byl lis postupně utažen. Chlazení probíhalo v hydraulickém lisu po dobu 5 min při tlaku 10 MPa.



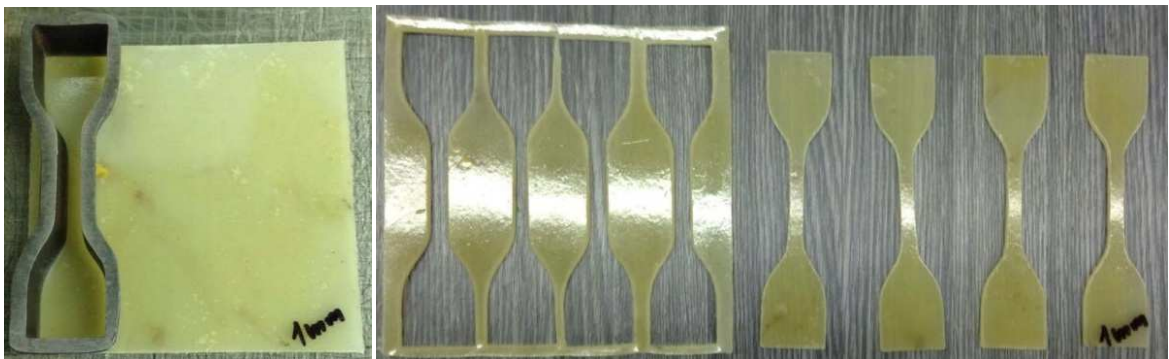
Obr. 21 Ruční a hydraulický lis.

6.4 Vysekávání jednotlivých lopatek

Pomocí vysekávacího stroje ZPS 06102 P1 (viz Obr. 22) byly vysekány jednotlivé zkušební tělesa. Na Obr. 23 a) můžete vidět, jak vypadal vzorek před vyseknutím a na Obr. 22 b) můžete vidět lopatky po vyseknutí.



Obr. 22 Hydraulický vysekávací stroj ZPS 06102.



Obr. 23 Vysekáný vorek 1 mm vlny s Litenem BB 29.

7 ZHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

7.1 Výsledky u zvolených analytických metod

7.1.1 Výsledky stanovení obsahu těkavých látek přírodního plniva

Tab. 5 Hodnoty obsahu těkavých látek v upravené ovčí vlně.

		Stanovení těkavých látek (%)	Průměr (%)	Směrodatná odchylka
vlna 1 mm	1.1	5,38	5,33	0,05
	1.2	5,28		
	1.3	5,33		
vlna 3 mm	1.1	5,20	5,42	0,19
	1.2	5,56		
	1.3	5,50		

Z Tab. 5 můžeme pozorovat naměřené a vypočítané hodnoty, jejich průměr a směrodatnou odchylku. Můžeme vidět, že upravená ovčí vlna o 1 mm a 3 mm obsahovala malé množství těkavých látek, které tvoří především voda.

7.1.2 Výsledky stanovení popela

Stanovení popela bylo provedeno u vstupního materiálu smíchaného v jednotlivých % přísadcích (viz Tab. 4), což byla upravená ovčí vlna s Litenem BB 29 nebo Bralenem RB 2-62. Po žihání byly jednotlivé žihací kelímky vloženy do muflové pece, která měla 650 °C na dobu 45 minut – 1 hodiny. V Tab. 6 můžeme pozorovat výsledné % stanovení popela.

Tab. 6 Hodnoty obsahu popela surové vlny, čistých polyolefinů a vzorků přepočítaného na sušinu.

	Stanovení popela (%)	Průměr (%)	Směrodatná odchylka
Surová vlna 1 mm	0,34	0,17	0,17
Surová vlna 3 mm	0		
Čistý Liten BB 29	0	0	0
Čistý Bralen 2-62	0	0	0
Směs 1 – směs 12	0	0	0

V Tab. 6 můžeme vidět výsledná naměřená data, z kterých lze pozorovat, že upravená ovčí vlna 1 mm i 3 mm neobsahovala téměř žádný popel, z toho vyplývá, že v průběhu čištění a úpravy vláken nedošlo k jejich znehodnocení. U ostatních vzorků bylo prokázáno pomocí této zkoušky, že čisté polymery a směsi neobsahovaly žádné minerální látky, nečistoty.

7.1.3 Výsledky stanovení obsahu dusíku

Tab. 7 Hodnoty obsahu dusíku surové vlny a vzorků.

	Stanovení dusíku (%)	Směrodatná odchylka
Upravená ovčí vlna	15,80	1,492
	13,69	

Z Tab. 7 můžeme pozorovat naměřené a vypočítané hodnoty obsahu dusíku upravené ovčí vlny o velikosti 1 mm a 3 mm. Upravená ovčí vlna obsahuje 15,80 % a 13,69 %. Víme, že surová ovčí vlna obsahuje 40 % dusíku a kyslíku, tedy naměřené hodnoty odpovídají průměrným hodnotám proteinu. Tímto stanovením lze zjistit obsah bílkovin v upravené ovčí vlně.

7.2 Výsledky u zvolených instrumentálních metod

7.2.1 DSC - Diferenční kompenzační (snímací) kalorimetrie

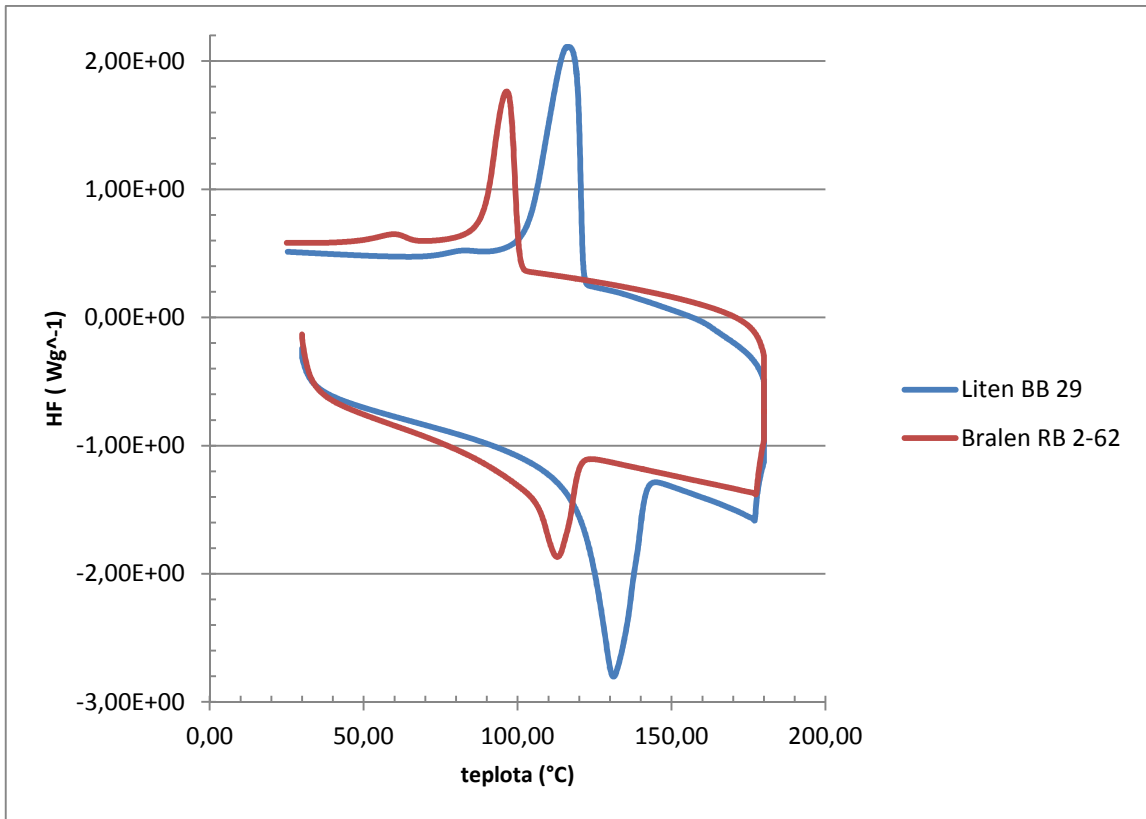
Vyhodnocení naměřených dat jednotlivých zkušebních vzorků.

