



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA A OPTIMALIZACE BIOKOMPOZITNÍHO MATERIÁLU PRO ZPRACOVÁNÍ PULTRUZÍ

PREPARATION AND OPTIMIZATION OF BIOCOMPOSITE MATERIAL FOR PULTRUSION PROCESSING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jan Sousedík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Přemysl Menčík, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1822/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Bc. Jan Sousedík**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Ing. Přemysl Menčík, Ph.D.**

Název diplomové práce:

Příprava a optimalizace biokompozitního materiálu pro zpracování pultruzí

Zadání diplomové práce:

- 1) Literární rešerše na téma polyesterových pryskyřic z přírodních vstupních surovin.
- 2) Syntéza polymeru na bázi isosorbidu.
- 3) Charakterizace kinetiky tepelně iniciovaného vytvrzování připraveného systému a jeho porovnání s komerční polyesterovou pryskyřicí.
- 4) Optimalizace parametru procesu výroby kompozitního materiálu metodou pultruze.
- 5) Charakterizace nasákavosti, mezifázová adheze, mechanických a termických vlastností připraveného kompozitu.

Termín odevzdání diplomové práce: 8.5.2023:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Jan Sousedík
student

Ing. Přemysl Menčík, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato diplomová práce byla zaměřena na syntézu a následné použití polyesterové pryskyřice z přírodních zdrojů jako matrice pro biokompozit s výztuží v podobě lněných vláken. Syntetizovaná biopryskyřice byla charakterizována metodou hmotností spektrometrie (MS) a infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR). Zvolenou metodou pro přípravu kompozitního materiálu byla pultruze. V rámci diplomové práce byla provedena optimalizace jednotlivých složek kompozitu. Byly připraveny dva typy kompozitního materiálu. Kompozit s vlákny povrchově modifikovanými acetylací a referenční kompozit s neupravenými vlákny. Výsledné kompozity byly podrobeny zkouškám mechanických vlastností, a to tříbodové ohybové zkoušce, tahové zkoušce, ohybu na krátkou vzdálenost (SBS), zkoušce rázové houževnatosti a dynamické mechanické analýze (DMA). Termické vlastnosti byly zkoumány pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC), stanovení teploty průhybu při zatížení (HDT) a termogravimetrické analýzy (TGA). Dále byla provedena kontrola adheze výztuže pomocí elektronové skenovací mikroskopie (SEM) a stanovení nasákavosti kompozitů. Na základě výsledků analýz byl prokázán pozitivní vliv povrchové úpravy vláken acetylací na mechanické vlastnosti kompozitů.

ABSTRACT

This thesis focused on the synthesis and subsequent use of polyester resin from renewable natural resources as a matrix for a biocomposite with flax fibre reinforcement. The synthesized bio-based resin was characterized by mass spectrometry (MS) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). The pultrusion was method chosen for the preparation of the composite materials. The optimisation of the individual components of the composite was carried out as part of the thesis. Two types of composite material were prepared, a composite with fibres surface modified by acetylation and a reference composite with unmodified fibres. The resulting composites were subjected to mechanical properties tests, namely three-point flexural test, tensile test, short beam shear test (SBS), Charpy impact test and dynamic mechanical analysis (DMA). The thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), heat distortion temperature test (HDT) and thermogravimetric analysis (TGA). In addition, the reinforcement adhesion was monitored by scanning electron microscopy (SEM). Determination of the water absorption of the composites was also carried out. Based on the results of the analyses, a positive effect of the surface treatment of fibres by acetylation on the mechanical properties of the composites was demonstrated.

KLÍČOVÁ SLOVA

Kompozitní materiál, pultruze, lněná vlákna, biopolyesterová pryskyřice

KEYWORDS

Composite material, pultrusion, flax fibres, biobased unsaturated polyester resin

SOUSEDÍK, Jan. Příprava a optimalizace biokompozitního materiálu pro zpracování pultruzí [online]. Brno, 2023 [cit. 2023-04-30]. Dostupné z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/148576>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Přemysl Menčík.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych chtěl poděkovat vedoucímu diplomové práce Ing. Přemyslu Menčíkovi, Ph.D. a konzultantovi Ing. Vojtěchu Jaškovi za odborné vedení, cenné rady a připomínky při zpracování diplomové práce a celkově za rady do života.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	POLYMERNÍ BIOKOMPOZITNÍ MATERIÁLY	9
2.2	PŘÍRODNÍ VLÁKNA	9
2.2.1	Struktura a složení rostlinných vláken	10
2.2.1.1	Celulóza.....	11
2.2.1.2	Hemicelulóza.....	11
2.2.1.3	Lignin	12
2.2.2	Fyzikální a mechanické vlastnosti rostlinných vláken.....	12
2.2.2.1	Geometrická charakterizace	12
2.2.2.2	Hustota	13
2.2.2.3	Mikrofibrilární úhel (MFA)	13
2.2.2.4	Obsah celulózy a její index krystalinity	14
2.2.2.5	Nasákavost	14
2.2.3	Proces získávání rostlinných vláken	15
2.2.3.1	Zvláknění vodou.....	15
2.2.3.2	Rosnění.....	15
2.2.3.3	Řízené enzymatické zvláknění	16
2.2.3.4	Zvláknění tepelným zpracováním	16
2.2.4	Chemické metody úprav rostlinných vláken.....	16
2.2.4.1	Alkalická úprava	16
2.2.4.2	Silanizace	17
2.2.4.3	Benzoylace	17
2.2.4.4	Acetylce.....	18
2.3	POLYESTEROVÉ TERMOSETY Z PŘÍRODNÍCH SUROVIN	18
2.3.1	Termosety na bázi isosorbidu	19
2.3.2	Termosety na bázi kyseliny itakonové.....	20
2.3.3	Termosety na bázi polylaktidu.....	21
2.3.4	Termosety na bázi furanu.....	22
2.3.5	Termosety na bázi polyhydroxyalkanoátů	23
2.3.6	Termosety na bázi rostlinných olejů	23
2.3.6.1	Nemodifikované rostlinné oleje jako nenasycené polyestery	24
2.3.6.2	Modifikované rostlinné oleje jako nenasycené polyestery	25
2.4	REAKTIVNÍ BIOROZPOUŠTĚDLA PRO PŘÍPRAVU POLYESTEROVÝCH TERMOSETŮ.....	26
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	28
3.1	VOLBA PRYSKYŘICE JAKO ZÁKLAD MATRICE BIOKOMPOZITU	28
3.2	SYNTÉZA PRYSKYŘICE	29
3.3	CHARAKTERIZACE PRYSKYŘICE	30
3.3.1	Hmotnostní spektrometrie (MS)	30
3.3.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	31
3.3.3	Kinetika vytvrzování metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	31

3.3.4	Viskozimetrie	31
3.3.5	Měření kontaktního úhlu	31
3.4	PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH TĚLES METODOU RUČNÍHO KLADENÍ.....	31
3.5	OPTIMALIZACE VÝZTUŽE A PLNIVA	32
3.5.1	Lněná vlákna	32
3.5.2	Úprava vláken acetylací	32
3.5.3	Úprava vláken mercerizací.....	33
3.5.4	Úprava mercerizací s následnou acetylací vláken.....	33
3.5.5	Charakterizace povrchové úpravy vláken	33
3.5.5.1	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	33
3.5.5.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	33
3.5.5.3	Sledování vlivu povrchové úpravy vláken na odezvu tahového namáhání	33
3.5.6	Stanovení obsahu vlhkosti a tepelné odolnosti vláken.....	34
3.5.7	Volba částicového plniva	34
3.6	KOMPOZITNÍ MATERIÁL	35
3.6.1	Použitá matrice.....	35
3.6.2	Použitá výztuž a plnivo	36
3.6.3	Výroba kompozitu metodou pultruze	36
3.6.4	Mechanické a termické vlastnosti	37
3.6.4.1	Tříbodová ohybová zkouška	37
3.6.4.2	Ohyb na krátkou vzdálenost (SBS).....	38
3.6.4.3	Zkouška rázové houževnatosti	38
3.6.4.4	Tahová zkouška výpočet teoretického Youngova modulu pružnosti	39
3.6.4.5	Stanovení teploty průhybu při zatížení (HDT).....	39
3.6.4.6	Dynamická mechanická analýza (DMA)	40
3.6.4.7	Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	40
3.6.4.8	Termogravimetrická analýza (TGA) a stanovení indexu tepelné odolnosti	40
3.6.4.9	Stanovení nasákavosti	40
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	41
4.1	CHARAKTERIZACE PRYSKYŘICE	41
4.1.1	Hmotnostní spektrometrie (MS)	41
4.1.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	41
4.1.3	Kinetika vytvrzování.....	42
4.1.4	Viskozimetrie	44
4.1.5	Měření kontaktního úhlu	44
4.2	OPTIMALIZAČNÍ PROCES MATRICE.....	45
4.2.1	Vliv částicového plniva na maximální ohybové napětí kompozitu	45
4.3	OPTIMALIZAČNÍ PROCES LNĚNÝCH VLÁKEN	46
4.3.1	Stupeň acetylce.....	46
4.3.2	Charakterizace povrchové úpravy vláken	47
4.3.2.1	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	47
4.3.2.2	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)	48
4.3.3	Vliv povrchové úpravy vláken na maximální ohybové napětí kompozitu	50
4.3.4	Vliv povrchové úpravy na odezvu tahového namáhání svazků vláken	51
4.3.5	Stanovení vlhkosti a tepelné odolnosti vláken	52

4.4	MECHANICKÉ A TERMICKÉ VLASTNOSTI PULTRUDOVANÉHO KOMPOZITNÍHO MATERIÁLU	52
4.4.1	Tříbodová ohybová zkouška	52
4.4.2	Ohyb na krátkou vzdálenost (SBS).....	53
4.4.3	Zkouška rázové houževnatosti	53
4.4.4	Tahová zkouška a výpočet teoretického Youngova modulu pružnosti.....	53
4.4.5	Stanovení teploty průhybu při zatížení (HDT).....	54
4.4.6	Stanovení Tg pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	54
4.4.7	Dynamická mechanická analýza (DMA)	55
4.4.8	Termogravimetrická analýza (TGA) a stanovení indexu tepelné odolnosti	56
4.4.9	Stanovení nasákavosti	57
4.5	KONTROLA MEZIFÁZOVÉHO ROZHŘANÍ SKENOVACÍ ELEKTRONOVOU MIKROSKOPÍÍ (SEM) ...	58
5	ZÁVĚR	59
6	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	60
7	SEZNAM ZKRATEK.....	65

1 ÚVOD

Vzhledem ke stále zvyšující se informovanosti o zhoršujícím se stavu životního prostředí a ztenčujícím se zásobám ropy, je v oblasti materiálových věd kladen větší důraz a poptávka po vývoji udržitelných, recyklovatelných a biodegradabilních materiálech. Jedním typem takových materiálů jsou právě polymerní biokompozity. Díky nízkonákladové výrobě, snadné tepelné recyklaci a příznivým termickým a mechanickým vlastnostem se z biokompozitů stává čím dál více využívaný materiál.

Již od 70. let minulého století se provádí obrovské množství výzkumů v oblasti bioplastů a biokompozitů, což jen dokládá jejich význam. Výzkum a vývoj je však pouze část životního cyklu materiálu či výrobku. Skutečné inženýrství začíná ve chvíli, kdy je vyvíjený materiál aplikován na konkrétní aplikaci. Výsledkem tohoto procesu je uvedení nového materiálu na trh nebo nahrazení původního materiálu. Biokompozity jsou v dnešní době již velice často využívaným typem materiálu v automobilovém, stavebním a spotřebním průmyslu nebo také pro medicínské aplikace.

Kompozitní materiály jsou i přes všechny svoje výhody charakteristické omezenou recyklovatelností, což je v současné době stále větší problém. Zejména kompozity na bázi termosetů v kombinaci se skleněnými vlákny. Volbou biokompozitů s přírodními vlákny lze dosáhnout kompromisu mezi mechanickými (případně termickými) vlastnostmi materiálu a možností bezodpadové likvidace termickým rozkladem kompozitu.

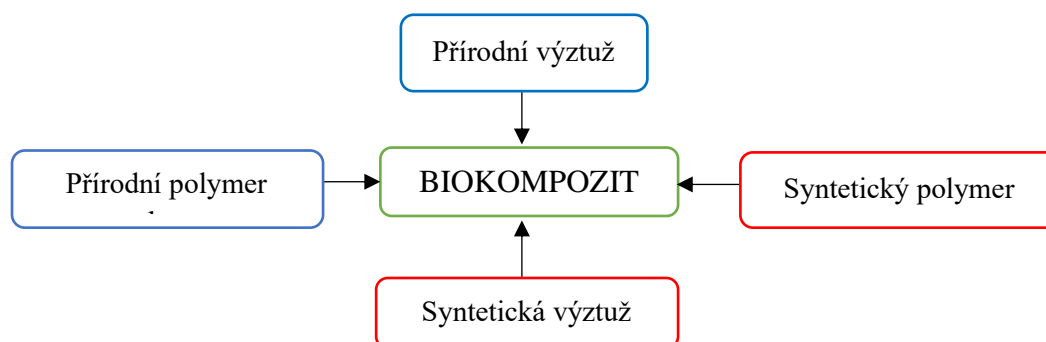
Cílem diplomové práce je syntéza vlastní polyesterové biopryskyřice pro použití jako matrice pultrudovaného biokompozitu s použitím lněných vláken jako výztuže. Dále je cílem optimalizace jednotlivých složek kompozitu s cílem dosáhnout co nejlepších mechanických a termických vlastností. Motivací pro vypracování této práce bylo zhotovení funkčního a perspektivního materiálu, jež by se vlastnostmi přiblížil či vyrovnal komerčně vyráběným kompozitům.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní biokompozitní materiály

Snižování závislosti na monomerech a síťovadlech na bázi ropy je pro plastikářský průmysl stále důležitějším cílem. Tento trend umožňuje stále rostoucí rozmanitost a dostupnost alternativních výrobků z materiálů získaných z obnovitelných zdrojů, z nichž některé jsou slučitelné s výrobou udržitelnějších pryskyřic pro vysoce výkonné aplikace. Kromě termosetů je výzkum zaměřen i na termoplasty. Jednou z hlavních výhod použití termoplastů v biokompozitech je jejich schopnost formování a opětovného tvarování. To umožňuje vytvářet složité tvary a konstrukce, kterých by bylo obtížné nebo nemožné dosáhnout s jinými materiály [1].

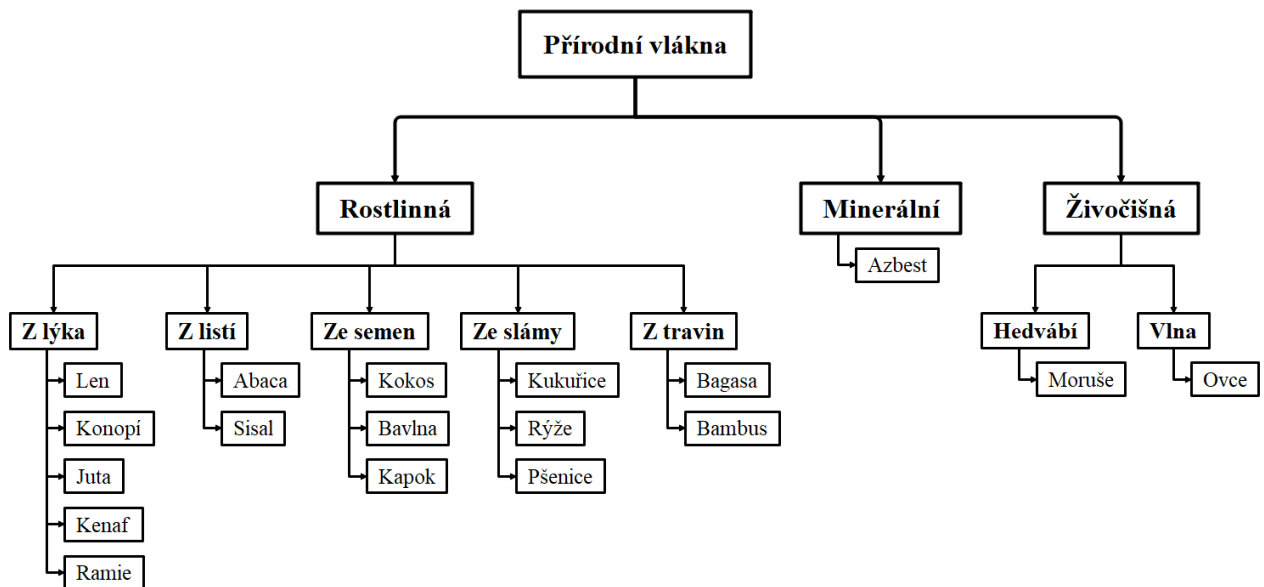
Biokompozitní materiály jsou charakteristické přítomností alespoň jedné či více fází z biomasy a vyznačují se kombinací mechanických vlastností, které nemohou být dosaženy prostou sumací vlastností jednotlivých složek systému. Schématické složení takového kompozitního materiálu je zobrazeno na Obr. 1. Jak je z obrázku patrné, definice biokompozitu není zcela přesně definovaná. Proto jsou za biokompozit často označovány i materiály se syntetickou výztuží v kombinaci s přírodním polymerem a naopak, přičemž se jedná spíše jen o marketingové označení. Výběr jednotlivých komponent takového systému je důležitý nejen z hlediska mechanických vlastností vzhledem k možné aplikaci, ale také z hlediska použití ekologicky nezátěžujících komponent [2].



Obr. 1: Schéma možného složení polymerního biokompozitu [3]

2.2 Přírodní vlákna

V posledních desetiletích dochází k náhradě syntetických vláken přírodními, a to zejména kvůli jejich nízké hustotě a ceně, obnovitelnosti a udržitelnosti výrobních postupů. Přírodní vlákna jsou podle svého původu rozdělena do tří typů; rostlinná, minerální a živočišná vlákna. Toto dělení je možno pozorovat na Obr. 2. Mezi běžně používaná rostlinná vlákna v kompozitech patří len, juta, konopí a sisal, které mají vynikající mechanické vlastnosti, jež mohou zlepšit pevnost, tuhost a houževnatost konečného výrobku. Své uplatnění nachází při výrobě dílů pro automobilový a stavební průmysl či stavbu lodí. Použití přírodních vláken v kompozitech umožňuje vytvářet lehké materiály s vysokou pevností, které lze přizpůsobit konkrétním aplikacím [4; 5].

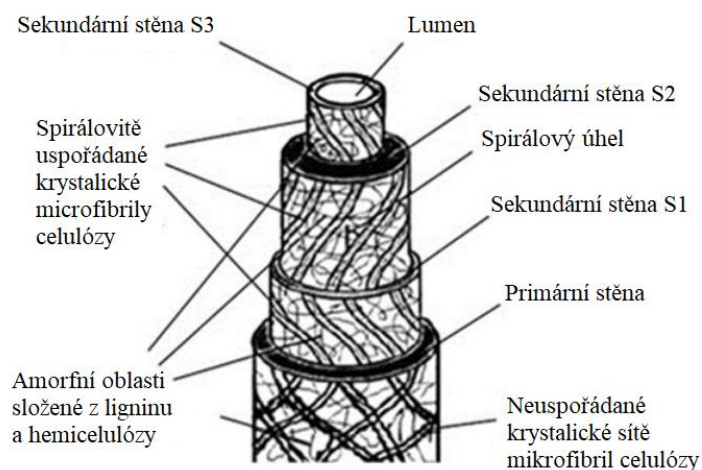


Obr. 2: Schéma dělení přírodních vláken [4]

2.2.1 Struktura a složení rostlinných vláken

Hlavním chemickým složením rostlinných vláken je lignocelulóza, která se skládá z jednotek celulózy, hemicelulózy a ligninu. Obsah těchto komponent se liší v závislosti na druhu rostliny a určuje fyzikální vlastnosti vláken. Tyto polymery jsou zpravidla nepravidelně rozloženy napříč buněčnou stěnou rostlin, což se projevuje ve výsledných fyzikálních vlastnostech a značně ztěžuje charakterizaci vláken. Na přírodní vlákna lze pohlížet jako na biokompozitní materiál, jež je složen z celulózových vláken uložených v matrici na bázi hemicelulózy a ligninu. Obecná struktura rostlinného vlákna je vyobrazena na Obr. 3 [4; 5; 6].

Hierarchická struktura přírodních rostlinných vláken dává materiálu vynikající výkonnostní vlastnosti, tj. vysoký poměr mezi pevností a hmotností. Pevnost v tahu a Youngův modul pružnosti vláken se zvyšuje s rostoucím obsahem celulózy. Tuhost vláken určuje mikrofibrilární úhel, kdy rostlinná vlákna jsou tvárnější, pokud mají mikrofibrily spirálovitou orientaci vůči ose vlákna. V případě že jsou mikrofibrily orientovány rovnoběžně s osou vlákna, jsou vlákna tuhá, neohebná a dosahují vyšších hodnot pevností tahu [5; 6].

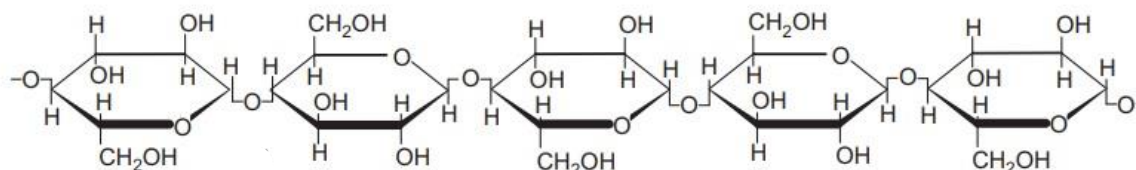


Obr. 3: Struktura přírodního vlákna [4]

2.2.1.1 Celulóza

Celulóza je hlavní stavební prvek rostlinných buněčných stěn a jedná se o nejrozšířenější biopolymer. Celulóza je biodegradabilní a netoxická, nerozpustná jak ve vodě, tak ve většině organických rozpouštědlech, hygroskopická a má v porovnání s hemicelulózou mnohem vyšší krystalinitu. Její teplota tání (467 °C) je daleko vyšší, než teplota rozkladu (315 °C) [7].

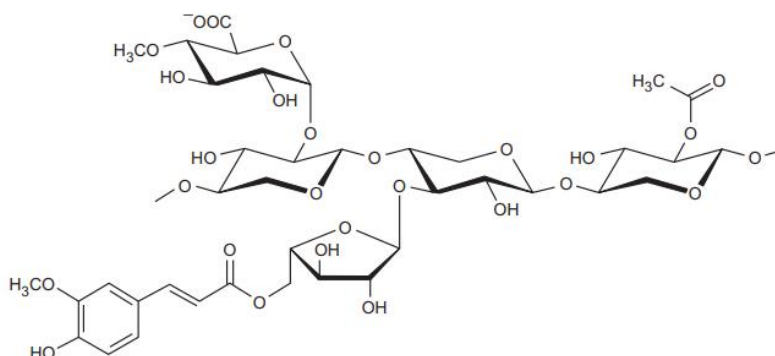
Celulózu lze charakterizovat jako lineární nerozvětvený polymer, jehož molekulární struktura se skládá z D-anhydroglukopyranosových jednotek, které jsou spojeny β -1,4-glykosidickou vazbou. Tuto strukturu lze pozorovat na Obr. 4. Jeden konec celulózy je označen jako redukující, protože hemiacetalový kruh je otevřený, což odpovídá redukujícímu aldehydu. Druhý konec řetězce celulózy je označen jako neredukující, protože uhlík C1 v řetězci hemiacetalu se podílí na β -1,4-glykosidické vazbě, čímž je zabráněno otevření kruhu. Pyranosové kruhy zaujímají energicky nejvíce příznivou polohu, a to v židličkové konformaci. Tyto dlouhé nerozvětvené polymery vytváří tzv. mikrofibrily, které jsou navzájem spojeny vodíkovými můstky. Mikrofibrily jsou složeny z amorfních a krystalických částí. Každá mikrofibrila má průměr 2 až 10 nm a délku od 100 nm do několika jednotek mikrometrů v závislosti na zdroji, z něhož bylo vlákno získáno [5; 7; 8].



Obr. 4: Molekulární struktura celulózy [8]

2.2.1.2 Hemicelulóza

Po celulóze je hemicelulóza druhým nejvíce rozšířeným biopolymerem v biomase. V buněčné stěně působí jako pojivový materiál a tvoří matici přiléhající k celulóзовým mikrofibrilám. Obsahuje značné množství větvených řetězců (viz Obr. 5), což se projevuje amorfni povahou. Hemicelulóza se však narozdíl od homopolysacharidové celulózy skládá z celé řady sacharidových monomerů (např. arabinóza, manóza, galaktóza, glukóza nebo xylóza). Dále se od celulózy liší délkou řetězce, kdy hemicelulózy je složena z kratších řetězců, a to 50–200 sacharidových jednotek. Hemicelulóza je charakteristická schopností se nekovalentně vázat vodíkovou vazbou s celulózou a kovalentně s ligninem. Hemicelulóza je hygroskopičtější a hydrofilnější než celulóza. Především kvůli své otevřené struktuře a acetylovým skupinám je schopna vázat více molekul vody, což zvyšuje riziko degradace vláken [9; 10].



Obr. 5: Struktura hemicelulózy [8]

2.2.1.3 Lignin

Jedná se o aromatickou složku rostlinné biomasy a je považován jako důležitý alternativní zdroj chemických sloučenin (např. 4-alkylfenoly, 4-hydroxybenzaldehydy, 4-hydroxybenzoové kyseliny a 4-hydroxycinamové kyseliny/estery). Tyto sloučeniny nachází uplatnění při výrobě detergentů, vonných látek nebo konzervantů. Lignin lze definovat jako komplexní vysoce rozvětvený polymer fenylypropanu, obsahující velké množství aromatických sloučenin bez definovaně opakujících se jednotek. Struktura je složena ze tří hlavních fenylypropanových jednotek, a to coniferyl alkoholu, sinapyl alkoholu a kumaryl alkoholu. Jedná se o hydroxycinamyl alkoholy, které se liší svým stupněm metoxylace. Lignin vykazuje také vysoký stupeň strukturní variability a rozdílného obsahu v rostlinné biomase v závislosti na druhu rostliny, rostlinné tkáni a podmínkách vnějšího prostředí. V rostlinách lignin působí zejména jako pojivo či adhezivum, které dává buněčným složkám rostlin pevnost, strukturu a zajišťuje ochranu proti vlivu mikroorganismů [8; 11; 12].

2.2.2 Fyzikální a mechanické vlastnosti rostlinných vláken

Tato sekce je zaměřena na popis důležitých fyzikálních charakteristik rostlinných vláken. Dále je sledován vliv těchto charakteristik na výsledné mechanické vlastnosti vláken. Základní mechanické vlastnosti nejvíce komerčně využívaných typů rostlinných vláken (v porovnání s vlákny z S-skla) jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1: Základní mechanické vlastnosti vybraných rostlinných vláken [6]

Druh vlákna	Pevnost v tahu (MPa)	Prodloužení při přetržení (%)	Youngův modul pružnosti (GPa)
Len	343–1035	1,2–3,0	39–78
Bambus	391–1000	2,0	11–30
Sisal	507–885	1,9–3,0	9–22
Ramie	400–938	2,0–4,0	61–128
Konopí	580–1110	1,6–4,5	70
Juta	187–773	1,5–3,1	13–27
Měkké dřevo	1000	-	40
S-sklo	4570	2,8	52–86

2.2.2.1 Geometrická charakterizace

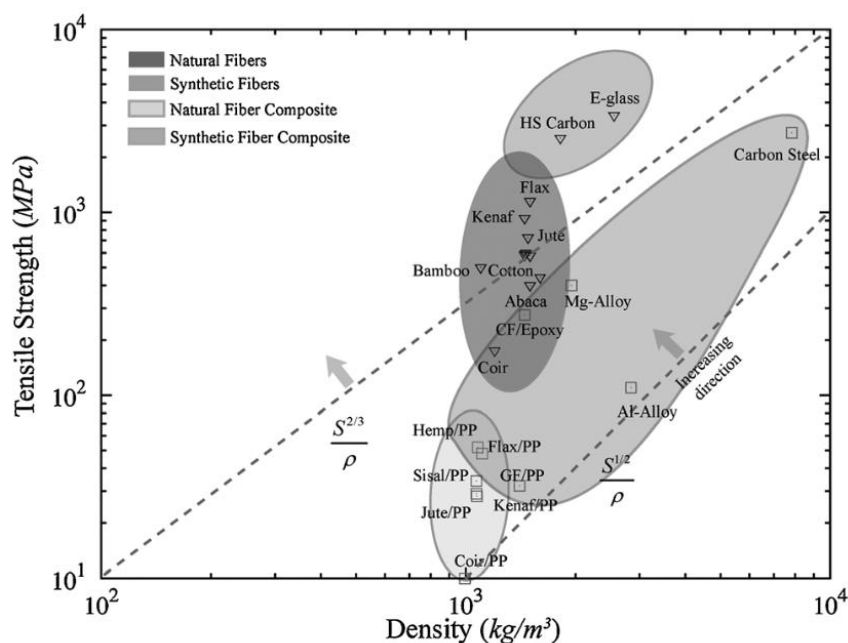
Při popisu geometrických vlastností rostlinných vláken je nejvíce sledovanou veličinou tzv. aspektní poměr, jež vyjadřuje poměr délky k průměru vlákna a obvykle nabývá hodnot větších než 1. Aspektní poměr má největší vliv na mechanické vlastnosti ze všech sledovaných geometrických hledisek. Pro maximální vyztužení by aspektní poměr vláken kompozitního systému měl být vyšší, než je jeho kritická hodnota, aby byl zajištěn optimální přenos napětí do vláken. Aspektní poměr vláken nižší, než je kritická hodnota, vede k nedostatečnému přenosu napětí na vlákno. Vyztuž v tomto případě je zvolena nesprávně a působí spíše jen jako částicové plnivo. Naopak, pokud je aspektní poměr vláken příliš vysoký, mají tendenci se během zpracování zamotávat, což vede k menšímu prosycení vyztuže, a tedy ke snížení mechanických vlastností v důsledku špatné disperze. Ze znalosti aspektního poměru lze získat kritickou délku vlákna, jež udává nejkratší délku vlákna v daném kompozitu, která umožňuje maximální zatížení vláken. Aspektní poměry vybraných komerčně využívaných vláken jsou uvedeny v Tab. 2 [5; 6; 13].

Tab. 2: Geometrická charakterizace vybraných komerčně využívaných rostlinných vláken [6]

Druh vlákna	Průměrná délka (mm)	Průměrná šířka (μm)	Aspektní poměr (-)
Len	33,0	19,0	1737
Bambus	2,7	14,0	193
Ramie	12,0–15,0	20,0–75,0	2000–6000
Rýžové stéblo	0,7–3,5	5,0–14,0	170
Juta	2,0	20,0	100

2.2.2.2 Hustota

Dutá tubulární struktura rostlinných vláken snižuje jejich objemovou hmotnost. Výhodou přírodních rostlinných vláken oproti komerčně využívaným skelným vláknům je jejich o 40–50 % nižší hustota. V závislosti na druzích rostlinných vláken jsou vlákna charakteristická různou hodnotou hustoty (např. len $1380 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; juta $1230 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; konopí $1350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$; ramie $1440 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$). Hlavním důvodem využití rostlinných vláken v biokompozitních materiálech je zvýšení mechanických vlastností, zejména tuhosti a pevnosti, aniž by se razantně zvýšila celková hustota a tím pádem i hmotnost materiálu. Zobrazení závislosti pevnosti v tahu na hustotě rostlinných vláken v porovnání se syntetickými vlákny slitinami kovů či kompozity je možno pozorovat na Obr. 6 [5; 6; 14].



Obr. 6: Grafické zobrazení závislosti pevnosti v tahu na hustotě [5]

2.2.2.3 Mikrofibrilární úhel (MFA)

Mikrofibrilární úhel (MFA) v rostlinných vláknech je definován jako úhel mikrofibril s ohledem na osu vlákna. Jedná se o jeden z hlavních parametrů ovlivňující pevnost vláken a nepřímo úměrně i tuhost vláken. Obecně lze konstatovat, že MFA v dřevinných vláknech nabývá hodnot $3\text{--}45^\circ$ v závislosti na druhu dřeva. Naproti tomu MFA bylinných vláken se pohybuje v rozmezí $6\text{--}10^\circ$. Tuhost dřevinných vláken vykazuje přímou korelaci s hodnotou MFA, kdy při úhlech menších než 5° se tuhost vláken pohybuje v rozmezí $50\text{--}80 \text{ GPa}$, zatímco při úhlech větších jak 40° se tuhost snižuje přibližně na 20 GPa . Dřevinná vlákna, v porovnání s bylinnými, které jsou charakteristické

menšími hodnotami MFA, dosahují menších hodnot tuhosti. Menší hodnota MFA také určuje celkové anizotropní vlastnosti vláken. Tuhost a pevnost vláken je dále ovlivněna spirálovitou či rovnoběžnou orientací fibril vůči hlavní ose vlákna. Tato problematika hierarchické struktury je popsána již v kapitole 2.2.1. MFA také ovlivňuje nelineární závislost napětí na deformaci rostlinných vláken. Zatímco oblast elasticity vláken je menší pro vyšší hodnoty MFA, oblast plastického chování rostlinných se zvyšuje s rostoucí hodnotou MFA. Hodnoty MFA vybraných druhů rostlinných, komerčně využívaných vláken jsou uvedeny v Tab. 3 [6; 15].

2.2.2.4 Obsah celulózy a její index krystalinity

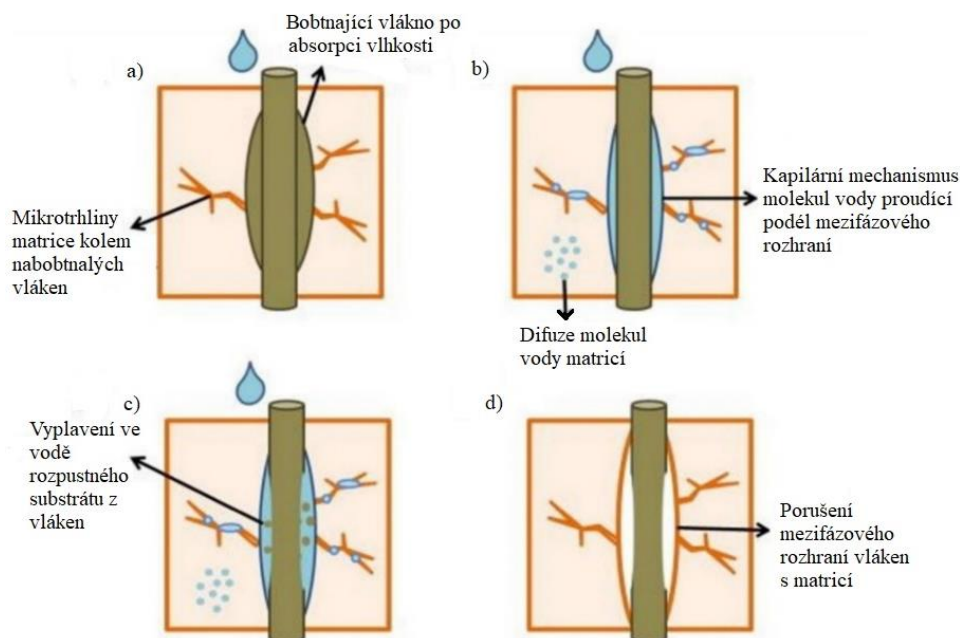
Obsah celulózy a stupeň její krystalinity jsou řazeny jako dva kritické mikrostrukturní parametry, které ovlivňují výsledné mechanické vlastnosti rostlinných vláken. Zejména krystalinita celulózy má ze všech uvažovaných prvků největší vliv na tuhost vláken. Při využití rostlinných vláken jako výztuže kompozitních materiálů určených pro konstrukční aplikace je nutné, aby tato vlákna byla charakteristická jak vysokým obsahem celulózy, tak i vysokým indexem její krystalinity. Se zvyšujícím se poměrem krystalických částí vůči amorfním částem celulózy se zvyšuje tuhost a klesá pružnost fibril celulózy, potažmo celých vláken. Snížení indexu krystalinity celulózy vede ke zvýšení nasákavosti vláken (amorfní oblasti jsou schopny absorbovat více vody) a zároveň dochází ke zvýšení počtu míst dostupných pro chemickou reakci v rámci úpravy vláken. Zvýšením indexu krystalinity či velikosti krystalů lze taky dosáhnout zvýšení termické odolnosti vláken. Zvýšení hodnoty indexu krystalinity lze dosáhnout částečnou delignifikací rostlinným vláken nebo alkalickým peroxidovým bělením. Obsah a stupeň krystalinity celulózy ve vybraných typech rostlinných vláken je uveden v Tab. 3 [6; 16].