V

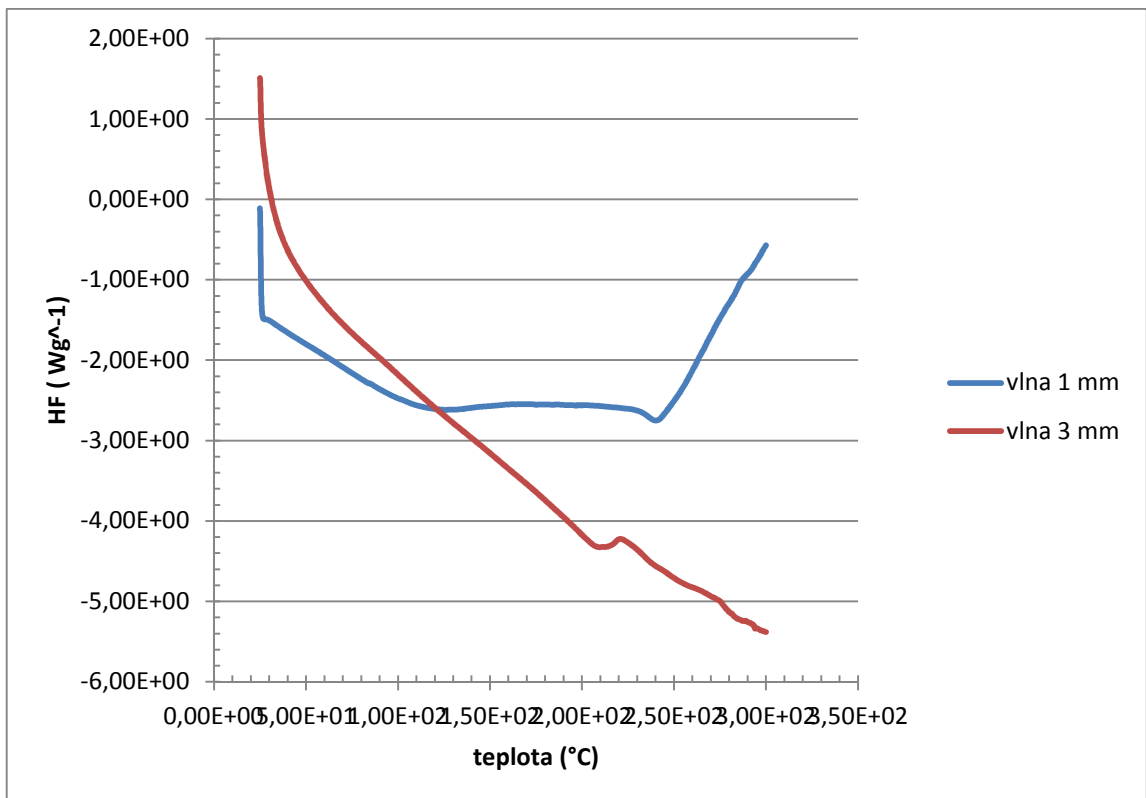
Tab. 8 a od **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** po Graf. 6 můžeme pozorovat jednotlivé tepelné vlastnosti všech zkušebních vzorků čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 a také směsi s přídavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny v obou polyetylenech.

Tab. 8 Naměřené hodnoty zkušebních těles.

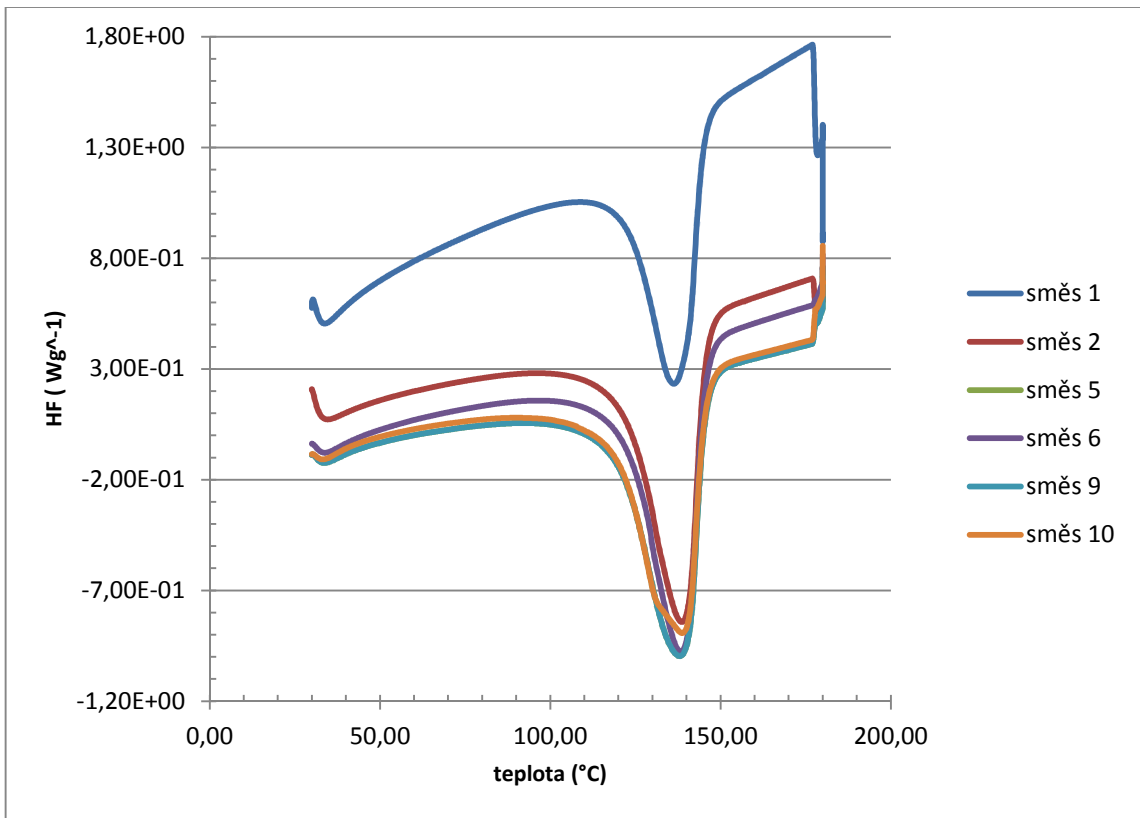
	Teplota tání T_m (°C)	Počátek tání T_m (°C)	Krystalinita X_c (%)	Teplota kryst. T_c (°C)	Počátek kryst. T_c (°C)	Krystalinita X_c (%)
Liten BB 29	121,13	117,43	49,03	120,16	130,27	47,54
Bralen RB 2-62	96,85	100,69	26,52	102,04	112,18	24,71
Směs 1	120,76	111,89	41,56	120,97	136,73	42,06
Směs 2	120,53	110,18	49,83	120,67	138,56	52,49
Směs 3	101,25	98,06	22,28	102,54	112,61	24,37
Směs 4	98,38	101,58	25,63	102,08	112,7	-29,52
Směs 5	121,03	110,46	50,32	118,11	137,88	54,12
Směs 6	120,59	110,17	50,27	121,89	138,21	54,36
Směs 7	101,12	97,44	23,25	100,62	114,03	26,10
Směs 8	102,6	101	23,46	98,17	111,68	27,57
Směs 9	121,15	110,39	50,76	122,21	140,98	51,83
Směs 10	121,55	110,13	48,44	118,25	138,58	50,59
Směs 11	101,23	95,67	24,73	99,42	116,02	25,65
Směs 12	101,21	96,53	25,65	100,5	114,05	26,59