Tab. 3: Charakteristika rostlinných vláken [6]

Druh vlákna	MFA (°)	Krystalinita celulózy (%)	Obsah celulózy (%)
Len	6–10	50–90	64–71
Bambus	2–10	40–60	26–60
Ramie	8	64	76
Konopí	6	50–90	70–74
Juta	8	50–80	61–72
Sisal	10–25	50–70	66–78

2.2.2.5 Nasákavost

Jednou z nejvíce omezujících vlastností rostlinných vláken pro různé aplikace je jejich vysoká nasákavost vlhkosti. Tato vlastnost rostlinných vláken je způsobena přítomností volných hydroxylových skupin (případně dalších polárních skupin), jež se ve struktuře vláken vyskytují. Hydrofilní povaha má za následek snížení mechanických vlastností (např. maximální pevnosti v tahu či ohybu) a rozměrové stability vláken vlivem saturace buněčných stěn vodou. Mechanismus absorpce vlhkosti je zobrazen na Obr. 7. V lignocelulóзовých rostlinných vláknech je absorpce vody zapříčiněna zejména přítomností hemicelulózy (obsahuje množství hydrofilních polysacharidových řetězců, viz 2.2.1.2). Na procesu absorpce vlhkosti se podílí také amorfní oblasti celulózy a lignin. Absorpce vody je závislá na mnoha faktorech, jako je teplota, orientace vláken a jejich zatížení, povrchová ochrana vláken, obsah pórů či hydrofilní povaha jednotlivých složek materiálu [6; 17].



Obr. 7: Mechanismus absorpce vlhkosti rostlinnými vlákny [17]

2.2.3 Proces získávání rostlinných vláken

Extrakce vláken je významným prvním procesem, při kterém se vlákna vhodnými technikami oddělují z původního zdroje. K extrakci vláken se používají mechanické, chemické či máčecí metody, přičemž volba metody závisí na druhu rostlinného materiálu. Po extrakci následuje nezbytné řádné sušení, aby se odstranil přebytečný obsah vlhkosti ve vláknech. Vzhledem k negativnímu vlivu slunečního záření na rostlinná vlákna (bělení vláken) se v současné době pro sušení vláken upřednostňuje sušení ve stínu. Poté se suchá vlákna češou, třídí a skladují pro další zpracování [18].

2.2.3.1 Zvláknění vodou

Pro extrakci vláken je běžně využívána metoda vodního máčení, při níž dochází k oddělování vláken prostřednictvím mikrobiálního enzymového rozkladu ve vodě. Během procesu se voda dostává do materiálu a způsobuje bobtnání a praskání rostlinných buněk. Doba potřebná k tomuto procesu souvisí s druhem rostlinného materiálu a vláken. Obvykle je k oddělení ligninu, pektinu, hemicelulózy a dalších nečistot z rostlinného materiálu zapotřebí 14–28 dní. V průběhu procesu přirozeně žijící bakterie a další mikroorganismy přítomné ve vodě rozloží složky rostlinného materiálu a v důsledku toho se oddělí všechna buněčná pletiva a látky chránící vlákna, což umožní jejich jednotlivou separaci. Vzhledem k časové náročnosti a velké spotřebě vody je však od této metody stále častěji upouštěno [18; 19].

2.2.3.2 Rosení

Rosení je alternativní metoda k metodě máčení vodou. Stonková část rostliny je rozřezána na stejnoměrné části, které jsou následně rozptýleny v půdě. Rostlinné části jsou postupně rozkládány působením půdních bakterií, slunečního světla a rosy. Během tohoto procesu dochází k rozpadu buněčných tkání a uvolnění všech adhezivních látek obklopujících vlákna, což vede k jejich oddělení. Tato metoda je velmi úsporná a běžně je využívána pro výrobu lýkových vláken

(len, konopí, ramie). Metoda je pod kontrolou podmínek prostředí a charakteru půdy, protože regulace procesu je velmi obtížná. Kromě toho se při procesu rosení vyskytuje poměrně velká míra nesoudržnosti způsobená nedostatečným nebo nadměrným rozvlákněním materiálu. Nedostatečné rosení má za následek neúplné odstranění dužin, zatímco nadměrné rosení vede ke znehodnocení celulóзовých vláken [18; 19].

2.2.3.3 Řízené enzymatické zvláknování

Enzymatické zvláknování je pokročilá, vysoce efektivní metoda extrakce rostlinných vláken, při níž se rostlinné materiály podrobují působení enzymů, aby bylo dosaženo rozkladu necelulóзовých složek materiálů. Kromě enzymů jsou do směsi přidávány i chelatační činidla (např. kyselina etylendiamintetraoctová) pro odstranění vápenatých iontů z buněčných stěn rostlin. Tento druh úpravy je upřednostňován při výrobě lněných, konopných či jutových vláken, neboť obsahují pektin jako hlavní složku necelulóзовé matrice [18].

2.2.3.4 Zvláknování tepelným zpracováním

Jedná se o neenzymatickou, alternativní metodu používanou k oddělování vláken z pazdeří vystavením rostlinného materiálu teplotám 160–180 °C po dobu 15 minut. Materiál je zahříván za zvýšeného tlaku ve vodě, což způsobí hydrolyzu nízkomolekulárních necelulóзовých látek. Vlákna jsou poté vysušena a následně tepelně zpracována při teplotách 150–180 °C. Během tohoto procesu dochází ke kondenzaci degradovaných frakcí materiálu, které vytvářejí povlak na povrchu vláken. Takto extrahovaná vlákna jsou charakteristická svou hydrofobní povahou. Vlákna mají také vyšší modul pružnosti než vlákna extrahovaná rosením či zvláknováním vodou [18; 20].

2.2.4 Chemické metody úprav rostlinných vláken

Mezi největší problémy neupravených rostlinných vláken se řadí především jejich hydrofilní povaha a poměrně vysoký polární charakter. Mechanismus a důsledky absorpce vlhkosti vláken jsou již popsány v kapitole 2.2.2.5. Vysoká polarita rostlinných vláken je zase příčinou špatné kompatibility s nepolárními, tedy hydrofobními polymery. Ke zlepšení negativních vlastností rostlinných vláken je tedy nutná jejich chemická úprava. Vedle chemických úprav lze také použít úprav fyzikálních, jako je například úprava plazmovým výbojem, vyhlazování nebo tepelné úpravy. V následujících podkapitolách je však věnována pozornost pouze vybraným nejběžnějším způsobům chemických úprav [21; 22; 23].

2.2.4.1 Alkalická úprava

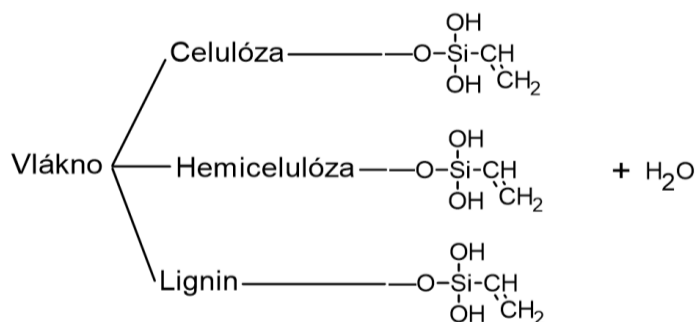
Úprava přírodních vláken roztokem hydroxidu sodného je široce využívána k modifikaci molekulární struktury přírodních vláken. Principem metody je změna orientace vysoce uspořádané krystalické celulózy a tvorba amorfních oblastí. V amorfni oblasti jsou molekuly celulózy od sebe navzájem vzdáleny a prostory jsou vyplněny molekulami vody. Alkalicky citlivé hydroxylové skupiny přítomné mezi molekulami se rozpadají, ty pak reagují s molekulami vody a vystupují ze struktury vlákna. Zbývající reaktivní molekuly vytvářejí mezi molekulárními řetězci celulózy skupiny vlákno-O⁻Na⁺. Tento mechanismus je popsán na Obr. 8. Zároveň dochází k redukci hydrofilních hydroxylových skupin, což vede ke zvýšení odolnosti vláken proti vlhkosti. Alkalickou úpravou vláken je dosaženo taktéž odstranění části hemicelulózy, ligninu, pektinu a vosků [19; 21].



Obr. 8: Schéma alkalické úpravy přírodních vláken [21]

2.2.4.2 Silanizace

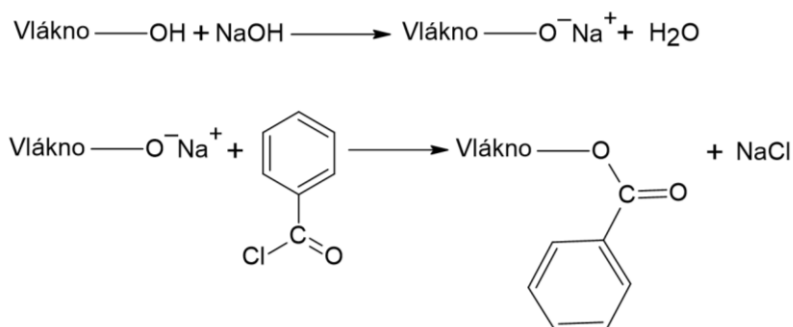
Silany jsou multifunkční molekuly určené k modifikaci povrchu rostlinných vláken. Prostřednictvím silanů vzniká chemické spojení mezi povrchem vlákna a matricí vlivem vzniku tzv. siloxanového můstku. Během procesu úpravy vlákna prochází několika stupni hydrolyzy, kondenzace a tvorby vazby. Při kondenzaci reaguje jeden konec silanolu s hydroxylovou skupinou celulózy (Si-O-celulóza) a druhý konec reaguje s funkční skupinou matrice (Si-matrice). Povrchová struktura vlákna po silanizaci je zobrazena na Obr. 9. Tato reaktivita zajišťuje molekulární kontinuitu přes rozhraní kompozitu. V důsledku toho se zlepšuje adheze vláken k matrici a stabilizují se vlastnosti kompozitu. Takto ošetřené vláknové kompozity jsou charakteristické vyšší pevností v tahu než kompozity s vlákny ošetřenými alkálií. Silanizací vláken dochází taktéž kromě zvýšení tepelné stability vláken také ke snížení jejich hořlavosti [21; 22].



Obr. 9: Povrchová struktura vlákna ošetřené silanizací [21]

2.2.4.3 Benzoylace

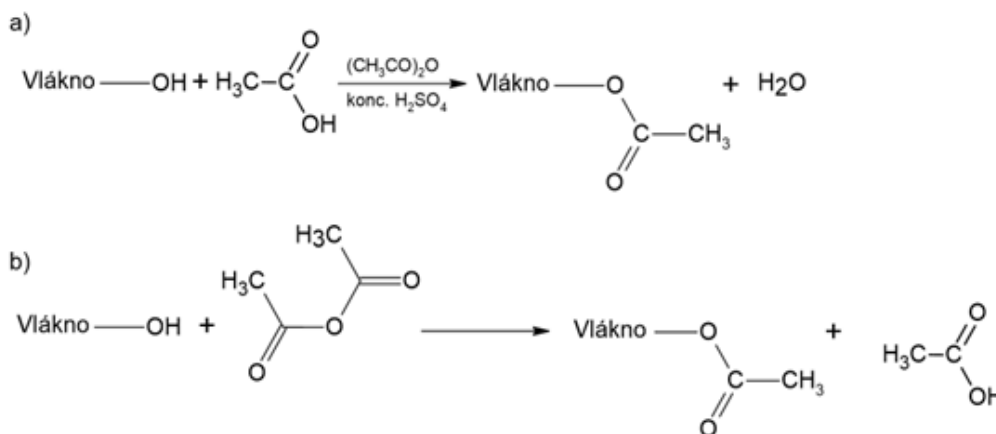
Snížení hydrofilní povahy vláken a následné zvýšení mezifázové adheze je možno dosáhnout použitím benzoylchloridu. Touto úpravou také dochází ke zvýšení teplotní stability vláken. Před samotnou benzoylací je nutno podrobit přírodní vlákna alkalické předúpravě pro odstranění ligninu, vosků a dalších nečistot. Vlivem alkalické předúpravy dochází k obnažení reaktivních hydroxylových skupin ve vláknech. Při samotné benzoylaci jsou tyto reaktivní skupiny nahrazeny skupinami benzoylovými, což vede ke zvýšení hydrofobní povahy vláken. Proces benzoylace je vyobrazen na Obr. 10 [21].



Obr. 10: Povrchová struktura vlákna ošetřena benzoylací [21]

2.2.4.4 Acetylace

Jedná se o esterifikační metodu vhodnou pro plastifikaci přírodních vláken. Acetylová skupina reaguje s hydrofilními hydroxylovými skupinami vláken a odvádí z nich existující vlhkost, což se projeví snížením hydrofilní povahy a zvýšením rozměrové stability. Zároveň je dosaženo snížení počtu pórů vláken, což se projeví zvýšením mezifázové adheze s matricí. Kompozity s takto ošetřenými vlákny jsou charakteristické zlepšenými tepelnými, tahovými a ohybovými vlastnostmi oproti kompozitům s neupravenými vlákny. Schéma acetylace, jak s kyselým katalyzátorem (a), tak bez něj (b), je vyobrazena na Obr. 11 [21; 23].



Obr. 11: Schéma acetylace přírodních vláken [21]

2.3 Polyesterové termosety z přírodních surovin

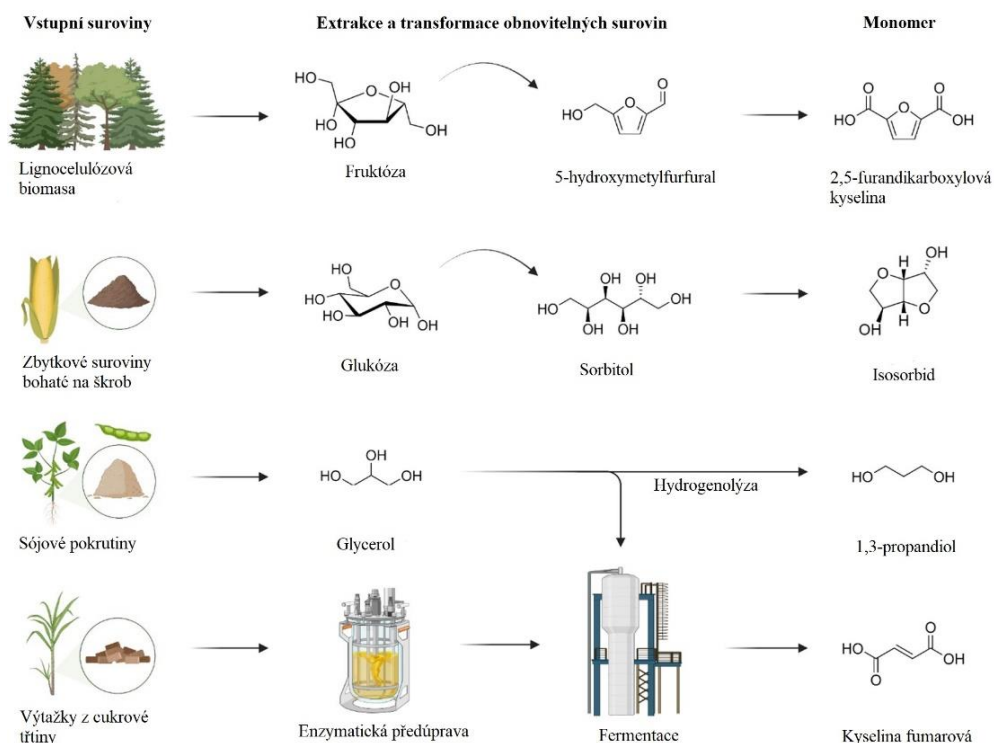
Nenasycené polyestery (UP) jsou kopolyestery připravené kondenzací dikarboxylové kyseliny nebo jejího anhydridu (obvykle maleinanhydridu) s jedním nebo více dioly (jako je ethylenglykol nebo propylenglykol). Po kondenzační reakci jsou zbývající dvojně vazby uhlík-uhlík schopny volné radikálové polymerace za vzniku vysoko hustotní sítě. UP jsou běžně využívány v kompozitech na bázi skleněných vláken a ve směsích pro SMC (*Sheet moulding compound*) nebo BMC (*Bulk moulding compound*). Dlouhodobě zaujímají vedoucí postavení ve výrobě termosetických kompozitních materiálů vzhledem ke své nízké ceně, snadné manipulaci a dobré rovnováze mechanických, elektrických, chemických a termických vlastností [24].

Výzkum v oblasti termosetových pryskyřic na biologické bázi je zaměřen na modifikace, jejichž cílem je zvýšit obsah biosložky nenasyceného polyesterového řetězce a snížit obsah styrenu pomocí reaktivních ředidel odvozených od přírodních nebo méně toxických alternativ. Mezi takovými přístupy byly pro syntézu a výrobu bio-UP již použity monomery považované za obnovitelné, a to zejména dikarboxylové kyseliny, dihydroxyalkoholy a reaktivní ředidla s alespoň jednou vinylovou skupinou. Na Obr. 12 jsou uvedeny příklady monomerů získaných z obnovitelných surovin [1; 25].

Pro zachování nebo zlepšení mechanických vlastností bio-UP ve srovnání s konvenčními UP je třeba zachování rovnováhy mezi alifatickými, aromatickými nebo cyklickými sloučeninami v řetězci polyesteru. Například kyselina 2,5-furandikarboxylová je potenciálním náhradním monomerem za dikyseliny či anhydridy ropného původu (např. ftalanhydrid, kyselinu ftalovou), protože strukturní bloky furanu zaujímají mezi monomery pro kondenzační polymery přední místo, a proto často poskytují vyšší mechanickou pevnost a teplotu skelného přechodu (T_g).

Nicméně nahrazení ftalanhydridu furandikarboxylovou kyselinou v průmyslovém měřítku stále není ekonomicky proveditelné, vzhledem k relativně vysokým tržním cenám tohoto monomeru [1; 26].

Dále je věnováno velké úsilí hledání způsobů, jak eliminovat nebo alespoň omezit používání vysoce nebezpečných reaktivních rozpouštědel. Jako alternativa nahrazující styren byly například uvedeny methakryláty, neboť obsahují prostřednictvím dvojných vazeb radikály, které poskytují podobnou reaktivitu jako styren, ale jsou méně škodlivé pro životní prostředí [1; 27].