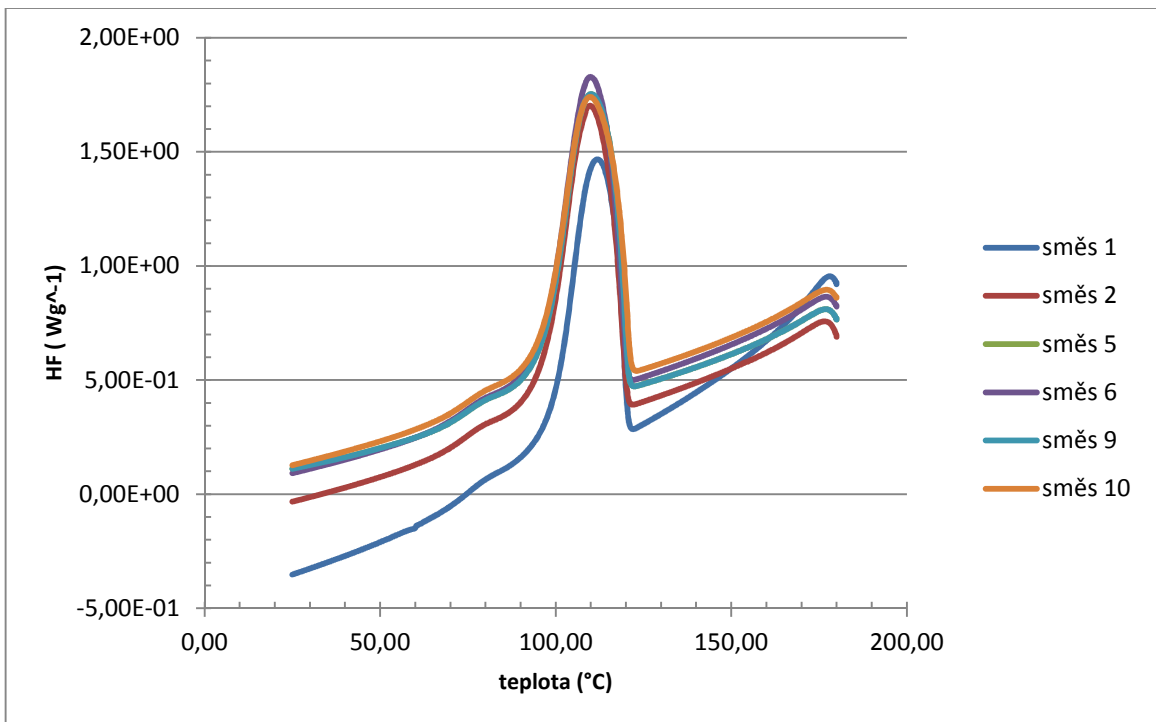
Graf. 1 DSC křivka liten vs bralen



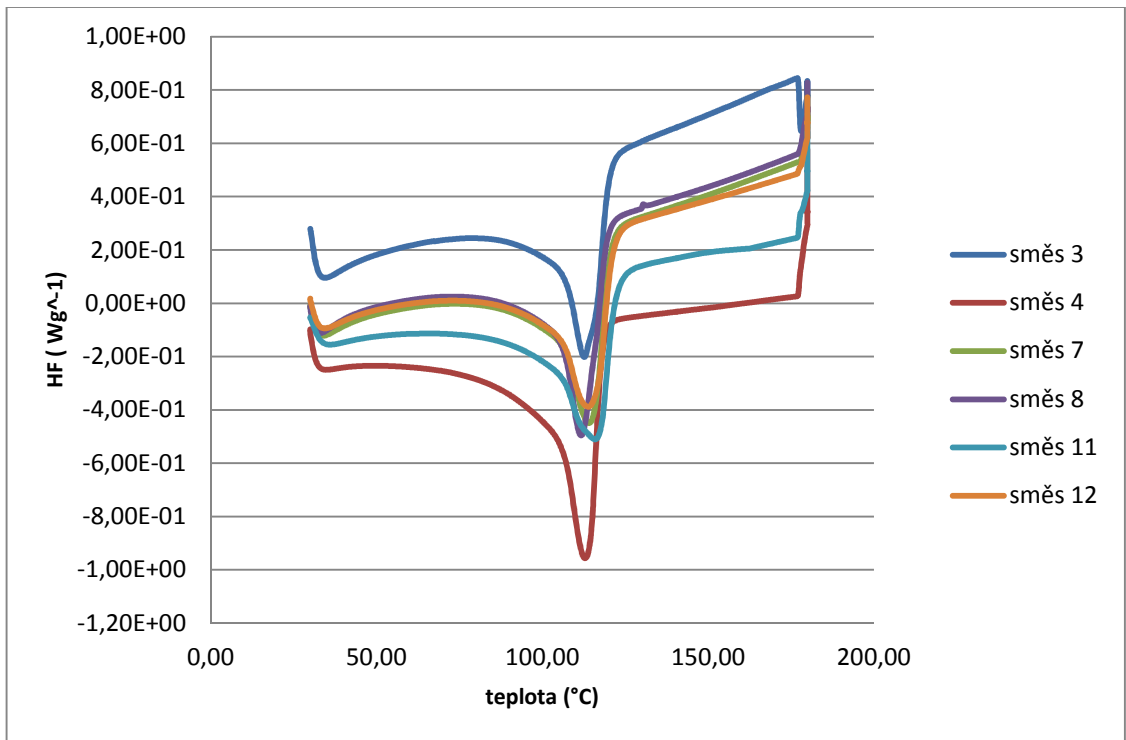
Graf. 2 DSC křivka 1 mm vs 3 mm.



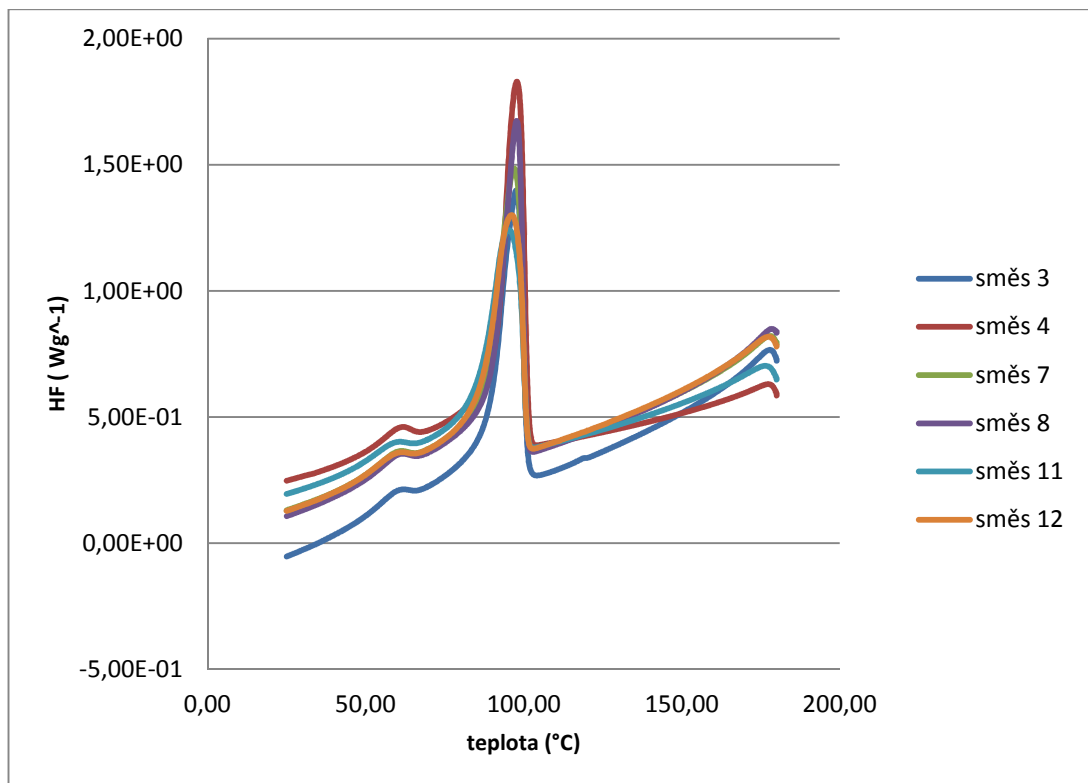
Graf. 3 DSC křivka tání u Litenu BB 29 s přísádky 5, 10 a 15 hmot. %.



Graf. 4 DSC křivka chlazení u Litenu BB 29 s přísádky 5, 10 a 15 hmot. %.



Graf. 5 DSC křivka tání u Bralenu RB 2-62 s přídatky 5, 10 a 15 hmot. %



Graf. 6 DSC křivka chlazení u Bralenu RB 2-62 s přídatkem 5, 10 a 15 hmot. %

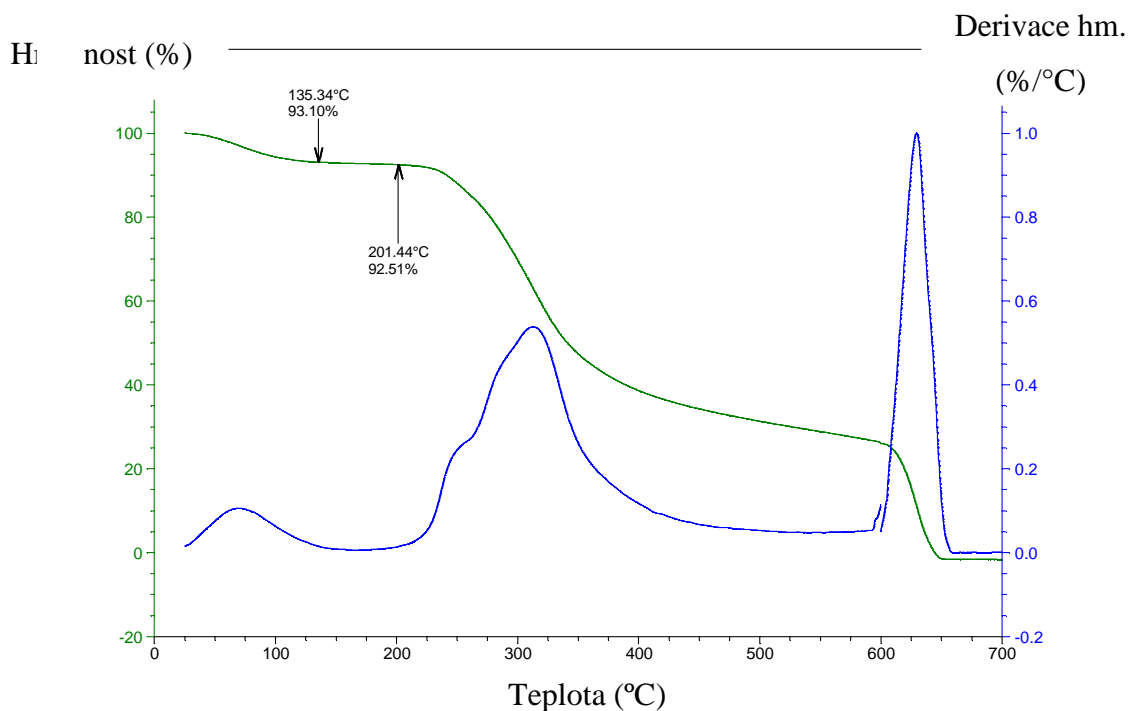
V této podkapitole jsme pomocí metody DSC – Diferenční kompenzační (snímací) kaloriemie naměřili vlastnosti jak čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62, tak i vlastnosti jednotlivých směsí s přídatkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny. Mezi naměřené vlastnosti patří T_m , T_c a krystalinita. Tato metoda nám podává velmi rychlé informace o materiálech pro jejich další zpracování.

Na Grafu 1 až 6 můžeme pozorovat jednotlivé výsledky měření, která jsou, kromě plniva, z druhého ohřevu a chlazení čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 až po jednotlivé směsi s přídatkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny.