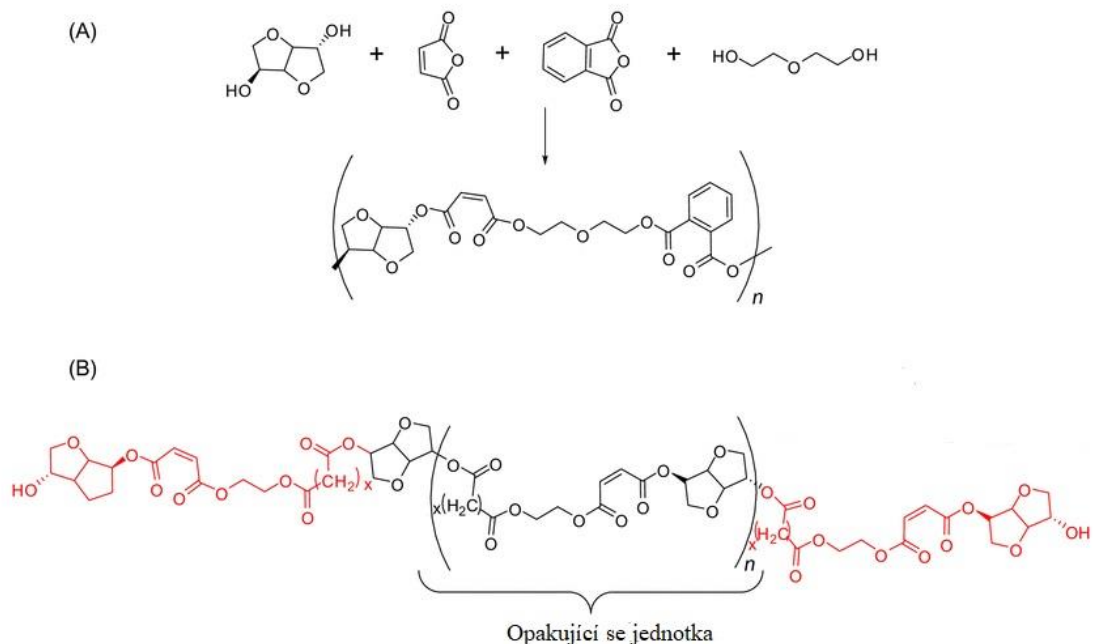


Obr. 12: Možné zdroje obnovitelných surovin pro syntézu nenasycených polyesterů [1]

2.3.1 Termosety na bázi isosorbidu

Isosorbid je diol s unikátní bicyklickou rigidní strukturou. Je považován za možnou alternativní složku pro použití v různých typech komerčně dostupných polymerů, jako jsou polyestery polyuretany a v plastifikátorech, které nahrazují plastifikátory na bázi ftalátů. Isosorbid je komerčně vyráběn řadou různých metod, včetně enzymatické hydrolýzy škrobu a katalytické dehydratace sorbitolu. Termosety na bázi isosorbidu jsou charakteristické vynikajícími termomechanickými vlastnostmi, které jsou srovnatelné s komerčně vyráběnými UP pryskyřicemi [28].

Použití isosorbidu v přípravě UP lze rozdělit do dvou směrů. Zaprvé jako modifikační složku nenasyceného polyesterového řetězce a zadruhé jako reaktivní rozpouštědlo (RD). Syntézou UP na bázi isosorbidu polykondenzací směsi diolů a dikyselin a následným sesíťováním pomocí styrenu bylo zjištěno, že s rostoucí délkou řetězce dikyseliny je dosaženo syntézy pryskyřice se zvýšenou rozpustností ve styrenu. Zvýšením obsahu isosorbidu naopak rozpustnost ve styrenu klesá. Dále se zvyšující se koncentrací této diolové sloučeniny dochází k podstatnému nárůstu T_g , elastického a ztrátového modulu vytvrzených termosetů a zároveň roste i viskozita nevytvrzené pryskyřice. V druhém směru, při použití isosorbid methakrylátu jako reaktivního síťovacího rozpouštědla, je možné dosáhnout plně biosložkového termosetu a zároveň vyššího obsahu isosorbidu vlivem lepší mísitelnosti UP na bázi isosorbidu než s běžně vyžívaným styrenem [28; 29].



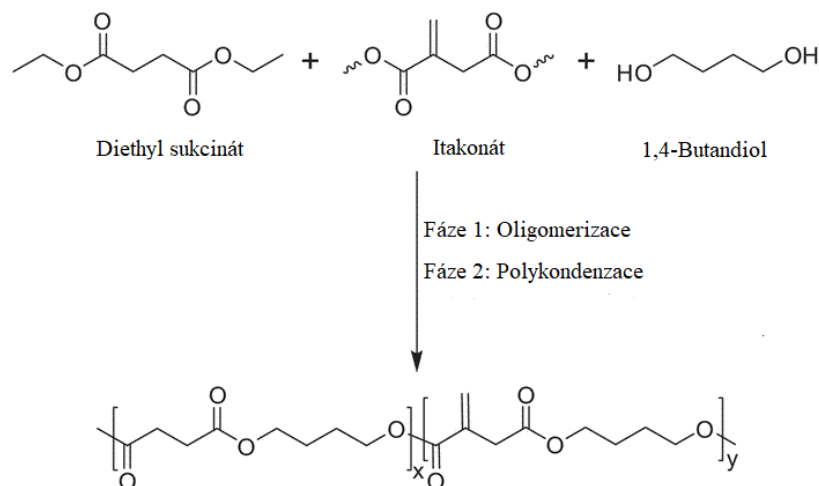
Obr. 13: Typická struktura nenasyceného polyesteru připraveného z isosorbidu [30]

2.3.2 Termosety na bázi kyseliny itakonové

Kyselina itakonová (IA) má ve své molekulární struktuře dvě karboxylové skupiny a jednu dvojnou vazbu uhlík-uhlík, což ji činí velmi podobnou kyselině maleinové. Vzhledem k této podobnosti je kyselina itakonová brána jako potenciální alternativa ke kyselině maleinové a maleinanhydridu při použití k syntéze bio-UP [24].

UP na bázi IA mají potenciál nahradit již komerčně využívané pryskyřice, které jsou vytvrzovány radikálovým způsobem. Jedním z největších problémů těchto pryskyřic je však složitější proces syntézy v průmyslovém měřítku (zejména polykondenzací). Nenasycená dvojná vazba α a β IA je náchylná k vedlejším reakcím, jež vedou ke gelovatění a nízké konverzi polyesterové pryskyřice. V konečném důsledku by tedy polykondenzační reakce s IA v průmyslových podmínkách nevedla k syntéze UP. V předchozích výzkumech byly provedeny různorodé katalytické studie s cílem objasnit důvody tohoto chování. Výsledky studií ukázaly, že volba katalyzátoru má rozhodující vliv na vedlejší reakce, ke kterým dochází během polykondenzační reakce s IA. Bylo zjištěno, že Brønstedovy kyseliny (např. kyselina metanosulfonová (MSA)) nejsou vhodnými katalyzátory pro polykondenzaci s dioly, neboť použití MSA vedlo k četným vedlejším reakcím. Jako vhodný katalyzátor pro polykondenzační reakci IA, zejména s 1,3-propandiolem a 1,4-butandiolem, je využívána voděodolná Lewisova kyselina $Zn(OAc)_2$. S použitím tohoto katalyzátoru je reakční kinetika o něco pomalejší než v systému s MSA, nicméně cílové produkty byly získány s 99% konverzí a nejsou zaznamenány žádné známky gelovatění [31].

Kromě klasických chemických katalyzátorů lze UP na bázi IA připravit také enzymatickou katalýzou s využitím CaLB (*Candida antarctica lipase B*) jako katalyzátoru k syntéze UP s vysokým obsahem biosložky. Získaný UP navíc nevykazuje žádnou změnu barvy, což se obvykle děje při použití organokovových katalyzátorů. Reakční schéma UP připraveného enzymatickou katalýzou je možno pozorovat na Obr. 14 [31].



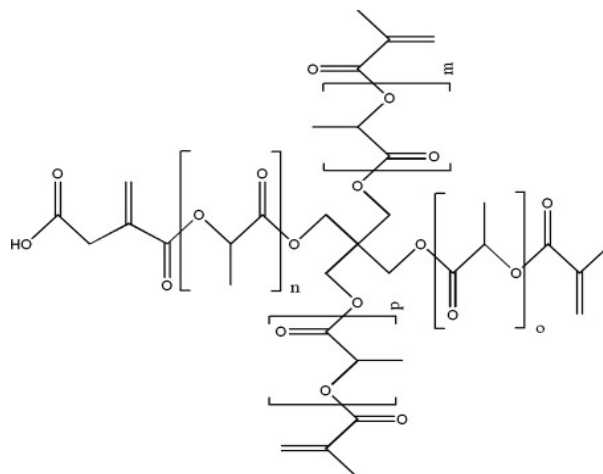
Obr. 14: Polykondenzace UP na bázi kyseliny itakonové za katalýzy lipázou [31]

2.3.3 Termosety na bázi polylaktidu

Polylaktid (PLA) je biopolyester tvořený opakujícími se jednotkami kyseliny mléčné (2-hydroxypropionová kyselina). Výhodou PLA oproti jiným bioplastům je jeho zpracovatelnost běžnými technologiemi, které se obvykle používají u běžných komerčních plastů, jako je vytlačování, vstřikování, vyfukování atd. PLA je také biologicky odbouratelný a kompostovatelný, což z něj činí ideálního kandidáta pro přípravu biologicky odbouratelných termosetů nebo jako aditivum pro zvýšení úrovně biologické odbouratelnosti. Zesíťování PLA lze úspěšně dosáhnout zabudováním reaktivních nenasycených skupin (např. akryláty a allylalkohol) do oligomerů PLA a následnou volnou radikálovou kopolymerací s jinými polynenasycenými monomery. Oligomery polylaktidu s koncovými reaktivními skupinami lze zesíťovat také přímou tepelnou polymerací nebo prostřednictvím volné radikálové kopolymerace iniciované UV zářením (za přítomnosti fotoinicátoru) [32].

V porovnání s běžným termoplastem PLA je syntetizovaná pryskyřice charakteristická řadou výhod. Jedná se především o nízkou viskozitu pryskyřice, což je velkou výhodou při výrobě vláknových kompozitů, neboť nízká viskozita je vyžadována pro některé technologie zpracování kompozitů (např. vakuová infuze, stříkání a ruční kladení, navíjení vláken či pultruze). Dále mohou být pryskyřice kopolymerizovány malým množstvím reaktivních rozpouštědel, které jsou schopny účastnit se síťovací reakce, a to vede k možnosti korekce mechanických a tepelných vlastností vlivem úpravy hustoty zesíťování vytvrzené pryskyřice [33].

Åkesson a kol. syntetizovali biopryskyřici z hvězdicově uspořádaných oligomerů kyseliny mléčné (LA), které byly modifikovány pomocí kyseliny methakrylové. Idealizovaná struktura získaného funkcionalizovaného oligomeru je uvedena na Obr. 15. Vznikl tak nenasycený polyester na bázi LA, který je schopen podléhat síťování iniciovanému volnými radikály. Zesíťovaná pryskyřice byla charakteristická zvýšenou hodnotou T_g oproti termoplastickému PLA a potenciálem pro přípravu kompozitních materiálů či aplikace jako nátěrová hmota [33].



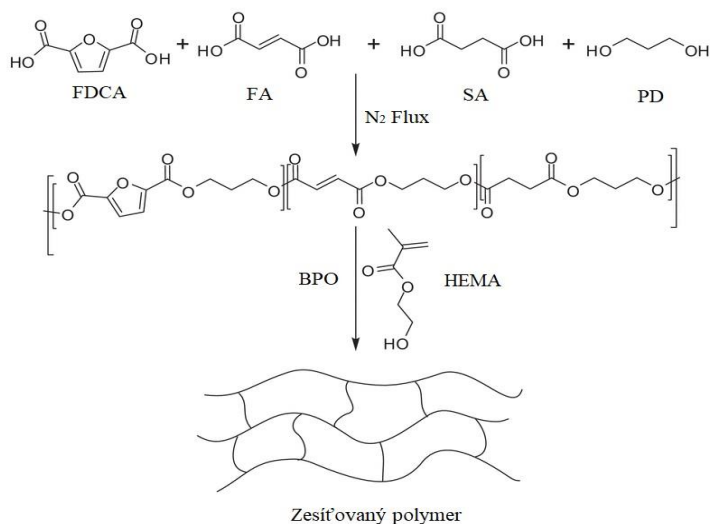
Obr. 15: Idealizovaná struktura získaného funkcionalizovaného oligomeru [33]

2.3.4 Termostety na bázi furanu

Sloučeniny furanu lze vyrábět z obnovitelných biologických zdrojů. Důležitou furanovou sloučeninou na bázi biomasy je 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF), což je výchozí látka pro syntézu 2,5-furandikarboxylové kyseliny (FDCA). Tato kyselina je následně využívána při syntézách bio-UP pryskyřic. V posledních letech přitahují polymery na bázi furanů velkou pozornost, vzhledem k tuhosti furanového kruhu, která je srovnatelná s tuhostí benzenového kruhu [31].

Sousa a kol. syntetizovali bio-UP pryskyřici na bázi furanu polykondenzací FDCA, kyseliny jantarové (SA), kyseliny fumarové (FA) a 1,3-propandiolu (PD) bez použití katalyzátoru. Pryskyřice byla vytvrzena pomocí 2-hydroxymethylmetakrylátu (HEMA) za použití benzoylperoxidu (BPO) jako iniciátoru. Schéma přípravy tohoto termostetu je na Obr. 16. Vytvrzený termostet se vyznačoval teplotní stabilitou do 230 °C, T_g v rozmezí 87–104 °C a elastickým modulem 390–614 MPa (při 25 °C) [34].

Dvojná vazba furanu může podléhat Diels-Alderově reakci za vzniku polyesteru se samovytvrzujícími vlastnostmi. Chen a kol. uvedli UP na bázi furanu syntetizovaný přenosem protonu furfural dimetakrylátu, který prokázal jedinečnou schopnost vytvářet zesíťovaný materiál samovytvrzovacím mechanismem (bez dalších vytvrzovacích činidel) [35].



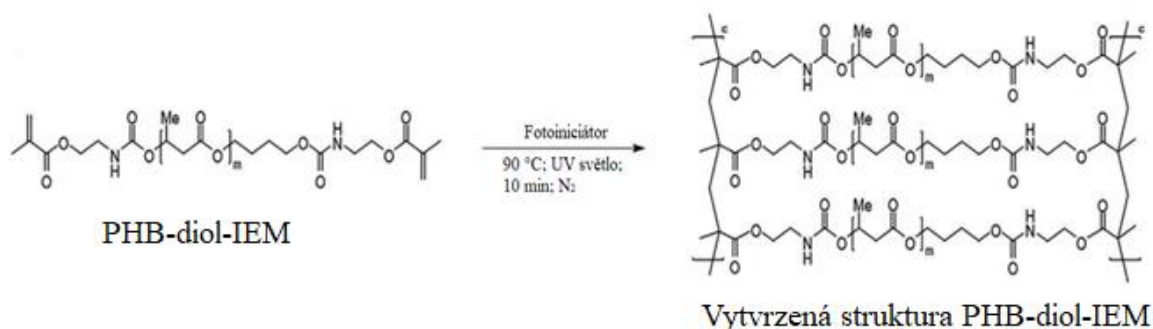
Obr. 16: Syntéza nenasyceného polyesteru z FDCA a jeho zesíťovaná struktura [34]

2.3.5 Termosety na bázi polyhydroxyalkanoátů

Polyhydroxyalkanoáty (PHA) jsou alifatické polyestery (na bázi R-hydroxyalkanových kyselin) získané z obnovitelných surovin. PHA jsou syntetizovány přímo fermentací uhlíkového substrátu v mikroorganismech. Vzhledem ke své ekologicky přívětivé povaze a příznivým vlastnostem si PHA získaly obrovskou pozornost pro průmyslové aplikace jako náhrada konvenčních biologicky nerozložitelných polymerů [36].

Ačkoli je známo, že PHA jsou alternativou k nahrazení polymerů na bázi ropy, jejich horší mechanické a termické vlastnosti vedly k výzkumu zaměřenému na jejich zlepšení. Jeden z navržených přístupů spočívá v zesíťování nenasyčených PHA pomocí UV záření nebo použitím různých multikarboxylových či multihydroxylových síťovadel, která vytváří můstek mezi jednotlivými řetězci PHA. U nenasyčených PHA lze také využít dvojnou vazbu uhlík-uhlík v opakující se jednotce polymeru k zesíťování lineárního polymeru do trojrozměrné sítě. Bylo prokázáno, že takto zesíťované PHA mají zvýšenou pevnost v tahu i tepelnou stabilitu [32].

Foli a kol. představili úspěšnou syntézu termosetů na bázi PHA pro využití v technologii 3D tisku, konkrétně stereolitografii. Pro přípravu pryskyřice byla využita dvoustupňová syntéza, která se skládala z transesterifikace poly(3-hydroxybutyrátu) (P3HB) s 1,4-butandiolem a následnou modifikací vzniklého P3HB-diolu reakcí s 2-isokyanatoethylmethakrylátem (IEM) za vzniku methakrylovaných oligomerů P3HB. Po přidání fotoiniciátoru lze takto přípravou pryskyřici zesíťovat pomocí UV záření (viz Obr. 17) [37].



Obr. 17: Schematické znázornění zesíťení struktury vyvolané UV zářením [37]

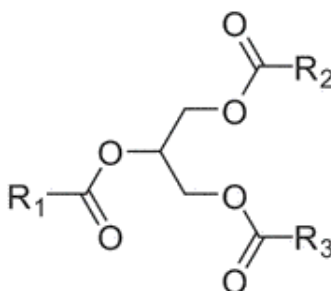
2.3.6 Termosety na bázi rostlinných olejů

Polymery na bázi rostlinných olejů postupně nahrazují polymery na bázi ropy v lehce tvrdnoucích nátěrových hmotách, obalových materiálech, zdravotnických vybaveních, předmětech denní potřeby, stavebních materiálech, formách, automobilech, zemědělských zařízeních, izolacích, námořních zařízeních, průmyslových obkladech a mnoha dalších oblastech. Rostlinné oleje představují rozsáhlou skupinu přírodních organických sloučenin, jejichž majoritní složkou (přibližně 95 %) jsou triglyceridy mastných kyselin (viz Obr. 18). Dále se skládají z vedlejších a mimořádně významných neglycerinových složek, a to fosfolipidů, mastných alkoholů, mastných kyselin, alifatických uhlovodíků, vitaminů rozpustných v tucích a dalších složek [30].