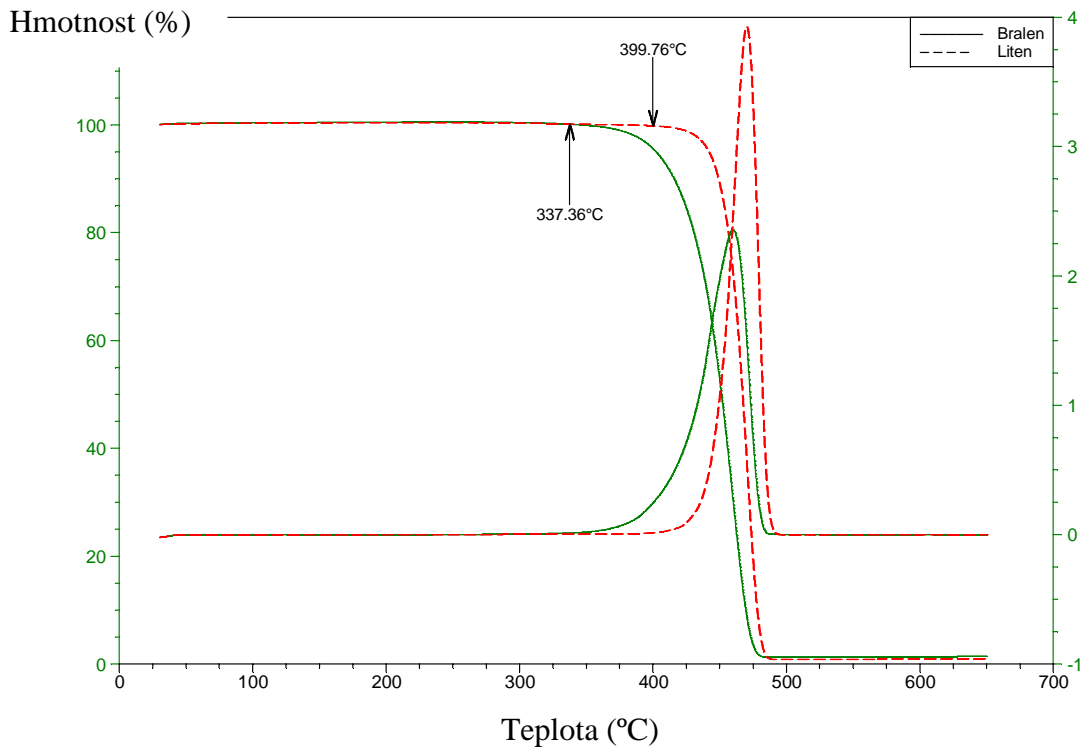
Z Tab. 8 můžeme vidět, že počátek tání, teplota tání a krystalinita z tání u směsí z Litenu BB 29 se větším přídatkem upravené ovčí vlny zvyšuje. U Bralenu RB 2-62 se hodnoty spíše trochu snížily. Na křivkách krystalizace a v Tab. 8 je také vidět, že teplota krystalizace se s přídatkem plniva příliš nemění, ale u směsí s Litemem můžeme vidět, že mají vyšší teplotu počátku krystalizace. U Bralenu RB 2-62 se hodnoty nijak zřetelně nezměnily, je viditelný pouze mírný nárůst u směsí s 1 mm plnivem. Krystalinita směsí z křivek chlazení 1 a 3 se nijak nezměnila na rozdíl od ostatních směsí, kdy jsou všechny hodnoty vyšší.

7.2.2 TGA - termogravimetrická analýza

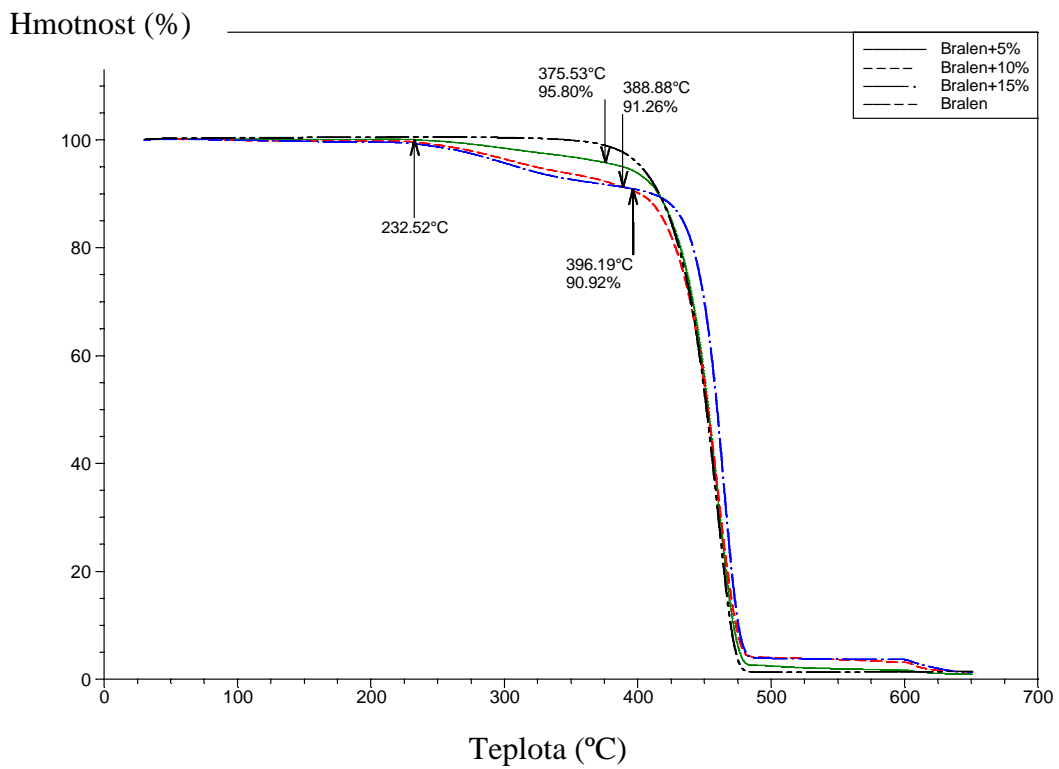
Vyhodnocení naměřených dat jednotlivých zkušebních vzorků.



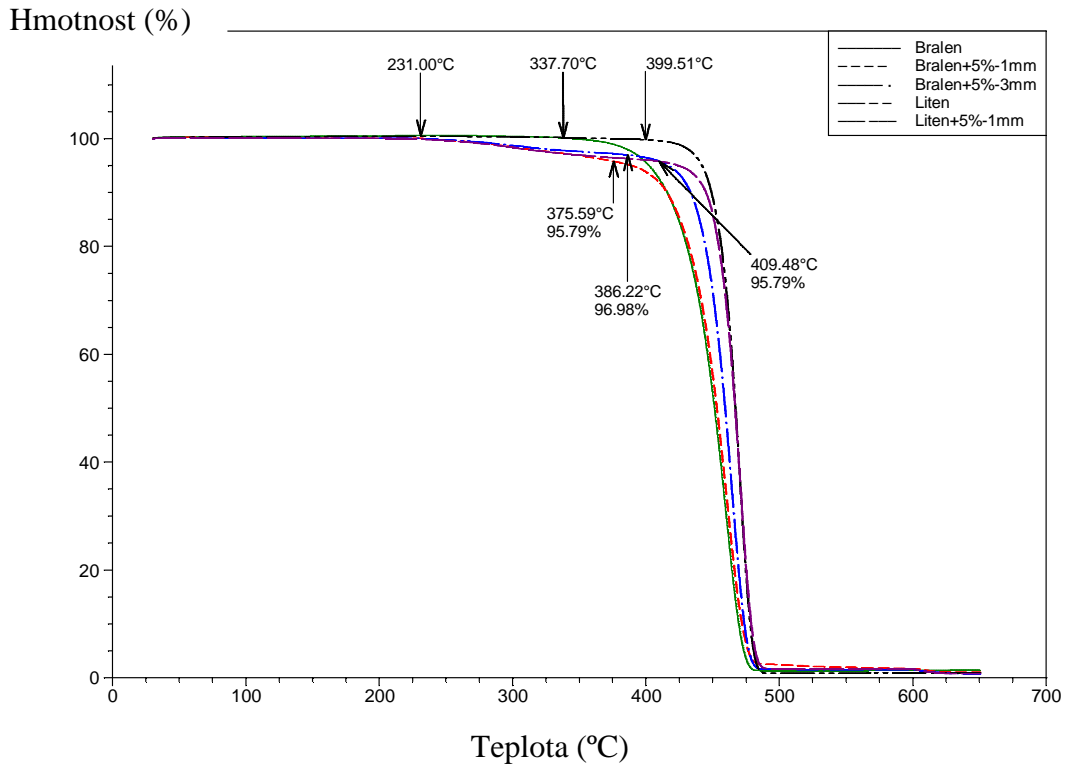
Obr. 24 TGA křivka vlny.



Obr. 25 TGA křivka Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62



Obr. 26 TGA křivka Bralenu RB 2-62, směsi 3, směsi 7 a směsí 11



Obr. 27 TGA křivka s Bralenem RB 2-62, směsí 3, směsí 4, Litenem BB 29 a směsí 1

V této části bylo prováděno měření TGA – termogravimetrická analýza, který nám zjišťuje degradaci materiálu čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 a vybraných směsí s přídavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny.

Z

Obr. 24 můžeme pozorovat, že do 135,34 °C dochází k odpařování vody z upravené čisté vlny. Od 201,44 °C dochází k pozvolné degradaci upravené ovčí vlny, kdy do 600 °C se degraduje za přítomnosti dusíku a od 600 °C za přítomnosti vzduchu.

Z Obr. 25 můžeme pozorovat, že Liten BB 29 začíná degradovat od 400 °C a Bralen RB 2-62 od 337 °C.

Z Obr. 26 můžeme pozorovat, rozdíl mezi Bralenem RB 2-62, který má počátek degradace při 337 °C a směsmi Bralenu s přídavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny. Všechny směsi ztrácí na hmotnosti od 232 °C, kdy dojde k degradaci vlny. U směsi 3 je poté viditelný nárůst teploty degradace matrice, která začíná při 375 °C. U zbylých směsí je tento nárůst ještě vyšší, s přídavkem 10 hmot. % upravené ovčí vlny při 389 °C a s přídavkem 15 hmot. % upravené ovčí vlny při 396 °C. Můžeme taky pozorovat, že u Bralenu RB 2-62

s přídavkem 5 hmot. % a 10 hmot. % upravené ovčí vlny byla veškerá ovčí vlna spálená. U Bralenu RB 2-62 s přídavkem 15 hmot. % upravené ovčí vlny můžeme pozorovat, že 10 hmot. % upravené ovčí vlny bylo spáleno, ale zbylo 5 hmot. % upravené ovčí vlny. Ze všech měření z Obr. 26 má tento materiál nejvyšší počáteční teplotu degradace.