Jelikož rostlinné oleje obsahují množství dvojných vazeb mezi atomy uhlíku, alifatických řetězců a esterových vazeb, jsou po chemické stránce velmi podobné syntetickým UP. Triglyceridy jsou vysoce funkcionalizované molekuly, a proto jsou používány při syntéze zesíťovaných polymerů, a to dvěma hlavními přístupy. První z nich využívá přirozeně se vyskytujících funkčních skupin

přítomných v triglyceridech (např. dvojně vazby, alkoholy nebo epoxidy), které lze polymerizovat různými metodami. Druhá strategie závisí na chemických modifikacích prováděných před samotnou polymerací. Tento přístup umožňuje řešení nevýhod přírodních triglyceridů (které obvykle obsahují převážně dvojně vazby) v podobě nízké reaktivity, zavedením snadno polymerizovatelných funkčních skupin, čímž dochází k rozšíření možností syntéz [30; 38].

Nenasycenost neboli obsah dvojných vazeb uhlík-uhlík se obvykle definuje pomocí tzv. jodového čísla (IV). IV charakterizuje množství jódu absorbovaného gramem vzorku a obvykle se vyjadřuje v jednotkách centigramů jódu na gram vzorku. Vysoká hodnota IV indikuje tedy velké množství dvojných vazeb. Rostlinné oleje se dle hodnoty IV dělí na tři typy, a to na nevysychavé oleje (<90), polovysychavé oleje (90–130) a vysychavé oleje (>130) [30].

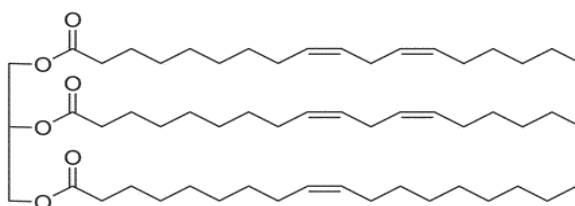


Obr. 18: Chemická struktura triglyceridů mastných kyselin [30]

2.3.6.1 Nemodifikované rostlinné oleje jako nenasycené polyestery

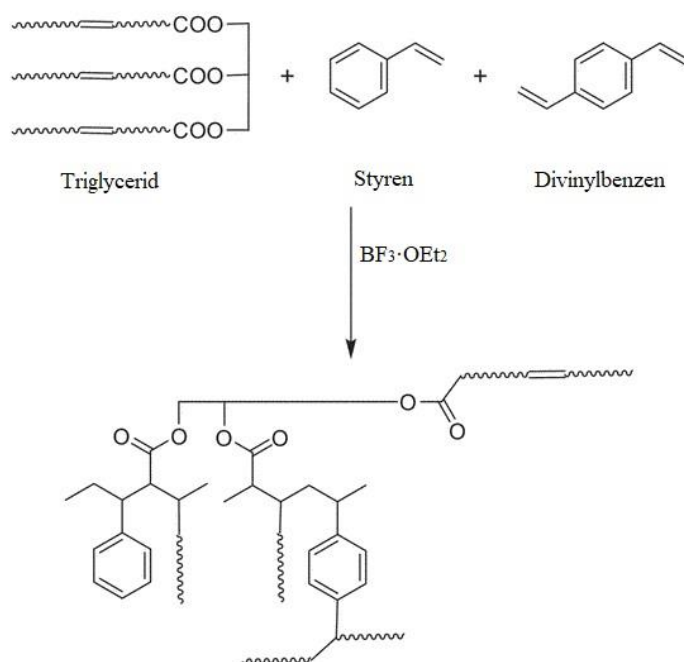
U vysychavých olejů (s $IV > 130$) jako je lněný, tungový, makový, perilový olej, či olej z vlašských ořechů může snadno dojít k jejich zesítnění působením vzdušného kyslíku. Vysychavé oleje se proto hojně používají v olejových barvách a lacích [30].

Jedním z nejrozšířenějších a cenově nejvýhodnějších olejů je polovysychavý sójový olej, jehož celosvětová produkce činí přibližně 57,58 milionu tun ročně (2018). Ze struktury sójového oleje (znázorněné na Obr. 19) vyplývá, že se v něm vyskytují dvě mastné kyseliny, a to kyselina olejová a kyselina linolová. Průměrný počet dvojných vazeb mezi atomy uhlíku v sójovém oleji je 4,6 na triglycerid, což z něj činí ideální monomer. Nicméně vzhledem k relativně vysoké molekulové hmotnosti a nekonjugovaným dvojným vazbám v řetězci mastných kyselin je reaktivita pro polymeraci volnými radikály poměrně nízká. Dvojně vazby sójového oleje však umožňují snadněji provádět polymeraci kationtovou. Ve většině případů však produkt získaný homopolymerací přírodních rostlinných olejů nemá praktickou aplikační hodnotu. Pro zlepšení mechanických a tepelných vlastností jsou při syntéze využívány olefinové komonomery (např. styren, cyklopentadien nebo divinylbenzen) [30; 39].



Obr. 19: Struktura sójového oleje [39]

Výzkumem v této oblasti se zabývali především Larock a kol. Zpočátku využívali pro přípravu termosetů sójový olej s divinylbenzenem jako výchozí látky a bor trifluorid ethyl ether (BFE) jako iniciátor kationtové kopolymerace. Nicméně v důsledku špatné kompatibility mezi iniciátorem a sójovým olejem došlo k fázové separaci homopolymeru divinylbenzenu. K vyřešení tohoto problému byl iniciátor modifikován přidavkem ethylesteru norského rybiho oleje, čímž byla získána zvýšená kompatibilita divinylbenzenu se sójovým olejem. Pro další zvýšení kompatibility systému olej-divinylbenzen byl použit styren jako hlavní součást kopolymeru a pouze malé množství divinylbenzenu jako síťovacího činidla pro regulaci hustoty síťování (Obr. 20). Vlastnosti získaných termosetů se lišily v závislosti na použitém poměru styrenu a divinylbenzenu. Termosety se vyznačovaly Tg v rozmezí 0–105 °C a Youngovým modulem pružnosti 6–200 MPa [30; 40].



Obr. 20: Schéma kationtové polymerace sójového oleje se styrenem a divinylbenzenem [30]

2.3.6.2 Modifikované rostlinné oleje jako nenasyčené polyestery

Dvojně vazby na dlouhém řetězci rostlinného oleje jsou charakteristické svojí nízkou reaktivitou a přímým vytvrzováním nedochází k dostatečnému zesíťování. Zavedení více reaktivnějších dvojných vazeb mezi atomy uhlíku je účinným způsobem, jak zlepšit vlastnosti termosetů na bázi rostlinných olejů. Jako jedna z nejvíce využívaných modifikačních metod je příprava akrylátové pryskyřice na bázi rostlinného oleje, a to reakcí za otevření kruhu epoxidovaného rostlinného oleje kyselinou methakrylovou nebo hydroxyethylmethakrylátem, kondenzační reakcí akryloylchloridu s rostlinným olejem obsahujícím hydroxylové skupiny či jednostupňovou kondenzační reakcí nenasyčeného rostlinného oleje s kyselinou akrylovou za použití BFE jako katalyzátoru [30].

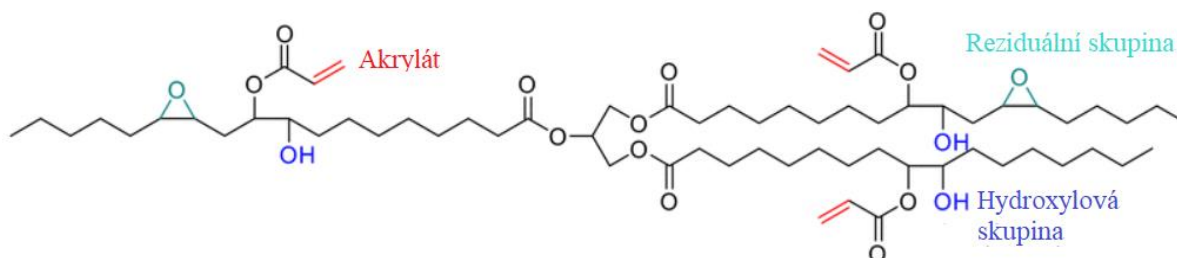
Nejčastěji používanou metodou je reakce za otevření kruhu epoxidovaného rostlinného oleje kyselinou methakrylovou. Tím dochází ke zvýšení počtu reaktivních dvojných vazeb. Nicméně nižší funkčnost rostlinných olejů, stejně jako přirozená flexibilita jejich dlouhých alifatických řetězců, zůstává nezměněna. To je důvod, proč je prakticky nemožné získat vhodné materiály z akrylátových rostlinných olejů pouhou samopolymerací. Mechanické i tepelné vlastnosti, hustotu a tuhost síťování

akrylátových olejů (např. lněného, ricinového, řepkového, sójového atd.) je nutno modifikovat kopolymerací s reaktivními monomery nebo fyzikální modifikací směsí [30].

Mezi nejvíce komerčně dostupné a využívané modifikované rostlinné oleje patří akrylovaný epoxidovaný sójový olej (AESO), jež se široce využívá v povrchových nátěrech. Struktura AESO je vyobrazena na Obr. 21. V posledních letech bylo provedeno množství výzkumů ohledně použití AESO k přípravě vysokomodulových termosetů a kompozitů [30; 41].

Fu a kol. zkoumali vliv IV epoxidovaného sójového oleje (ESO) na tepelné a mechanické vlastnosti termosetových pryskyřic AESO-styren. Bylo zjištěno, že rázová houževnatost a pevnost v tahu klesá s nárůstem IV ESO. Nižší IV ESO indikuje vyšší obsah akrylových dvojných vazeb v AESO. To odpovídá dokonalejšímu zesítnění výsledného termosetu, což vedlo ke zvýšení mechanických vlastností a zvýšení termické odolnosti až do 350 °C [30; 42].

Hydroxylové a zbytkové epoxidové skupiny vzniklé během přípravy AESO mohou reagovat s kyselinami, aminy, anhydridy, izokyanáty a dalšími sloučeninami. Wool a kol. využili reakce maleinanhydridu s hydroxylovými nebo epoxidovými skupinami v AESO za účelem dalšího zlepšení vlastností pryskyřice AESO-styren. Výsledkem byla vyšší hustota příčných vazeb než u pryskyřice AESO-styren v důsledku přítomnosti většího počtu dvojných vazeb, což vedlo ke zvýšení T_g a zvýšení elastického modulu [30; 43].



Obr. 21: Chemická struktura AESO získaná otevřením kruhu epoxidovaného sójového oleje

Kromě akrylace rostlinného oleje je k zavedení relativně vysoce reaktivních dvojných do rostlinného oleje využíván také maleinanhydrid. Wool a kol. zavedli dvojně vazby maleinanhydridového typu do sójového oleje transesterifikací sójového oleje s glycerolem za vzniku monoglyceridu sójového oleje (SOMG) a následnou esterifikací maleinanhydridem. Termosetová pryskyřice SOMG byla získána volnou radikálovou kopolymerací se styrenem. Pro dosažení lepších mechanických a tepelných vlastností pryskyřice byl SOMG před samotnou esterifikací maleinanhydridem modifikován neopentylglykolem a bisfenolem-A. Došlo tak ke zvýšení T_g, elastického modulu a modulu pružnosti v tahu [30; 44].

2.4 Reaktivní biorozpuštědla pro přípravu polyesterových termosetů

Nejčastěji používaným rozpouštědlem při přípravě polyesterových termosetů je styren, a to zejména vzhledem ke své nízké ceně, vysoké reaktivitě, nízké viskozitě a vynikajícím termomechanickým vlastnostem zesítněných pryskyřic. Styren je ovšem charakteristický svým specifickým zápachem a těkavou povahou. V roce 2011 byl styren klasifikován Národním toxikologickým programem jako potenciální karcinogen. Bylo prokázáno, že zbytkový styren se může uvolňovat i z hotových materiálů. Emise těkavého styrenu tedy ohrožují jak životní prostředí, tak i lidi, kteří vyrábějí či manipulují s materiály obsahujícími toto rozpouštědlo. Horní hranice emisí styrenu je regulovaná

a neustále se snižuje, což činí dodržování předpisů obtížnější. Jako další velmi často využívané rozpouštědlo je divinylbenzen (DVB). DVB je derivátem benzenu, který je svou strukturou podobný styrenu, obsahuje dvě nenasycené dvojně vazby, dále má nízkou molekulovou hmotnost a vysokou reaktivitu. U DVB však může snadno dojít k samopolymeraci a není snadné jej mísit s pryskyřicemi. Také toxicita DVB použitého jako síťovacího činidla není zcela objasněná. Tyto poznatky vedly k výzkumu reaktivních ředidel z ekonomických, ekologických a obnovitelných zdrojů. Metody funkcionalizace obnovitelných monomerů za vzniku reaktivních rozpouštědel lze klasifikovat zejména jako modifikace akryláty či methakryláty. Přehled vybraných rozpouštědel z bioprekurzorů nahrazujících styren je uveden v Tab. 4 [30; 45].

Zvláště důležitým parametrem reaktivních rozpouštědel je jejich mísitelnost s bio-UP. Bylo zjištěno, že reaktivní rozpouštědla ze stejných stavebních jednotek jako bio-UP, mohou vykazovat problémy s mísitelností. Tato problematika je stále předmětem výzkumu. Xu a kol. využili isosorbid dimethakrylát jako reaktivní ředidlo k řešení rozpustnosti UP obsahujících isosorbid v běžných reaktivních rozpouštědlech. Panic a kol. využili diethyl itakonát, dibutyl itakonát a diisopropyl itakonát jako reaktivní rozpouštědla pro UP na bázi IA [28; 30; 46].

Tab. 4: Vybraná reaktivní rozpouštědla a jejich bioprekurzory [30]

Bioprekurzor	Reaktivní rozpouštědlo
Furfurylalkohol	Furfuryl methakrylát
Butandiol	Butandiol dimethakrylát
Mastné kyseliny	Methakrylované mastné kyseliny
Eugenol	Methakrylovaný eugenol
Isosorbid	Isosorbid methakrylát
Ethanol/kyselina itakonová	Diethyl itakonát
Lignin	Methakrylované deriváty ligninu
Sojové oleje	Akrylované epoxidované sójové oleje
Guajakol	2-methoxyfenyl methakrylát

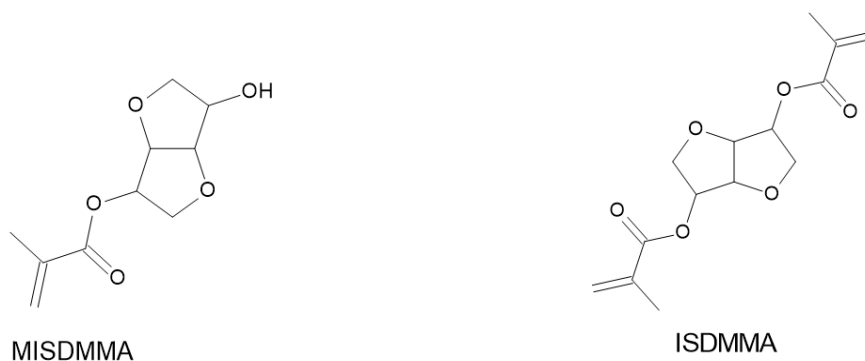
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Volba pryskyřice jako základ matrice biokompozitu

Prvním cílem diplomové práce byla příprava vhodné termosetické polyesterové biopryskyřice pro použití jako matrice kompozitního systému. V rámci této práce byly zkoumány tři typy pryskyřice, a to pryskyřice na bázi isosorbid dimethakrylátu (ISDMMA), pryskyřice (MISDMMA) tvořená směsí monoisosorbid dimethakrylátu (40 hm. %) a diisosorbid dimethakrylátu (60 hm. %) a pryskyřice MPM na bázi kyseliny jablečné, polyethylenglykolu a anhydridu kyseliny methakrylové.

Pryskyřice ISDMMA se vzhledem ke své nízké polaritě vyznačovala špatnou kompatibilitou s lněnými polárními vlákny. Dále je charakteristická velkým polymeračním smrštěním, které se projeví vnitřním pnutím během procesu tepelného vytvrzení. To se rovněž projevuje ve velmi křehké povaze této pryskyřice. Pro odstranění vnitřního pnutí bylo využito změkčovadla ETLAMA ((2-methacryloyloxy)ethyl laktát), s cílem implementovat volný objem do struktury pryskyřice. Po přidání změkčovadla došlo pouze ke snížení viskozity pryskyřice, nicméně kýženého výsledku, v podobě snížení vnitřního pnutí během vytvrzení a zisku rozměrově stabilních vytvrzených těles, nebylo dosaženo. Proto bylo od této pryskyřice pro další výzkum upuštěno.

Pryskyřice MISDMMA je v porovnání s ISDMMA polárnější, což vede k potenciálně lepší adhezi se lněnými vlákny. Během teplotního vytvrzení bylo pozorovatelné také snížení vnitřního pnutí, neboť vytvrzená tělesa byla rozměrově stabilní. Nicméně při syntéze této pryskyřice docházelo k tvorbě svědivých kožních zánětů, a to i přes dodržení všech bezpečnostních zásad. Výchozí látkou při syntéze MISDMMA byla kyselina akrylová, která vzhledem ke své polární povaze má tendenci interagovat s lidskou pokožkou a prostupovat do nižších vrstev epidermu. Proto bylo od této pryskyřice, vzhledem i k manipulaci během procesu výroby kompozitů, pro další výzkum upuštěno.



6-hydroxyhexahydrofuro[3,2-b]furan-3-yl 2-methylprop-2-enoate hexahydrofuro[3,2-b]furan-3,6-diyl bis(2-methylprop-2-enoate)

Obr. 22: Struktura zkoumaných pryskyřic na bázi isosorbidu

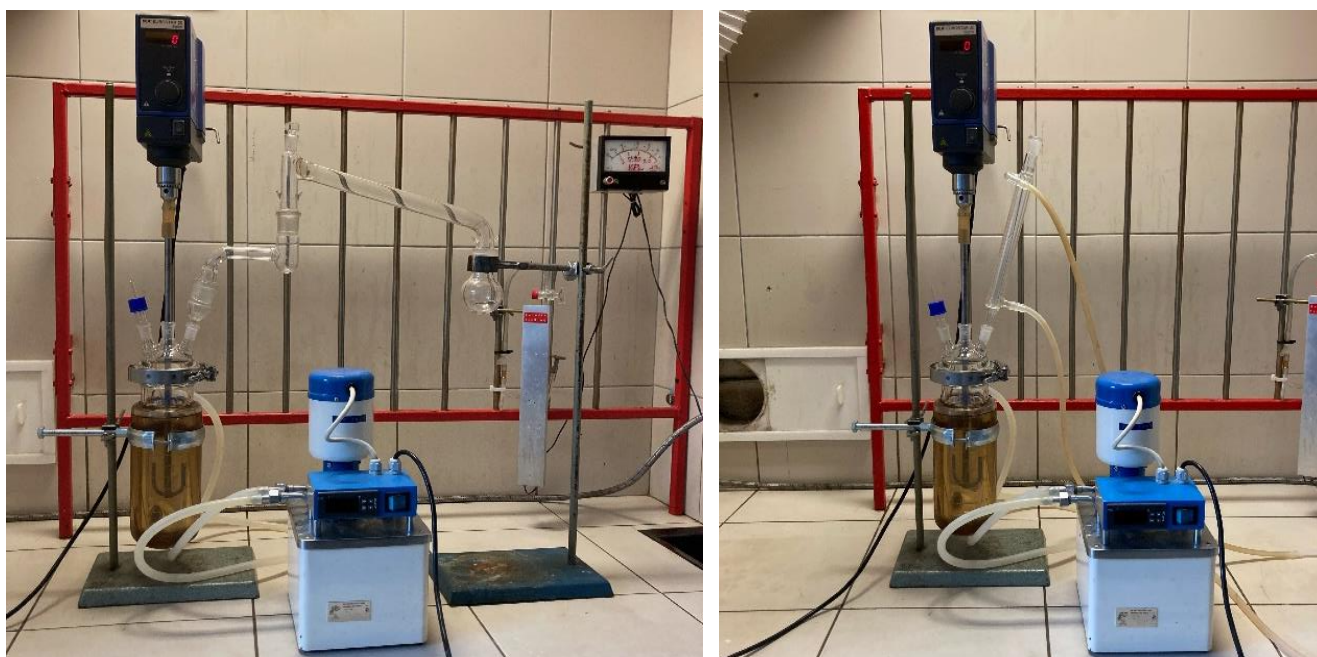
Pryskyřice MPM je oproti ISDMMA více polární a zároveň mnohem méně polární než MISDMMA. Při procesu síťování iniciovaného teplem je dosaženo vzniku rozměrově stabilních těles, neboť nedochází k výraznému vnitřnímu pnutí. V kombinaci MPM se lněnými vlákny jsou biokompozity charakteristické zajímavými termickými a mechanickými vlastnostmi, jež se blíží ke komerčně využívaným kompozitům. Výchozí látky pro syntézu MPM (kyselina jablečná a polyethylenglykol) lze získat navíc čistě z přírodních zdrojů. Při syntéze či manipulaci s pryskyřicí nedocházelo k žádným zdravotním problémům. Pryskyřice MPM byla proto zvolena jako výchozí složka připravovaných biokompozitů.

3.2 Syntéza pryskyřice

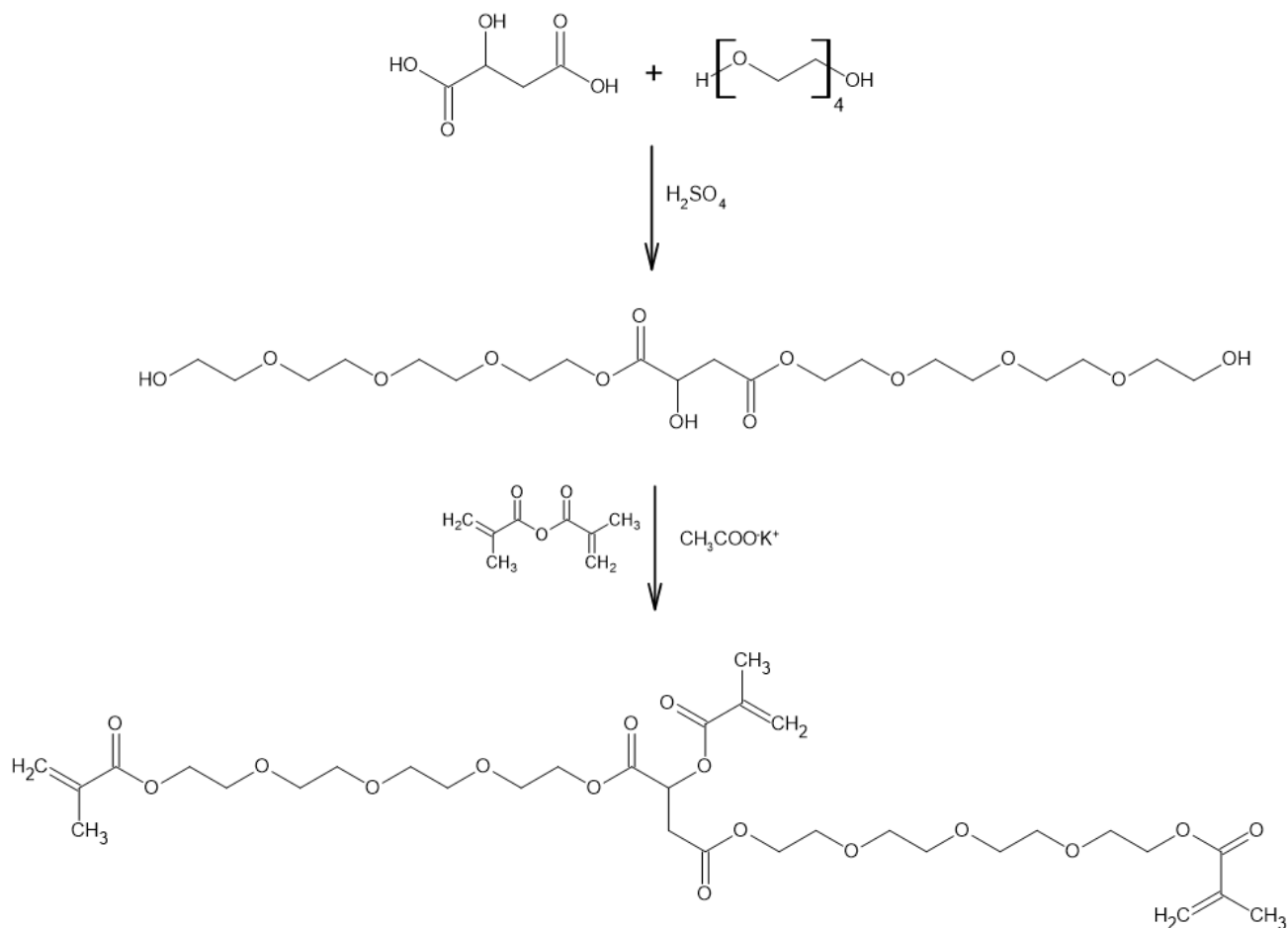
Syntéza pryskyřice MPM se skládá ze dvou kroků, a to esterifikace kyseliny jablečné (MLA) a polyethylenglykolu (PEG) s následnou methakrylací meziprojektu anhydridem kyseliny methakrylové (viz Obr. 24). Vzhledem k faktu, že MLA je dikyselina, je nutné dvojnásobné množství alkoholu, který s ní bude esterifikovat (na jeden mol MLA připadají 2 moly PEG). K celkovému množství MLA a PEG bylo do reakční směsi přidáno 0,1 hm. % kyseliny sírové (96%), která působí jako katalyzátor reakce. Esterifikace následně probíhala za sníženého tlaku (5 kPa), při teplotě 140–150 °C po dobu, než je vydestilována veškerá voda (3–4 h). Po spočtení teoretické molární hmotnosti meziprojektu ($498 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) byl napočítán trojnásobný molární ekvivalent anhydridu kyseliny methakrylové, neboť každá molekula PEG i MLA obsahuje OH skupinu, která funguje jako nukleofilní skupina pro methakrylaci. Jako katalyzátor methakrylace byl použit octan draselný (99%) v zastoupení 1 hm. %. Methakrylace proběhla při teplotě 60–70 °C po dobu 72 h. Purifikace produktu MPM byla provedena neutralizací roztokem hydroxidu sodného do čísla kyselosti menší než 0,75 mg KOH/g.

Tab. 5: Specifikace použitých chemikálií při syntéze MPM

Kyselina jablečná (CAS: 636-61-3)	Anhydrid kyseliny methakrylové (CAS: 760-93-0)	Poly(ethylenglykol)200 (CAS: 25322-68-3)
- Výrobce: Sigma-Aldrich	- Výrobce: Sigma-Aldrich	- Výrobce: Sigma-Aldrich
- $M_m = 134,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	- $M_m = 154,16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	- $M_m = 200,00 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	- $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	- $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$



Obr. 23: Aparatura esterifikace kyseliny jablečné a polyethylenglykolu (vlevo) a aparatura methakrylace (vpravo)



Obr. 24: Reakční schéma syntézy a následné methakrylace pryskyřice MPM

3.3 Charakterizace pryskyřice

3.3.1 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrum pryskyřice MPM bylo získáno přímou infuzí do hmotnostního spektrometru Agilent Ion Trap 6320 LC/MS. Vzorek byl nadávkován do iontového zdroje Hamiltonovou injekční stříkačkou s lineárním dávkovačem ($300 \mu\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$). Parametry měření jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6: Parametry hmotnostního spektrometru

Typ skenu	Úplný sken a sken produktu
Mód ionizace	ESI +
Skenovací rozpětí	300–1200 m/z
Sušící plyn	$10 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$
Teplota sušícího plynu	$350 \text{ }^\circ\text{C}$
Nebulizér	172 kPa

3.3.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Charakterizace syntetizované pryskyřice byla provedena pomocí infračerveného spektrometru Tensor 27 od společnosti Bruker. Pro měření byl zvolen odrazový mód s diamantovým krystalem. Rozsah měření byl nastaven na 4000–650 cm⁻¹, počet snímků jednoho měření na 32.

3.3.3 Kinetika vytvrzování metodou diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Charakteristika kinetiky radikálového vytvrzování syntetizované biopolyesterové pryskyřice MPM byla provedena metodou DSC na přístroji DSC 2500 od společnosti TA Instruments. Jako iniciátory byly použity Perkadox 16 (0,2 hm. %) a BP 50–FT (1,0 hm. %). Vzorky o hmotnosti 5–10 mg byly zahřívány rychlostí 5–20 °C/min na teplotu 180 °C a poté chlazeny na teplotu 30 °C rychlostí 10 °C/min. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře. Vzorky byly hermeticky uzavřeny v hliníkových pánvičkách.

Pro popsání polymerizační aktivity pryskyřice MPM byla zvolena Kissingerova teorie, jejíž matematický zápis je popsán vztahem 3.3.3.

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{E}\right) - \frac{E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (3.3.3)$$

kde:

β = rychlost ohřevu (°C/min);

T_p = teplota exotermního píku (°C);

A = předexponenciální faktor (-);

E = aktivační energie reakce (J/mol);

R = plynová konstanta (J/(mol·K)).

3.3.4 Viskozimetrie

K měření viskozity pryskyřice byl využit viskozimetr VISCOMETER DV-II+ Pro EXTRA od společnosti BROOKFIELD. Pro měření smykové viskozity byla zvolena geometrie pro viskózní kapaliny. Otáčky geometrie byly nastaveny na 30 otáček za minutu. Syntetizovaná pryskyřice o objemu 300 ml byla temperována v kádince (na teplotu 22,9 °C) ve vodní lázni. Následně byl sledován vliv methakrylace pryskyřice na změnu hodnoty smykové viskozity.

3.3.5 Měření kontaktního úhlu

Měření kontaktního úhlu bylo provedeno na přístroji OCA 15 od společnosti Advex Instruments. K vyhodnocení jednotlivých kapek byl použit program SeeSystem. Jako platforma bylo použito silanizované podložní sklíčko a celulózový povrch ve formě celofánu. Pro porovnání naměřených výsledků pryskyřice MPM bylo do měření zahrnuto také měření kontaktního úhlu komerčně využívané nenasyčené polyesterové pryskyřice (UP).

3.4 Příprava kompozitních těles metodou ručního kladení

V rámci optimalizace plniva a výztuže, byly dílčí měření prováděny na rozměrově normovaných kompozitních trácích, které byly připraveny ručním kladením impregnovaných vláken do formy zhotovené ze silikonového kaučuku (Lukopren). Pro možnost porovnávání výsledků bylo objemové

zastoupení vláken ve všech trámčích zvoleno na 18 obj. %. Po dokončení optimalizačního procesu všech komponent kompozitního systému byla teprve vyrobena finální podoba výrobku, a to v podobě pultrudovaného profilu.

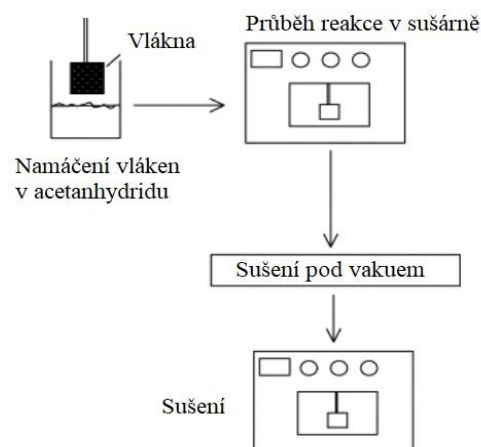
3.5 Optimalizace výztuže a plniva

3.5.1 Lněná vlákna

Zvolenou výztuží připraveného kompozitu byla lněná vlákna o délkové hmotnosti 1000 tex od společnosti Safilin. Tyto vlákna jsou vhodná pro zpracování technologií pultruze, neboť jsou označeny jako mírně kroucené neboli „*low twisted*“. Lněná vlákna nebyla výrobcem modifikována žádnou povrchovou úpravou. Vlákna byla před použitím sušena v sušárně při teplotě 80 °C po dobu 12 h. V rámci své diplomové práce jsem se věnoval povrchové úpravě vláken za účelem zvýšení jejich adheze k polymerní matici.

3.5.2 Úprava vláken acetylací

Acetylace vláken byla provedena ponořením svazku vláken do acetanhydridu po dobu 1 minuty. Následně byla vlákna vytažena, zbavena přebytečného acetanhydridu vysušením při laboratorní teplotě po dobu 3 minut a umístěna do vyhřáté sušárny na 120 °C po dobu 1; 2; 4 a 6 hodin. Po vytažení se sušárny byla vlákna umístěna do vakuové sušárny na teplotu 120 °C při tlaku 1,5 kPa po dobu 2 hodin. Takto připravená vlákna byla sušena ještě po dobu 12 hodin za atmosférického tlaku a následně umístěna do exikátoru. Schéma procesu acetylace je vyobrazeno na Obr. 25. Podstata tohoto procesu je popsána již v kapitole 2.2.4.4.



Obr. 25: Schématické znázornění procesu acetylace lněných vláken [47]

Specifikace acetylačního činidla:

Acetanhydrid (CAS: 108-24-7)

- Výrobce: Honeywell
- Bezbarvá kapalina
- $M_r = 102,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho (20 \text{ °C}) = 1,08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Čistota: 99%

3.5.3 Úprava vláken mercerizací

Svazky vláken byly upraveny 5% roztokem NaOH, ve kterém byly ponořeny 30 minut. Po vyjmutí z roztoku byla vlákna vypláchnuta destilovanou vodou do neutrální hodnoty pH. Následně byla vlákna umístěna do sušárny o teplotě 80 °C po dobu 12 hodin. Vysušená vlákna byla umístěna do exikátoru do doby využití.

Specifikace NaOH:

Hydroxid sodný. (CAS: 1310-73-2)

- Výrobce: Penta
- Perličky
- $M_r = 40,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- Čistota: p.a.

3.5.4 Úprava mercerizací s následnou acetylací vláken

Lněná vlákna byla nejprve upravena roztokem NaOH (postup popsán v kapitole 3.5.3) a následně upravena acetylací (postup popsán v kapitole 3.5.2). Takto připravená vlákna byla opět uchovávána v exikátoru.

3.5.5 Charakterizace povrchové úpravy vláken

3.5.5.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop VEGA TESCAN (s detektorem sekundárně odražených elektronů) byl použit pro pořízení snímků povrchu acetylovaných i neupravených vláken. Dále byly mikroskopem pořízeny snímky podélných řezů pultrudovaných kompozitů a bylo sledováno mezifázové rozhraní mezi vlákny a maticí. Detail měření je uveden v legendě u každého snímku.

3.5.5.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Charakterizace vzniklých vazeb mezi molekulami acetanhydridu a NaOH s povrchem vláken byla provedena za stejných podmínek, jako charakterizace pryskyřice MPM v kapitole 3.3.2.

3.5.5.3 Sledování vlivu povrchové úpravy vláken na odezvu tahového namáhání

Tahová zkouška celých svazků lněných vláken byla provedena v souladu se zněním normy ASTM D3822/D3822M na zařízení Zwick Z 010 za pomoci pneumaticky ovládaných čelistí. Délka testovaných svazků byla 100 mm a rychlost tažení byla nastavena na 5 mm/min. Pro optimální citlivost měření byla použita měřicí hlava s maximálním zatížením do 500 N. Zkouška byla ukončena při poklesu síly o 80 %. Tahová zkouška svazků vláken je vyobrazena na Obr. 26.



Obr. 26: Instrumentace tahové zkoušky vláken

3.5.6 Stanovení obsahu vlhkosti a tepelné odolnosti vláken

Pro stanovení obsahu vlhkosti a tepelné odolnosti lněných vláken byla provedena měření na termogravimetru Q 500 od společnosti TA Instruments. Vlákná byla temperována na 40 °C. Vzorky upravených i neupravených vláken v platinových pánvičkách byly následně zahřívány rychlostí 10 °C/min na teplotu 650 °C. Poté bylo přepnuto na oxidační atmosféru s isothermní výdrží 10 min. Následně byl sledován hmotnostní úbytek vzorku.

3.5.7 Volba částicového plniva

Během optimalizace matrice bylo jako částicového plniva využito Poly(3-hydroxybutyrátu) (P3HB), vápence a mastku. Plniva byla vždy do matrice přimíchána v zastoupení 2; 5; 10 hm. %. Poté byl sledován vliv přídavku jednotlivých částic na změnu maximálního ohybového napětí kompozitního trámce.