Z Obr. 27 můžeme sledovat rozdíl mezi Bralen RB 2-62 (degradace při 337 °C), Bralen RB 2-62 s přídavkem 5 hmot. % upravené ovčí vlny 1 mm (375 °C) a Bralen RB 2-62 s přídavkem 5 hmot. % upravené ovčí vlny 3 mm (386 °C). Z výsledků vyplývá, že se změnou délky vlákna dojde k dalšímu nárůstu teplotní odolnosti.

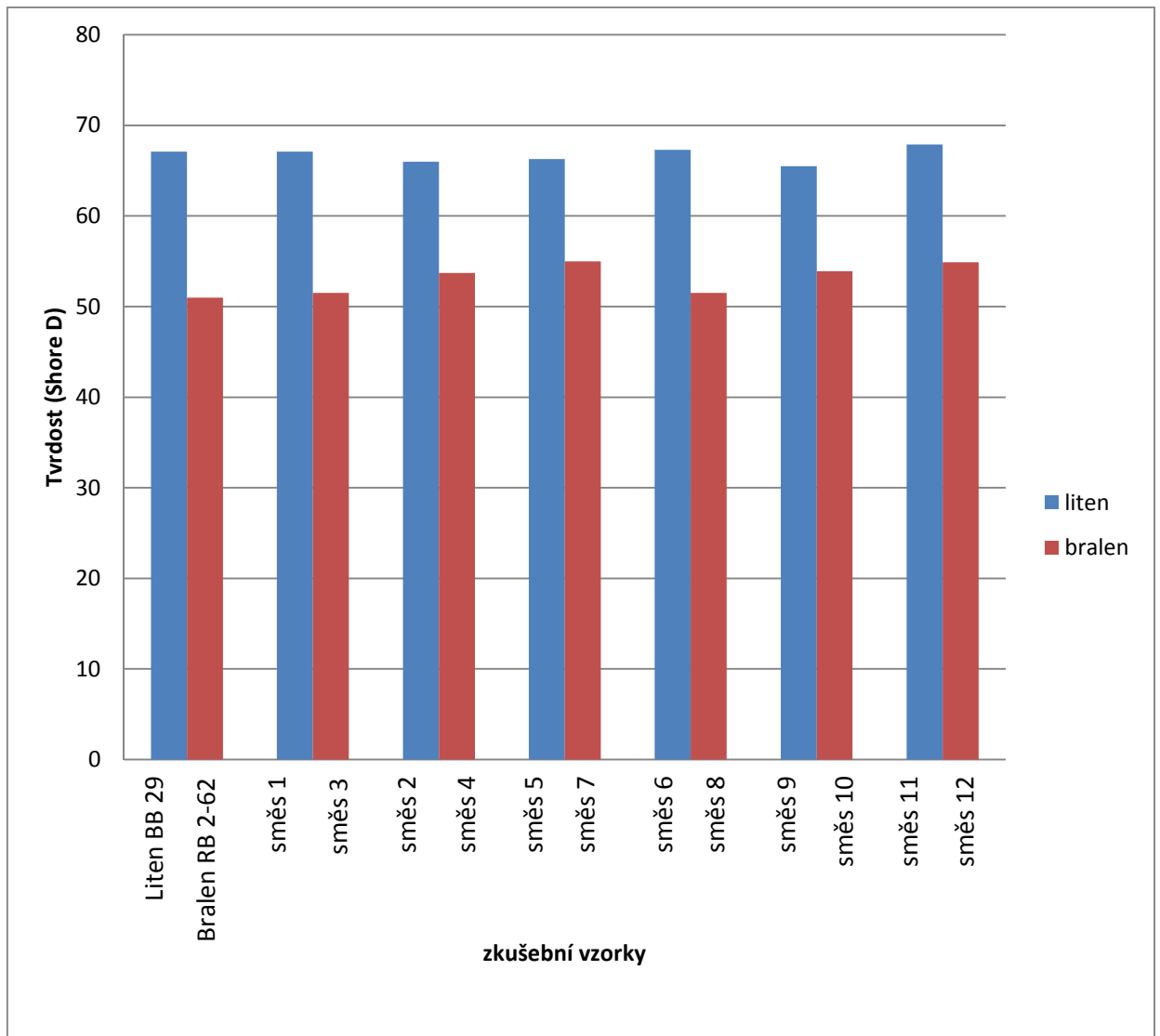
Dále se porovnává Liten BB 29, který má počátek degradace při 400 °C, Liten BB 29 s přídavkem 5 hmot. % upravené ovčí vlny 1 mm, kdy lze pozorovat opět nárůst teploty degradace na 409 °C.

Můžeme pozorovat, že od teploty 232 °C dochází k malému úbytku hmotnosti upravené ovčí vlny v polyetylenech, čímž dojde k oddálení degradace PE. Na Obr. 27 můžeme dále pozorovat, že Bralen RB 2-62 s přídavkem 5 hmot. % upravené ovčí vlny 1 mm má o ± 40 °C vyšší počátek degradace než čistý Bralen RB 2-62. Bralen RB 2-62 s přídavkem 5 hmot. % upravené ovčí vlny 3 mm má o ± 50 °C vyšší počáteční degradaci než čistý Bralen RB 2-62. Litenu BB 29 s přídavkem 5 hmot. % upravené ovčí vlny 1 mm má o ± 10 °C vyšší počátek než čistý Liten BB 29.

7.2.3 Zkouška tvrdosti

Tab. 9 Naměřené hodnoty tvrdosti pro Liten BB 29, Bralen RB 2-62 a jednotlivé směsi.

	Medián		Medián
Liten BB 29	67,1	Směs 6	67,3
Bralen RB 2-62	51	Směs 7	55
Směs 1	67,1	Směs 8	51,5
Směs 2	66	Směs 9	65,5
Směs 3	51,5	Směs 10	67,9
Směs 4	53,7	Směs 11	53,9
Směs 5	66,3	Směs 12	54,9



Graf. 7 Naměřené hodnoty tvrdosti pro Liten BB 29, Bralen RB 2-62 a jednotlivé směsi.

V této části jsme prováděli měření tvrdosti na přístroji Shore D, který nám vyhodnocuje tvrdost materiálu od čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 po jednotlivé směsi o přídatku 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny. V Tab. 9 jsou naměřené střední hodnoty, které byly pomocí přístroje Shore D získány.

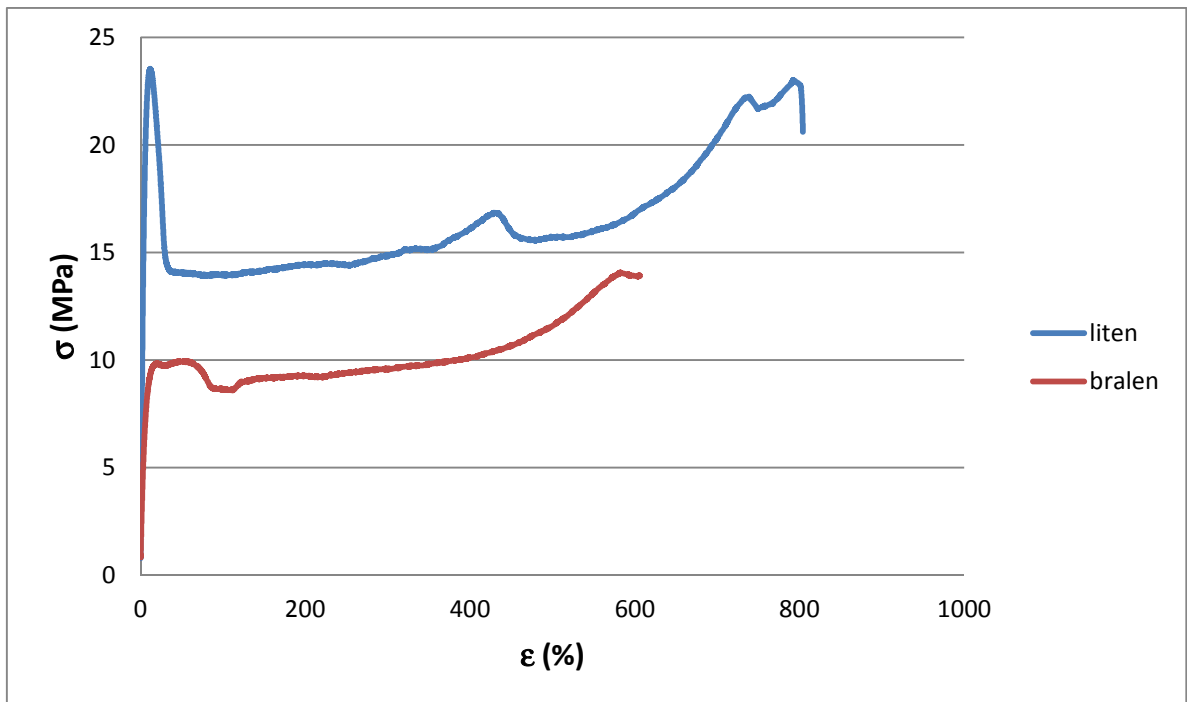
Z Tab. 9 můžeme pozorovat, že směs 10 má největší tvrdost ze všech směsí. Je složena z Litenu BB 29 a s přídatkem 15 % upravené ovčí vlny 3 mm. Nejmenší tvrdost měl čistý Bralen RB 2-62. U směsi 2, která byla složena z Litenu BB 29 s přídatkem 5 % upravené ovčí vlny 3 mm, kdy měla tato směs menší tvrdost oproti Litenu BB 29. Směs 5 a 9, které byly složeny z Litenu BB 29 a s přídatky 10 % a 15 % upravené ovčí vlny 1 mm, mají

nižší hodnotu tvrdosti oproti čistému Litenu BB 29. Přídavek vlněných vláken jako plniva do Bralenu a Litenu nemá výraznější vliv (pozitivní ani negativní) na tvrdost směsí.