Mastek a vápenec byl vybrán jako zástupce anorganických plniv, neboť vzhledem k jejich příznivé ceně se jedná o nejvíce využívaná částicová plniva. P3HB byl vybrán jako zástupce organických plniv, neboť se jedná o biokompatibilní, udržitelný a plně biodegradabilní polymer. Přidáním P3HB dochází také ke zvýšení obsahu biosložky kompozitu.

Specifikace použitých částicových plniv:

P3HB (CAS: 29435-48-1)

- Výrobce: TianAn Biologic Materials Co.
- Šarže: 2252
- $M_w = 530 \pm 60$ kDa
- $T_i = 172,8 \pm 0,5$ °C
- $T_g = -0,8 \pm 0,2$ °C
- $\rho (20 \text{ °C}) = 1,22 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

Mastek KT5 (CAS: 14807-96-6)

- Výrobce: KOLTEX COLOR s.r.o.
- Bělost (CIE L) = 96,8
- ρ (20 °C) = 2,73 g·cm⁻³
- Sypná váha (síto 25 μ m) = 510 g·dm⁻³

Vápenec (CAS: 1317-65-3)

- Výrobce: Omya CZ s.r.o.
- Uhlíčan vápenatý, jemná moučka
- ρ (20 °C) = 2,60–2,80 g·cm⁻³

3.6 Kompozitní materiál

3.6.1 Použitá matrice

Pro přípravu finální podoby pultrudovaného kompozitu byl použit syntetizovaný bioprekurzor MPM. Celkové složení matrice a zastoupení jednotlivých složek je uvedeno v Tab. 7. Jednotlivá aditiva a iniciátory jsou komerčně využívány. Bližší charakterizace aditiv a použitých iniciátorů je uvedena níže pod tabulkou. Charakterizace nenasyčené polyesterové biopryskyřice MPM je popsána již v kapitole 3.3. Složení matrice je totožné s matricí, použité při přípravě kompozitních těles metodou ručního kladení.

Tab. 7: Složení matrice

Název složky	Funkce	Zastoupení (hm. %)
MPM	Pryskyřice	97,6
Salisol 3	UV stabilizátor	0,2
MOLD WIZ INT-PUL-24	Lubrikant/Separátor	1,0
Perkadox 16	Iniciátor (nízkoteplotní)	0,2
BP 50-FT	Iniciátor (vysokoteplotní)	1,0

Specifikace aditiv a iniciátorů:

Salisol 3 (CAS: 131-57-7)

- Výrobce: Salicylates and Chemicals
- Světle žlutý prášek
- UV-A filtr na bázi oxybenzonu
- $M_r = 228,2$ g·mol⁻¹
- ρ (20 °C) = 1,20 g·cm⁻³

MOLD WIZ INT-PUL-24

- Výrobce: AXEL
- Separátor na bázi organických kyselin, esterů a aminů
- ρ (20 °C) = 0,62 g·cm⁻³
- Viskozita (25 °C) = 100–180 cPs

Iniciátor Perkadox 16 (CAS: 15520-11-3)

- Výrobce: Nouryon
- Bílá, práškovitá látka
- $M_r = 398,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 1,13 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Kritická teplota (SADT) = 40 °C
- Poločas rozpadu (1 h) = 64 °C

Iniciátor BP 50–FT (CAS: 94-36-0)

- Výrobce: UNITED INITIATORS
- Bílá, práškovitá látka
- $M_r = 242,2 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- $\rho (20 \text{ }^\circ\text{C}) = 0,62 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
- Kritická teplota (SADT) = 60 °C
- Poločas rozpadu (1 h) = 92 °C

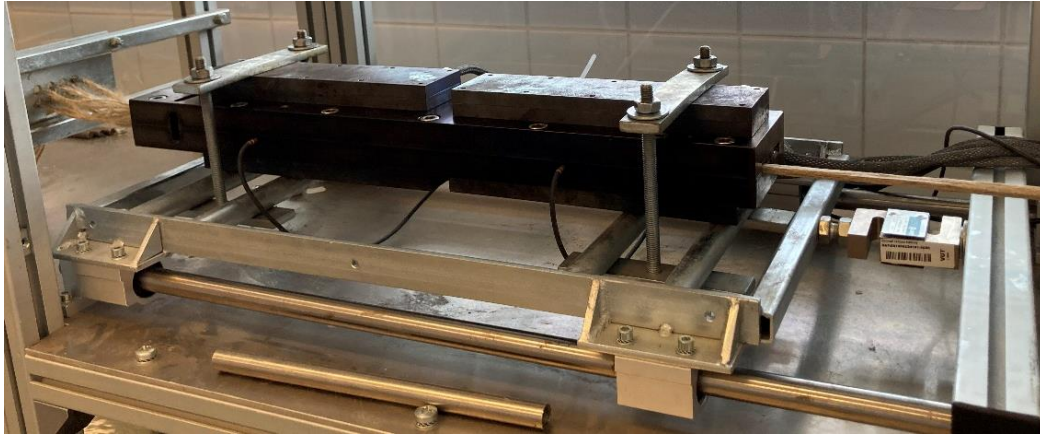
3.6.2 Použitá výztuž a plnivo

Pro výrobu finální podoby kompozitního materiálu metodou pultruze byl zvolen P3HB jako částicové plnivo v zastoupení 10 hm. % (na základě výsledků uvedených v kapitole 4.2.1). Jako výztuž byla použita vysušená acetylovaná/neupravená lněná vlákna v zastoupení 58 obj. %. Jedná se o maximální možné plnění (v kombinaci s částicovým plnivem) vzhledem k technologickým limitům laboratorní verze pultruzní linky.

3.6.3 Výroba kompozitu metodou pultruze

Výroba kompozitního profilu probíhala na zmenšené verzi průmyslově používaných pultruzních linek (viz Obr. 27). Rozměr formy byl v závislosti na rozměrech kompozitního profilu zvolen na 8×4 mm, neboť se jedná o standartní rozměr, který může být podroben zkouškám mechanických a termických vlastností dle platných ASTM norem. Pro přípravu vzorků vhodných pro tahovou zkoušku byl zvolen specifický rozměr formy 12,7×2,0 mm.

Pultruzní forma byla vyhřívána dvouzónově. Teplota zón byla nastavena na 120 a 140 °C. Rychlost odtahu vytvrzeného profilu byla nastavena na 0,3 m·min⁻¹. Profily byly následně vloženy do sušárny na 140 °C na dobu 30 min pro optimální dotvrzení. Kontrola vytvrzení kompozitů byla provedena metodou DSC. Vytvrzené kompozitní profily byly uskladněny po dobu jednoho týdne při laboratorní teplotě, aby došlo k odstranění vnitřního pnutí materiálu. Po uplynutí této doby byly profily řezány na požadovanou délku a testovány.



Obr. 27: Použitá laboratorní pultruzní linka (detail na formu)

3.6.4 Mechanické a termické vlastnosti

3.6.4.1 Tříbodová ohybová zkouška

Tříbodová ohybová zkouška pultrudovaných kompozitních profilů i těles připravených ručním kladením v rámci optimalizace kompozitního systému byla provedena v souladu se zněním normy ASTM D 790 na přístroji Zwick Z 010. Pro optimální citlivost měření byla použita měřící hlava s maximálním zatížením do 10 kN.

Testovaná tělesa byla charakteristická rozměry: délka $l = 80$ mm, šířka $b = 8$ mm a tloušťka $h = 4$ mm. Pro každé měření bylo testováno vždy 7 vzorků.

Vzdálenost spodních podpěr byla nastavena na 64 mm a rychlost zatěžování trnu na 2 mm/min. Hodnota předzatížení trnu byla nastavena na 5 N. Měření bylo ukončeno při poklesu napětí o 50 %.

Sledovanými veličinami během měření byl modul pružnosti a maximální ohybové napětí. Ohybové napětí materiálu bylo zjištěno na základě vztahu (3.6.4) a modul pružnosti v ohybu ze vztahů (3.6.5) a (3.6.6).

$$\sigma_f = \frac{3 \cdot F \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (3.6.4)$$

kde:

- σ_f = ohybové napětí (MPa);
- F = síla (N);
- L = vzdálenost podpěr (mm);
- b = šířka tělesa (mm);
- h = tloušťka tělesa (mm).

$$s_i = \frac{\varepsilon_{fi} \cdot L^2}{6 \cdot h} \quad (3.6.5)$$

kde:

- s_i = aktuální hodnota průhybu (mm);
- L = vzdálenost podpěr (mm);
- ε_{fi} = hodnota ohybové deformace (-);
- h = tloušťka tělesa (mm).

$$E_f = \frac{(\sigma_{f2} - \sigma_{f1})}{(\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1})} \quad (3.6.6)$$

kde:

- E_f = modul pružnosti (GPa);
- σ_{f2} = ohybové napětí v průhybu s_2 (MPa);
- σ_{f1} = ohybové napětí v průhybu s_1 (MPa);
- ε_{f2} = 0,0025 (-);
- ε_{f1} = 0,0005 (-).

3.6.4.2 Ohyb na krátkou vzdálenost (SBS)

Ohybová zkouška na krátkou vzdálenost neboli „*short beam shear test*“ byla provedena v souladu se zněním normy ASTM D2344/D2344-00 na přístroji Zwick Z 010. Pro provedení zkoušky byla použita měřicí hlava s maximálním zatížením do 10 kN. Geometrie ohybu byla opět zvolena třibodová se zatěžujícím trnem o poloměru $1,5 \pm 0,1$ mm a rozpětím podpěr 16 mm. Rychlost testování byla nastavena na 1 mm/min s předzatížením testovacího tělesa 5 N. Zkouška byla ukončena při poklesu měřené síly o 10 %.

Byly proměřeny dvě série pultrudovaných vzorků po 7 kusech. Rozměry vzorků byly uzpůsobeny podmínkám normy tak, aby poměr délky ku tloušťce vzorku byl 6. Délka vzorků tak byla 24 mm a tloušťka 4 mm. Sledovanou veličinou byla interlaminární smyková pevnost, která byla vypočtena ze vztahu 3.6.7.

$$T = \frac{3 \cdot F}{4 \cdot t \cdot b} \quad (3.6.7)$$

kde:

- T = interlaminární smyková pevnost (MPa);
- F = maximální zatížení (kN);
- t = tloušťka vzorku (mm);
- b = výška vzorku (mm).

3.6.4.3 Zkouška rázové houževnatosti

Zkouška rázové houževnatosti byla provedena v souladu se zněním normy ISO 179-2 za použití Rázového Charpyho kladiva Zwick s energií 10,8 J a padající rychlostí 3,46 m/s. Testovaná tělesa v počtu 6 kusů byla charakterizována délkou 80 mm, šířkou 8 mm a výškou 4 mm. Z naměřených hodnot energie potřebné k přeražení vzorku byla dle vztahu 3.6.8 vypočtena rázová houževnatost tělesa.

$$A_n = \frac{E}{h \cdot b} \quad (3.6.8)$$

kde:

- A_n = rázová houževnatost tělesa ($J \cdot mm^{-2}$);
- E = energie potřebná k porušení tělesa (J);
- h = tloušťka vzorku (mm);
- b = šířka vzorku (mm).

3.6.4.4 Tahová zkouška výpočet teoretického Youngova modulu pružnosti

Tahová zkouška pultrudovaných kompozitních vzorků byla provedena na zařízení Instron 5985 v souladu se zněním normy ASTM D 3039/D 3039M. Vzdálenost čelistí byla nastavena 100 mm a rychlost zatěžování na 1 mm/min. Sledovanou veličinou byl modul pružnosti v tahu, jež byl získán z elastické části tahové křivky za použití extenzometru, maximální tahové napětí a deformace při maximálním protažení.

Dále byly tahové zkoušce podrobeny vzorky matrice připravené odlitím do silikonové formy o standardizovaných rozměrech.



Obr. 28: Instrumentace tahové zkoušky za použití extenzometru

Teoretický modul pružnosti byl spočítán na základě vztahu 3.6.9. přičemž modul pružnosti matrice (získaný experimentálně) činí $614,0 \pm 10,2$ MPa a modul pružnosti vláken odpovídá průměru hodnoty, jež uvádí výrobce (65 GPa). Tato hodnota byla následně porovnána s experimentálně zjištěným Youngovým modulem pružnosti kompozitů.

$$E_c = E_f \cdot v_f + E_m \cdot (1 - v_f) \quad (3.6.9)$$

kde:

E_c = Youngův modul pružnosti kompozitu (GPa);

E_f = modul pružnosti vláken (GPa);

E_m = modul pružnosti matrice (GPa);

v_f = objemové zastoupení vláken (-).

3.6.4.5 Stanovení teploty průhybu při zatížení (HDT)

Stanovení teploty průhybu při zatížení neboli „Heat Distortion Temperature“ bylo provedeno v souladu se zněním normy ČSN EN ISO 294-4 (metoda A, B). Kompozitní profily (o rozměrech $80 \times 8 \times 4$ mm) byly vloženy do olejové lázně na podpěry vzdálené 64 mm. Pomocí termostatu byl nastaven teplotní program ohřevu lázně na 30–180 °C s rychlostí ohřevu 2 °C/min. Napětí působící na těleso bylo obdobně jako teplotní program zvoleno dle normy s hodnotou 0,45 MPa (metoda B) a 1,80 MPa (metoda A). Pro měření průhybu byly využity digitální úchylkoměry propojené s počítačem.

3.6.4.6 *Dynamická mechanická analýza (DMA)*

Pro stanovení dynamického modulu, ztrátového modulu a mechanického ztrátového činitele vyrobených kompozitních vzorků byla provedena dynamická mechanická analýza na zařízení DMA 2980 od společnosti TA Instruments. Pro porovnání výsledků byly metodou DMA testovány i vzorky samotné matrice MPM. Geometrie uspořádání byla zvolena „*dual-cantilever*“. Vzorky o délce 60 mm byly proměřeny dle následující metody:

- Frekvence zatěžování 1 Hz, amplituda 10 μm
- Ustálení teploty na 30 °C
- Výdrž na teplotě 30 °C po dobu 3 min
- Ohřev na teplotu 120 °C rychlostí 3 °C/min

3.6.4.7 *Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)*

Metodou DSC byla určena teplota skelného přechodu matrice a pultrudovaných kompozitů. Dále byla ověřena úplnost vytvrzení těchto profilů, čímž byla zkontrolována správnost nastavení parametrů výroby. Měření proběhlo na přístroji DSC 2500 od společnosti TA Instruments. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min na teplotu 200 °C. Vzorky byly uzavřeny v hliníkových pánvičkách. Pro ověření úplnosti vytvrzení byly provedeny dva cykly měření.

3.6.4.8 *Termogravimetrická analýza (TGA) a stanovení indexu tepelné odolnosti*

Pro sledování vlivu úpravy lněných vláken acetylací na termické vlastnosti zhotoveného kompozitu byla využita TGA analýza. Jako referenční vzorek byl použit kompozit bez upravených lněných vláken. Průběh metody je již popsán v kapitole 3.5.6. Dále byl z TGA křivek vyhodnocen index tepelné odolnosti materiálu, jež byl spočítán ze vztahu 3.7.0 [48].

$$T_s = 0,49 \cdot [T_5 + 0,6 \cdot (T_{30} - T_5)] \quad (3.7.0)$$

kde:

T_s = index tepelné odolnosti (-);

T_5 = teplota při 5% úbytku hmotnosti (°C);

T_{30} = teplota při 30% úbytku hmotnosti (°C).

3.6.4.9 *Stanovení nasákavosti*

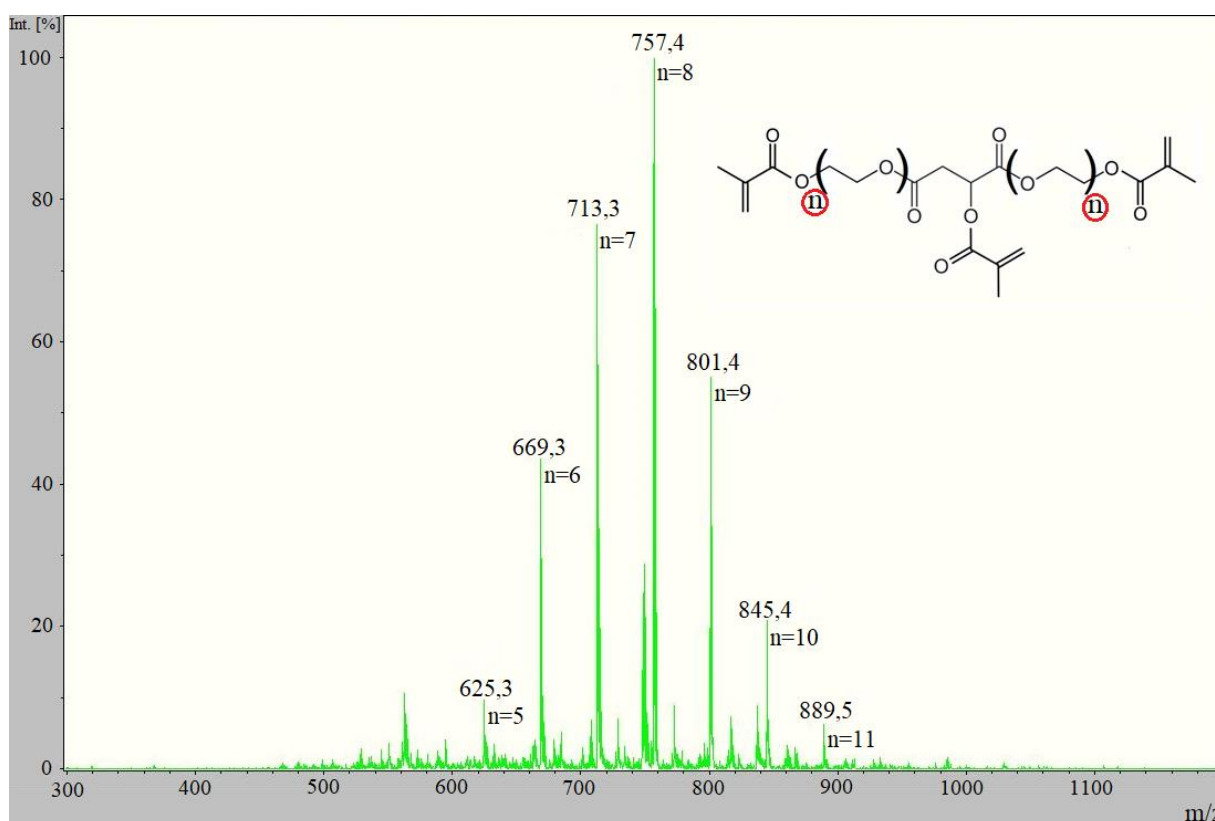
Nasákavost kompozitních vzorků byla provedena v souladu se zněním normy ISO 62. Vždy tři vzorky byly vysušeny při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Následně byly vysušené vzorky zváženy na analytických vahách (s přesností na desetinu miligramu) a umístěny do kádinky s destilovanou vodou (100 ml vody na vzorek). Vzorky byly každých 24 hodin vyjmuty z kádinky, osušeny filtračním papírem a zváženy. Měření bylo ukončeno po sedmi dnech, kdy už se hmotnost vzorků příliš nelišila od hmotnosti zaznamenané předchozí den.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Charakterizace pryskyřice

4.1.1 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie jako charakterizační metoda byla vybrána z toho důvodu, protože umožňuje strukturní ověření esterifikace MLA s PEG a následnou methakrylací meziprojektu anhydridem kyseliny methakrylové. Získané hmotnostní spektrum pryskyřice MPM je zobrazeno na Obr. 29. Ze spektra vyplývá, že struktura (která má vysokou molekulovou hmotnost a je polymerizovatelná) obsahuje rozložení monomerů PEG, což potvrzuje úspěšnost esterifikace i následné methakrylace. Přesné rozdíly píků 44 m/z odpovídají jednotlivým monomerům, které jsou znázorněny od $n = 5$ –11. To dokládá, že struktura je tvořena strukturou PEG₂₀₀. Nárůst molekulové hmotnosti odpovídá zobrazené struktuře. Potvrzení methakrylových skupin ve struktuře bylo provedeno také polymerizací monomeru, neboť pouhý ester PEG a MLA nelze radikálově polymerizovat.