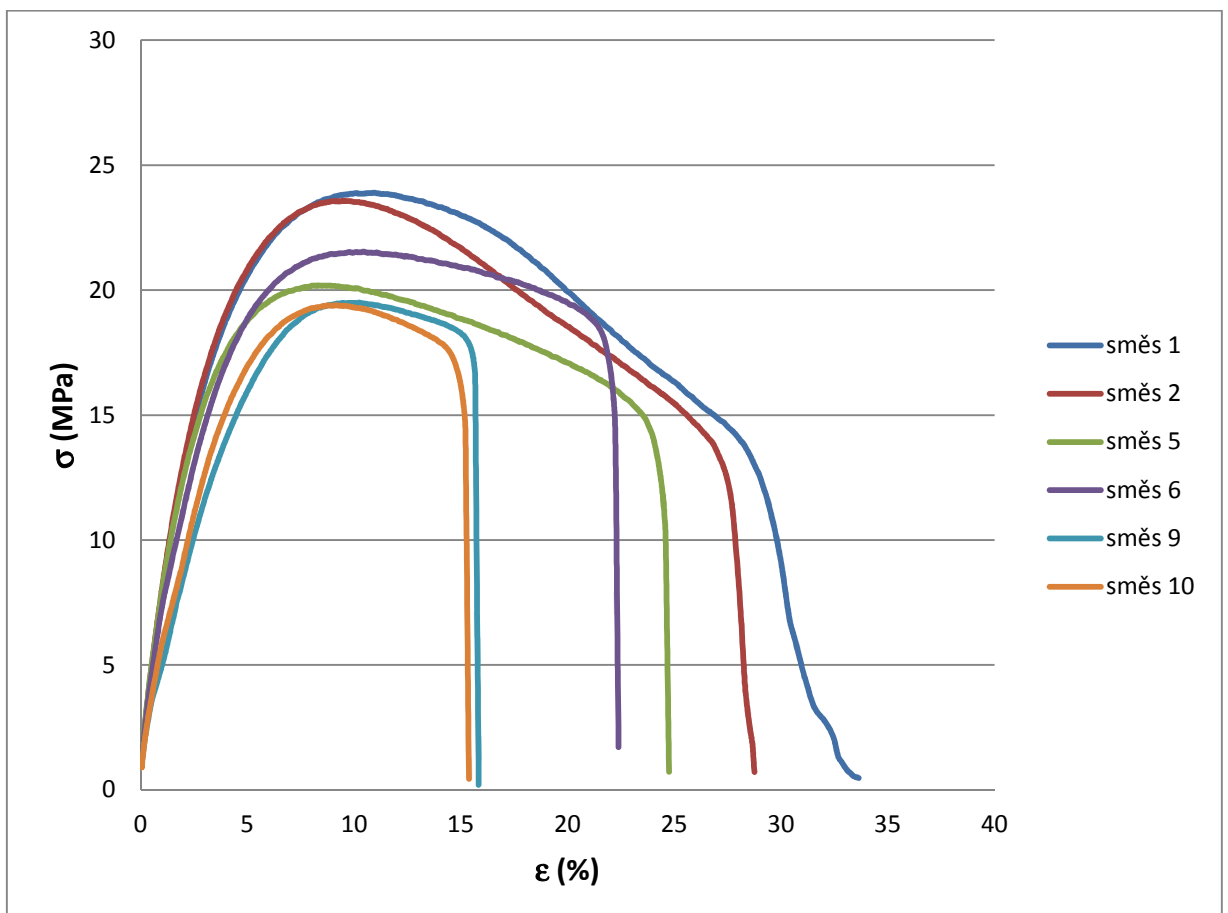
7.2.4 Tahová zkouška

Tab. 10 Naměřené hodnoty čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 a jednotlivých směsí.

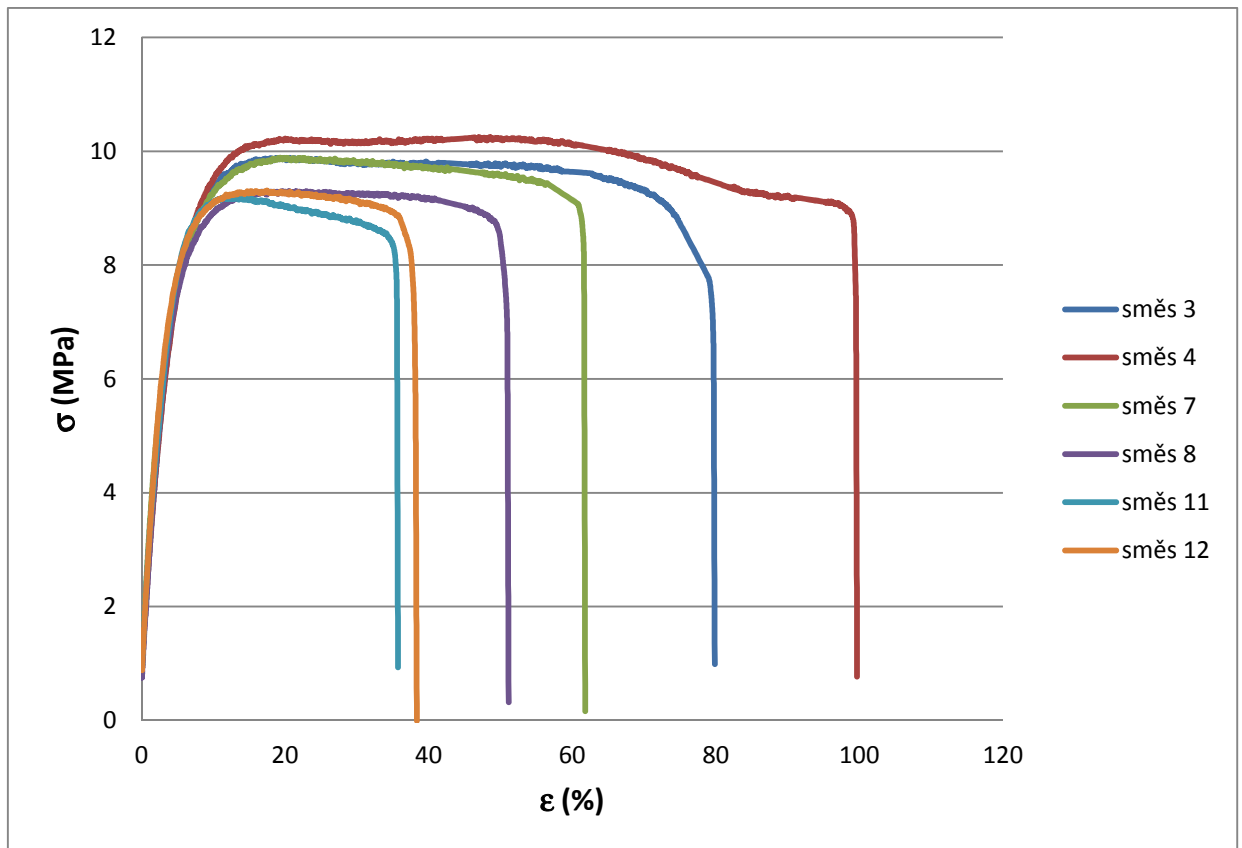
	Napětí při přetržení (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)	Max. napětí (MPa)	Prodloužení při max. napětí (%)	Youngův modul (MPa)
bralen	13,37	606,44	13,71	589,09	186,59
liten	21,92	817,74	24,47	180,33	737,16
směs 1	0,47	33,35	23,34	10,37	826,71
směs 2	0,86	30,85	23,65	10,48	844,57
směs 3	1,45	81,77	9,74	31,28	220,19
směs 4	2,41	98,34	9,86	43,67	222,17
směs 5	0,71	26,46	20,95	9,43	873,40
směs 6	1,19	22,96	21,27	9,94	804,32
směs 7	1,89	63,98	9,22	26,20	258,13
směs 8	2,40	57,23	9,45	22,31	258,35
směs 9	1,68	16,08	19,81	9,59	637,62
směs 10	1,34	14,35	20,95	8,90	845,99
směs 11	2,19	36,42	9,36	16,92	279,22
směs 12	2,06	37,82	9,17	15,52	259,89



Graf. 8 Tahová křivka Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62.



Graf. 9 Tahová křivka Litenu BB 29 s přidavkem 5, 10 a 15 hm. % upravené ovčí vlny.



Graf. 10 Tahová křivka Bralenu RB 2-62 s přidavkem 5, 10 a 15 hm. % upravené ovčí vlny.

V této podkapitole jsme měřili tahovou zkoušku, která byla prováděna na zkušebních vzorcích. Tahová zkouška je popsána v kapitole 5. Z tohoto měření vyhodnocujeme tažnosti jednotlivých zkušebních těles, jejich napětí a modul pružnosti.

V Tab. 10 můžeme vidět vlastnosti čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 a jednotlivých směsí s přidavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny při tahové zkoušce.

Z Tab. 10 jsme zjistili, že plnivo vykazuje ztužující účinky, modul pružnosti v tahu (Youngův modul pružnosti) výrazně narůstá s přidavkem plniva, kdy jsou všechny hodnoty u směsí vyšší než hodnoty u čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62. U všech směsí však došlo ke snížení maximálního napětí oproti čistým polymerům (viz. Graf 9 a 10). Na křivkách uvedených v Grafu 9 a 10 lze také pozorovat, že napětí při přetržení je oproti čistým polyethylenům výrazně nižší, což je zřejmě způsobeno postupným vytrháváním výztuže z matrice, proto není tato hodnota příliš relevantní. Dále můžeme z tabulky 10 vidět výrazné snížení hodnot prodloužení při přetržení, které bylo způsobeno zřejmě shluky nedostatečně rozdispergovaného plniva. Z grafů je poté patrné, že prodloužení klesá s množstvím

přidaného plniva a vliv má také délka vlněného vlákna. U přídatku 5 % upravené ovčí vlny je rozdíl mezi směsí s 1 mm a 3 mm vláknem výrazně větší než při přídatku 15 %.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce je zaměřena na plnění polyolefinů přírodními plnivými. V našem případě se jedná o polyolefiny typu polyethylen s výrobním názvem Liten BB 29 (LLDPE) a Bralen RB 2-62 (LDPE), které byly plněny přírodní upravenou ovčí vlnou o délce 1 mm a 3 mm. V teoretické části můžete nalézt informace o vlně, polyolefinech a jejich rozdělení a také informace o použití jiných přírodních materiálů k plnění polyolefinů.

V praktické části jsou popsány jednotlivé postupy používané k přípravě zkušebních vzorků. Vzorky byly vyrobeny z materiálu Liten BB 29 a Bralenu RB 2-62, které byly s přídavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny 1 mm a 3 mm. V první etapě byla surová ovčí vlna podrobena důkladnému omytí a očištění, poté následovalo odtučnění pomocí lipolitického enzymu, vysušení a pomletí. V další etapě byly připraveny zkušební tělesa z čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 a zkušební tělesa ze směsí s přídavkem 5, 10 a 15 hmot. % upravené ovčí vlny 1 mm a 3 mm. Tyto zkušební tělesa byla podrobena analytickému a instrumentálnímu testování. Hodnocení jednotlivých výsledků je porovnáváno s neplněným čistým materiálem Liten BB 29, Bralen RB 2-62 a upravenou ovčí vlnou. Výsledky z jednotlivého testování jsou uvedeny vždy v jednotlivých tabulkách, obrázcích či grafech.

Při analytických zkouškách bylo zjištěno, že obsah těkavých látek u upravené ovčí vlny 1 mm i 3 mm je skoro stejný. Vyskytuje se zde malé množství těkavých látek, které je tvořeno především vodou. U stanovení obsahu popela bylo zjištěno, že upravená ovčí vlna obsahovala jen velmi malé množství popela, u směsí a čistých polymerů nebyl popel ve vzorcích prokázán vůbec. U stanovení obsahu dusíku bylo zjištěno, že upravená ovčí vlna obsahuje průměrně 14,7 % dusíku.

Z výsledků DSC je patrné, že přídavek 5, 10 a 15 % upravené ovčí vlny má vliv na krystalinitu směsí, kdy u směsi 5, směsi 6 a směsi 9 je zvýšená a u ostatních se pohybuje v podobných hodnotách jako u čistého Litenu BB 29. U Bralenu RB 2-62 došlo k mírnému poklesu krystalinity u všech směsí. Teploty tání se poté výrazně nemění u směsí z Bralenu ani Litenu, lze pozorovat jen dřívější počátek krystalizace u směsí s Litenem. Z výsledků TGA bylo zjištěno, že přídavek 5, 10 a 15 % upravené ovčí 1 mm a 3 mm oddaluje počátek degradace matrice u jednotlivých směsí

Výsledky tahové zkoušky ukázaly, že přídavek 5, 10 a 15 % upravené ovčí vlny 1 mm a 3 mm zvyšuje Youngův modul pružnosti (modul pružnosti v tahu). Dále došlo u směsí ke

snížení prodloužení a také k mírnému poklesu maximálního napětí. Ze zkoušky tvrdosti Shore D bylo zjištěno, že se tvrdost směsí výrazně neliší od tvrdostí čistých PE.

Z výsledků praktické části lze odvodit, že přídavek 5, 10 a 15 % upravené ovčí vlny zlepšuje některé fyzikálně-mechanické vlastnosti (modul pružnosti, teplotní odolnost, počátek krystalizace), zatímco jiné vlastnosti výrazněji neovlivňuje. Proto lze konstatovat, že zvolený způsob plnění zlepšuje vlastnosti PE a tento druh plnění lze dále zkoumat v dalších studiích, jako budoucí plnivo do polyolefinů, které by mohlo mít široké spektrum použití.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] SHISHOO. *Textiles for Sportswear*. 2015-08-13.

https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpTS000021/viewerType:toc/root_slug:textiles-sportswear/url_slug:textiles-sportswear: Elsevier, 2015. ISBN 978-1-78242-229-7.

[2] BLACKBURN, R. *Sustainable textiles: life cycle and environmental impact*. New York: CRC Press, 2009. Woodhead publishing in textiles, no. 98. ISBN 1439801282.

[3] MOODY, Von a Howard L NEEDLES. *Tufted carpet: textile fibers, dyes, finishes, and processes*. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2004. ISBN 1884207995.

[4] KOZŁOWSKI, R. *Handbook of natural fibres*. Philadelphia, Pa.: Woodhead Pub., 2012. Woodhead publishing in textiles, no. 118-119. ISBN 085709551X.

[5] MOKREJŠ, Pavel a Ferdinand LANGMAIER. *Aplikace přírodních polymerů*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2008. ISBN 978-80-7318-674-6.

[6] EDITED BY W.S. SIMPSON AND G.H. CRAWSHAW. *Wool Science and technology*. Cambridge: Woodhead Pub, 2002. ISBN 9781855737648.

[7] MATHER, R a R WARDMAN. *The chemistry of textile fibres*. 2nd edition. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2015. ISBN 9781782620235.

[8] Teplo domova: Akademie vlny. *Teplodomova.cz* [online]. [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: <http://obchod.teplodomova.cz/Akademie-vlny/>

[9] EDITED BY A.R. BUNSELL. *Handbook of tensile properties of textile and technical fibres*. Cambridge, UK: Woodhead Publishing in association with the Textile Institute, 2009. ISBN 9781845693879.

[10] MLÁDEK, Milan. *Zkušební metody: (pro kožedělné obory)*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-7318-044-8.

[11] BLAŽEJ, Anton a Eva POKLUDOVÁ. *Polyméry v kožiarskom, obuvníckom a galantérnom priemysle*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1980. Edícia literatúry pre spotrebný priemysel (Alfa).

[12] ŠTĚPEK, Jiří, Antonín KUTA a Jiří ZELINGER. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů: celostátní vysokoškolská příručka pro vysoké školy chemickotechnologické, studijní obor 28-10-8 Technologie výroby a zpracování polymerů*. 1. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1989.

[13] MADBOULY, SAMY A, Zhang CHAOQUN, MICHAEL R. a KESSLER. *Bio-Based Plant Oil Polymers and Composites*. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-323-35833-0. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpBPOPC001/viewerType:toc/root_slug:bio-based-plant-oil-polymers/url_slug:bio-based-plant-oil-polymers

[14] D.W. Clegg, A.A. Collyer (Eds.), *Mechanical Properties of Reinforced Plastics*, Elsevier Applied Science Publishers Ltd, Barking, UK, 1986

[15] GEORGE, Michael, Michael CHAE a David C. BRESSLER. Composite materials with bast fibres: Structural, technical, and environmental properties. *Progress in Materials Science* [online]. 2016, **83**, 1-23 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.pmatsci.2016.04.002. ISSN 00796425. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S007964251630007X>

[16] ZWEIFEL, Hans a St AMOS. *Plastics additives handbook*. 5th ed. Cincinnati, OH: Hanser Gardner Publications, 2001. ISBN 156990295X.

[17] Marino Xanthos (Ed.), *Functional Fillers for Plastics*, second ed., Wiley-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 2010

[18] SCOTT, G. a D. M. WILES. Programmed-life plastics from polyolefins: a new look at sustainability. *Biomacromolecules*. 2001, **2001**, 615-622. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <http://search.proquest.com.proxy.k.utb.cz/toxline/docview/72278786/E8D620B1B2AC48D9PQ/1?accountid=15518>

[19] C. DeArmitt, C. Hartmann-Thompson (Ed.), *In Applications of Polyhedral Oligosilsesquioxanes (POSS)*, Advances in Silicon Chemistry Series, vol. 3, Springer (2011)

- [20] MĚŘÍNSKÁ, Dagmar. *Nanokompozity polymer/jíl: Polymer/clay nanocomposites : teze habilitační práce*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2011. ISBN 978-80-7454-023-3.
- [21] KUTZ, Myer. *Applied plastics engineering handbook: processing and materials*. 1st ed. Boston: Elsevier/William Andrew, 2011. ISBN 1437735142.
- [22] WHITE, James Lindsay a David D CHOI. *Polyolefins: processing, structure development and properties*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications, c2005. ISBN 1569903697.
- [23] BRYDSON, J. *Plastics materials*. 7th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 0750641320.
- [24] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [25] VASILE, Cornelia a Mihaela PASCU. *Practical guide to polyethylene*. Shrewsbury: RAPRA Technology, c2005. ISBN 9781859574935.
- [26] MLÁDEK, Milan. *Nauka o materiálech (pro kožedělnou výrobu)*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta technologická ve Zlíně, 2000. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-1688-2.
- [27] AZWA, Z.N., B.F. YOUSIF, A.C. MANALO a W. KARUNASENA. A review on the degradability of polymeric composites based on natural fibres. *Materials & Design* [online]. 2013, **47**, 424-442 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.matdes.2012.11.025. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306912007832>
- [28] DAI, D. a M. FAN. Wood fibres as reinforcements in natural fibre composites: structure, properties, processing and applications. *Natural Fibre Composites* [online]. Elsevier, 2014, s. 3 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1533/9780857099228.1.3. ISBN 9780857095244. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780857095244500013>
- [29] FAKIROV, Stoyko a D BHATTACHARYYA. *Handbook of engineering biopolymers: homopolymers, blends, and composites*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner, c2007. ISBN 9781569904053.

[30] ZIERDT, Patrick, Torsten THEUMER, Gaurav KULKARNI, Veronika DÄUMLICH, Jessica KLEHM, Ulrike HIRSCH a Andreas WEBER. Sustainable wood-plastic composites from bio-based polyamide 11 and chemically modified beech fibers. *Sustainable Materials and Technologies* [online]. 2015, **6**, 6-14 [cit. 2016-05-03]. DOI: 10.1016/j.susmat.2015.10.001. ISSN 22149937. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214993715000111>

[31] ALMAADEED, Mariam A., Zuzana NÓGELLOVÁ, Matej MIČUŠÍK, Igor NOVÁK a Igor KRUPA. Mechanical, sorption and adhesive properties of composites based on low density polyethylene filled with date palm wood powder. *Materials & Design* [online]. 2014, **53**, 29-37 [cit. 2016-05-03]. DOI: 10.1016/j.matdes.2013.05.093. ISSN 02613069. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306913005256>

[32] PANDEY, Ashok HÖFER, Reiner LARROCHE, Christian TAHERZADEH, Mohammad NAMPOOTHIRI a K. MADHAVAN. *Industrial Biorefineries and White Biotechnology*. Elsevier, 2015. ISBN 978-0-444-63453- 5.

[33] KUMBAR, Sangamesh G., Cato T. LAURENCIN a Meng DENG (eds.). *Natural and synthetic biomedical polymers*. 1st ed. Burlington, MA: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-12-396983-5.

[34] J. Huang, C. Wong Po Foo, D.L. Kaplan, Biosynthesis and applications of silk-like and collagen-like proteins, *J. Macromol. Sci. C Polym. Rev.* 47 (1) (2007) 29–62.

[35] G.H. Altman, F. Diaz, C. Jakuba, T. Calabro, R.L. Horan, J. Chen, D.L. Kaplan, et al., Silk-based biomaterials, *Biomaterials* 24 (3) (2003) 401–416

[36] X. Wang, H.J. Kim, P. Xu, A. Matsumoto, D.L. Kaplan, Biomaterial coatings by stepwise deposition of silk fibroin, *Langmuir* 21 (24) (2005) 11335–11341.

[37] M. Fini, A. Motta, P. Torricelli, G. Giavaresi, N. Nicoli Aldini, M. Tschon, C. Migliaresi, et al., The healing of confined critical size cancellous defects in the presence of silk fibroin hydrogel, *Biomaterials* 26 (17) (2005) 3527.

[38] SEDLARIK, Vladimír, Nabanita SAHA a Petr SAHA. Lactose-filled composites of metallocene linear low-density polyethylene and their degradation in the composting envi-

ronment. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2006, **91**(9), 2039-2045 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.polyimdegradstab.2006.02.002. ISSN 01413910. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006000504>

[39] KIM, Hee-Soo, Byoung-Ho LEE, Seung-Woo CHOI, Sumin KIM a Hyun-Joong KIM. The effect of types of maleic anhydride-grafted polypropylene (MAPP) on the interfacial adhesion properties of bio-flour-filled polypropylene composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2007, **38**(6), 1473-1482 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2007.01.004. ISSN 1359835x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X07000164>

[40] MLÁDEK, Milan. *Kontrolní a zkušební metody I*. 1. vyd. Praha: Československá redakce VN MON, 1988.

[41] KURTZ a M. STEVEN. *Biomaterials Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement and Medical Devices (3rd Edition)*. Dostupné z: https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpIBWB0001/viewerType:toc/root_slug:industrial-biorefineries/ur. Elsevier. ISBN 978-0-323-35401-1.

[42] PÁSZTOR, J., K. ŠEC a M. BRADLEY, 2010. Využití kombinace infračervené spektroskopie (FT-IR) a termogravimetrie (TGA) pro analýzu polymerů: Analýza polymerů. CHEMAGAZÍN [online]. XX(1) [cit. 2016-04-24]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/chxx_1_cl4.pdf.

[43] GALLAGHER, Patrick K, Michael E BROWN a Richard B KEMP. *Handbook of thermal analysis and calorimetry*. New York: Elsevier, 2003. ISBN 0444820884.

[44] EHRENSTEIN, Gottfried W, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications [distributor], c2004. ISBN 3446226737.

[45] ŠULCOVÁ, Petra a Ludvík BENEŠ. *Experimentální metody v anorganické technologii*. Vyd. 2. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2008. ISBN 978-80-7395-058-3.

[46] Norma ČSN ISO 7619 – stanovení tvrdosti

[47] Norma EN ISO 527-1 – tahová zkouška

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Denier	Představuje 1 g hmotnosti na na 9 kilometrů délky vlákna
PE	Polyethylen
PP	Polypropylen
PB-1	Poly – 1 – buten
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
LLDPE	Lineární polyethylen s nízkou hustotou
MDPE	Polyethylen se střední hustotou
PEX	Síťovaný polyethylen
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
T_c	Teplota krystalizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Struktury vlněných vláken [8].	13
Obr. 2	C-C dvojná vazba [22].	21
Obr. 3	Polyolefiny [22].	22
Obr. 4	Struktura makromolekul různých typů PE: 1- HDPE, 2-LLDPE, 3-LDPE (a- trubkový reaktor, b-autokláv) [22].	24
Obr. 5	Autokláv a trubkový reaktor [22].	24
Obr. 6	Různé metody pro síťování PE [22].	26
Obr. 7	Struktura PB-1 [22].	27
Obr. 8	Závislost hustoty na tuhosti (modul pružnosti) z PE [26].	29
Obr. 9	Závislost teploty na tuhosti PE s různými hustotami: A 0,895g/cm ³ , B 0,918g/cm ³ , C 0,935g/cm ³ , D 0,950g/cm ³ , E 0,968g/cm ³ [26].	30
Obr. 10	Idealizace deformační křivky pro typické krystalické polyolefiny [26].	30
Obr. 11	Titrovaný vzorek upravené ovčí vlny.	40
Obr. 12	Schéma DSC [44].	41
Obr. 13	Schéma DSC křivky polymeru [43].	41
Obr. 14	Schéma záznamu z TGA [45].	42
Obr. 15	Tvrdoměr Shore D.	43
Obr. 16	Nožový mlýn.	45
Obr. 17	a) síto s velikostí ok 1 mm a b) síto s velikostí ok 3 mm.	46
Obr. 18	Odtučněná a pomletá vlna a) velikost vlny 1 mm a b) velikost vlny 3 mm.	46
Obr. 19	Hnětič a detail komůrky.	47
Obr. 20	a) navážené suroviny a b) smíchaná směs z hnětiče.	47
Obr. 21	Ruční a hydraulický lis.	48
Obr. 22	Hydraulický vysekávací stroj ZPS 06102.	49
Obr. 23	Vysekávaný vorek 1 mm vlny s Litenem BB 29.	49
Obr. 24	TGA křivka vlny.	56
Obr. 25	TGA křivka Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62.	57
Obr. 26	TGA křivka Bralenu RB 2-62, směsi 3, směsi 7 a směsí 11	57
Obr. 27	TGA křivka s Bralenem RB 2-62, směsi 3, směsi 4, Litenem BB 29 a směsí 1	58

SEZNAM GRAFŮ

Graf. 1 DSC křivka litem vs bralen	53
Graf. 2 DSC křivka 1 mm vs 3 mm.	53
Graf. 3 DSC křivka tání u Litenu BB 29 s přísady 5, 10 a 15 hmot. %	54
Graf. 4 DSC křivka chlazení u Litenu BB 29 s přísady 5, 10 a 15 hmot. %	54
Graf. 5 DSC křivka tání u Bralenu RB 2-62 s přísady 5, 10 a 15 hmot. %	55
Graf. 6 DSC křivka chlazení u Bralenu RB 2-62 s přísadou 5, 10 a 15 hmot. %	55
Graf. 7 Naměřené hodnoty tvrdosti pro Litem BB 29, Bralen RB 2-62 a jednotlivé směsi	60
Graf. 8 Tahová křivka Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62.	62
Graf. 9 Tahová křivka Litenu BB 29 s přísadou 5, 10 a 15 hm. % upravené ovčí vlny	62
Graf. 14 Tahová křivka Bralen RB 2-62 s přísadou 5, 10 a 15 hm. % upravené ovčí vlny	63

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Složení aminokyselin ve vlně ovce Merino [9].....	14
Tab. 2 Fyzikální vlastnosti vláken	15
Tab. 3 Vlastnosti LDPE, LLDPE a HDPE [26].....	29
Tab. 4 Hmotnostní podíly jednotlivých materiálů.....	48
Tab. 5 Hodnoty obsahu těkavých látek v upravené ovčí vlně.....	50
Tab. 6 Hodnoty obsahu popela surové vlny, čistých polyolefinů a vzorků přepočítaného na sušinu.....	51
Tab. 7 Hodnoty obsahu dusíku surové vlny a vzorků.....	51
Tab. 8 Naměřené hodnoty zkušebních těles.....	52
Tab. 9 Naměřené hodnoty tvrdosti pro Liten BB 29, Bralen RB 2-62 a jednotlivé směsi.....	59
Tab. 10 Naměřené hodnoty čistého Litenu BB 29 a Bralenu RB 2-62 a jednotlivých směsí.....	61