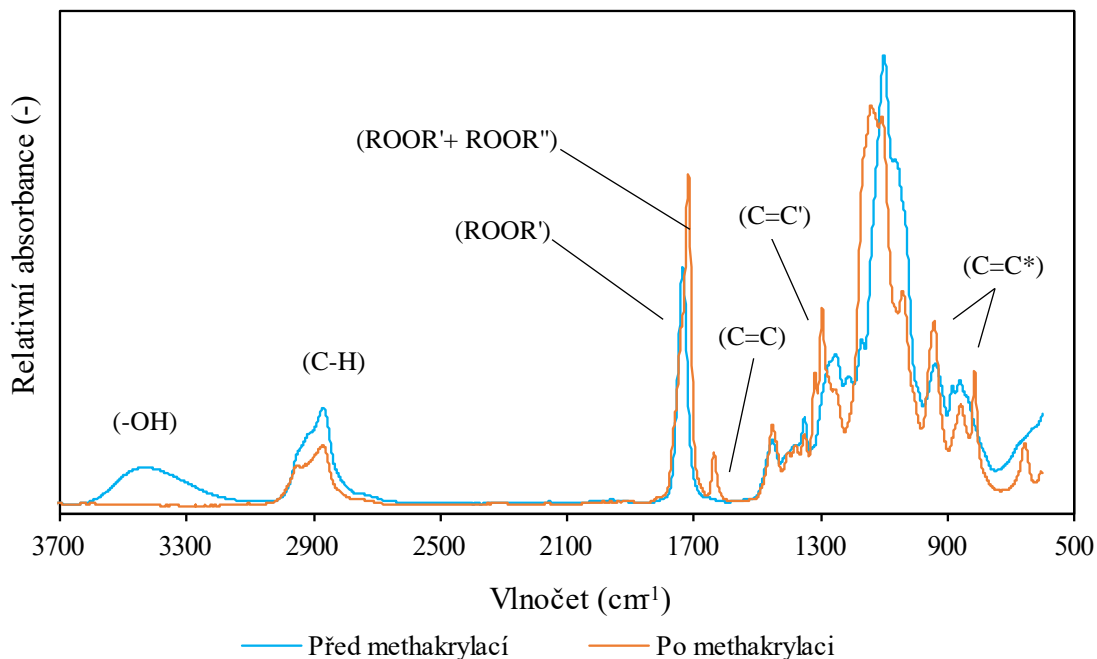


Obr. 29: Hmotnostní spektrum pryskyřice MPM se zjevnými rozdíly v počtu monomerních jednotek PEG

4.1.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro potvrzení výsledků charakterizace pryskyřice pomocí MS byla použita FTIR analýza pryskyřice MPM a meziprojektu syntézy pryskyřice před methakrylací. Tyto spektra jsou uvedena na Obr. 30. Z proložení spekter je na první pohled patrný pokles intenzity absorpance -OH skupin při vlnočtu 3430 cm^{-1} vlivem methakrylace, což potvrzuje úspěšný průběh této reakce. Dále dochází k poklesu intenzity absorpance C-H (2860 cm^{-1}) vazeb alkanu, jež vypovídá o změně struktury látky.

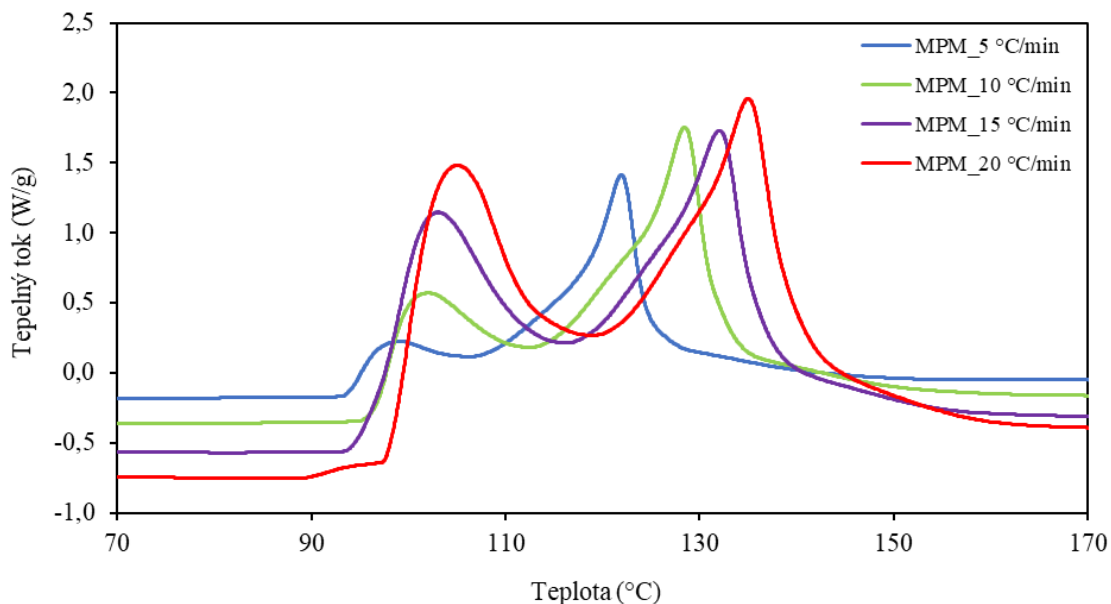
Při vlnočtu 1730 a 1720 cm^{-1} lze pozorovat posun a nárůst intenzity absorpance methakrylované pryskyřice. Tento jev je dán methakrylací esteru MLA a PEG (ROOR') za vzniku methakrylovaných esterů (ROOR"). V oblasti tzv. otisku palce (1640; 1290; 940 a 815 cm^{-1}) se pak nachází další potvrzení úspěšné methakrylace v podobě nárůstů intenzit absorpací alkenů vlivem vzniku nasycených vazeb, jež se účastí následné síťovací reakce pryskyřice.



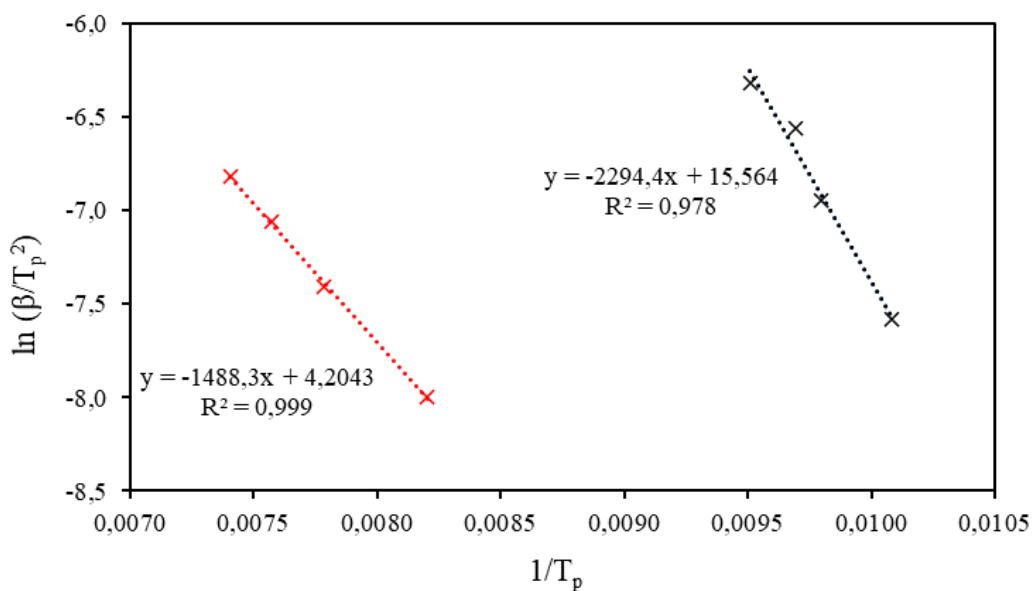
Obr. 30: FTIR spektra syntetizované pryskyřice MPM; (-OH) značí „stretching“ alkoholu, (C-H) značí „stretching“ alkanu, (ROOR') i (ROOR'+ ROOR'') značí „stretching“ C=O vazby esteru, (C=C) značí „stretching“ alkenu, (C=C*) značí „bending“ alkenu

4.1.3 Kinetika vytvrzování

Metodou DSC byla zkoumaná kinetika radikálového vytvrzení pryskyřice MPM (viz Obr. 31). V grafu jsou vyobrazeny DSC křivky vytvrzování při rychlostech ohřevu 5–20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Dva exotermní píky v rámci jedné rychlosti ohřevu jsou dány použitím dvou iniciátorů (Perkadox 16 a BP 50–FT). Lze pozorovat, že celková entalpie (plocha) píků roste v závislosti na zvyšující se rychlosti ohřevu, což je způsobeno rychlejším rozpadem iniciátorů. Z maximálních hodnot jednotlivých píků byla odečtena teplota, která byla dosazena do Kissingerovy teorie (jejíž grafické znázornění i s koeficienty spolehlivosti je uvedeno na Obr. 32). V Tab. 8 uvedené níže jsou zaznamenány dílčí hodnoty teplot maxima píků, jež byl použity pro výpočet aktivačních energií jednotlivých iniciátorů, přičemž uvolněná aktivační energie při tvorbě sítě je ukazatelem spontánnosti děje. U iniciátoru, který se rozpadá při nižší teplotě (Perkadox 16) byla vypočtena větší aktivační energie, než aktivační energie u iniciátoru BP 50–FT, který se rozpadá při vyšší teplotě. To je dáno tím, že dochází napřed k částečné polymeraci směsi již vlivem použití nízkoteplotního iniciátoru. Vysokoteplotní peroxid posléze iniciuje zesítnění už pouze omezeného množství polymerizovatelných dvojných vazeb.



Obr. 31: DSC záznam pryskyřice MPM při rozdílné rychlosti ohřevu

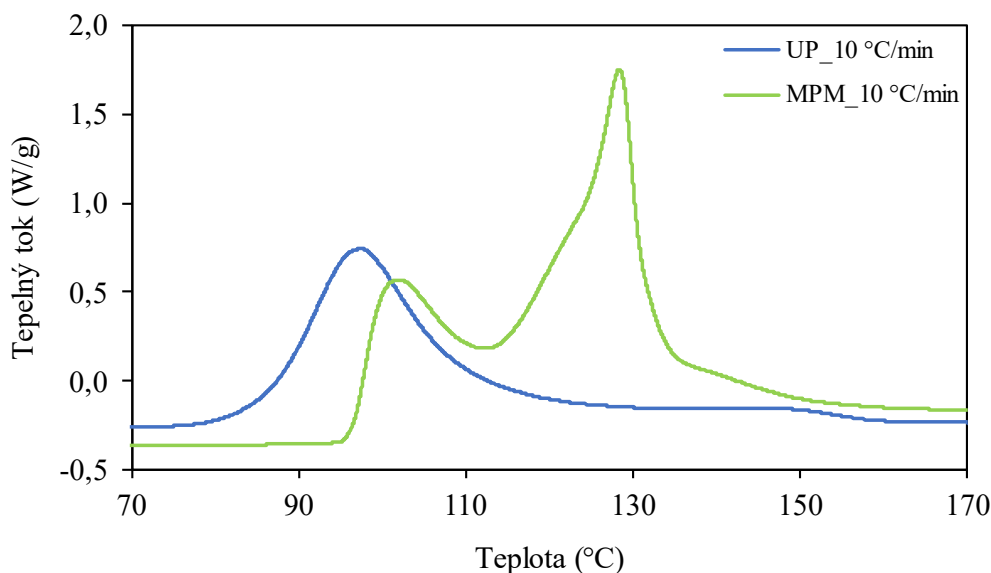


Obr. 32: Grafické znázornění kinetického Kissingerova modelu

Tab. 8: Charakterizace kinetiky vytvrzování MPM z dat naměřených metodou DSC dle Kissingerovy teorie (P1 značí teplotu píku nízkoteplotního iniciátoru, P2 značí teplotu píku vysokoteplotního iniciátoru, E značí aktivační energii a ln A značí předexponenciální faktor)

Píky	5 (°C/min)	10 (°C/min)	15 (°C/min)	20 (°C/min)	E (kJ/mol)	ln A (-)
P1 (°C)	99,20	102,08	103,13	105,16	190,76	23,30
P2 (°C)	121,88	128,44	132,04	134,99	123,71	11,51

Na Obr. 33 lze pozorovat porovnání DSC křivek vytvrzení komerční UP pryskyřice a syntetizované biopryskyřice MPM za použití stejného iniciačního systému. Na první pohled je znatelný rozdíl entalpií vytvrzování pryskyřic, jež se projevuje ve tvaru exotermních píků. Zatímco u komerční UP pryskyřice je vliv vysokoteplotního iniciátoru téměř zanedbatelný, u pryskyřice MPM je iniciátor BP 50–FT pro správné vytvrzení naprosto nepostradatelný. Vzhledem k této skutečnosti je při použití stejného iniciačního systému nutné vytvrzování za vyšších teplot (případně delších časů), než při vytvrzování komerčních UP.



Obr. 33: Porovnání DSC křivek pryskyřice MPM a komerčně využívané UP pryskyřice

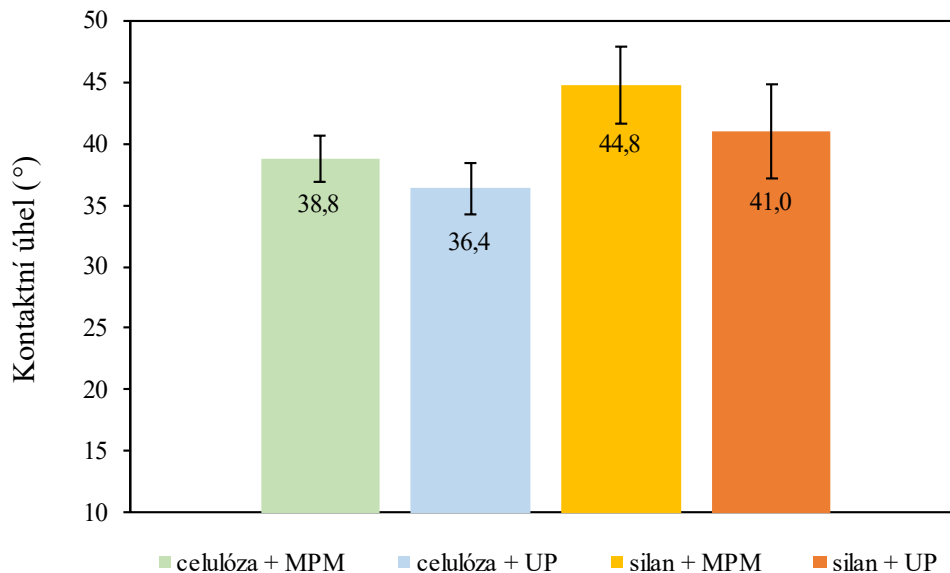
4.1.4 Viskozimetrie

Měřením smykové viskozity byl podroben meziproduct syntézy pryskyřice před methakrylací a následně již methakrylované pryskyřice (MPM) při laboratorní teplotě. Hodnota smykové viskozity meziproductu syntézy MPM činí 1967 mPa·s. Po methakrylaci dochází ke snížení viskozity na 577,3 mPa·s. Pryskyřice MPM je tedy charakteristická obdobnou hodnotou smykové viskozity jako komerčně využívané UP pryskyřice. Dále byla poklesem viskozity ověřena úspěšně methakrylace meziproductu.

4.1.5 Měření kontaktního úhlu

Měřením kontaktního úhlu neboli úhlu smáčení bylo sledováno mezifázové rozhraní mezi pevným substrátem a pryskyřicí. V případě, že kontaktní úhel nabývá hodnot menších než 90 °, lze označit kapalinu jako povrch smáčeující. Pokud hodnota kontaktního úhlu patří do intervalu 90–180 °, kapalina je označena jako povrch nesmáčeující. V testu byla porovnávána komerční pryskyřice UP a pryskyřice MPM v kontaktu s povrchem z čisté celulózy a skleněného povrchu upraveného silanem.

Z Obr. 34 je patrné, že kontaktní úhel pryskyřice MPM s polárním celulózovým povrchem ($38,8 \pm 1,9^\circ$) je mírně vyšší, než kontaktní úhel mezi celulózou a komerčně využívanou UP pryskyřicí ($36,4 \pm 2,1^\circ$). To je dáno lehce polárnějším charakterem UP oproti MPM. Dále je z obrázku patrné, že MPM s celulózovým povrchem dosahuje menšího kontaktního úhlu, než UP se silanizovaným povrchem ($41,0 \pm 3,8^\circ$). Použitím nepolárního povrchu v podobě silanizovaného skla také došlo k nárůstu uhlů smáčení u obou pryskyřic oproti povrchu na bázi celulózy.

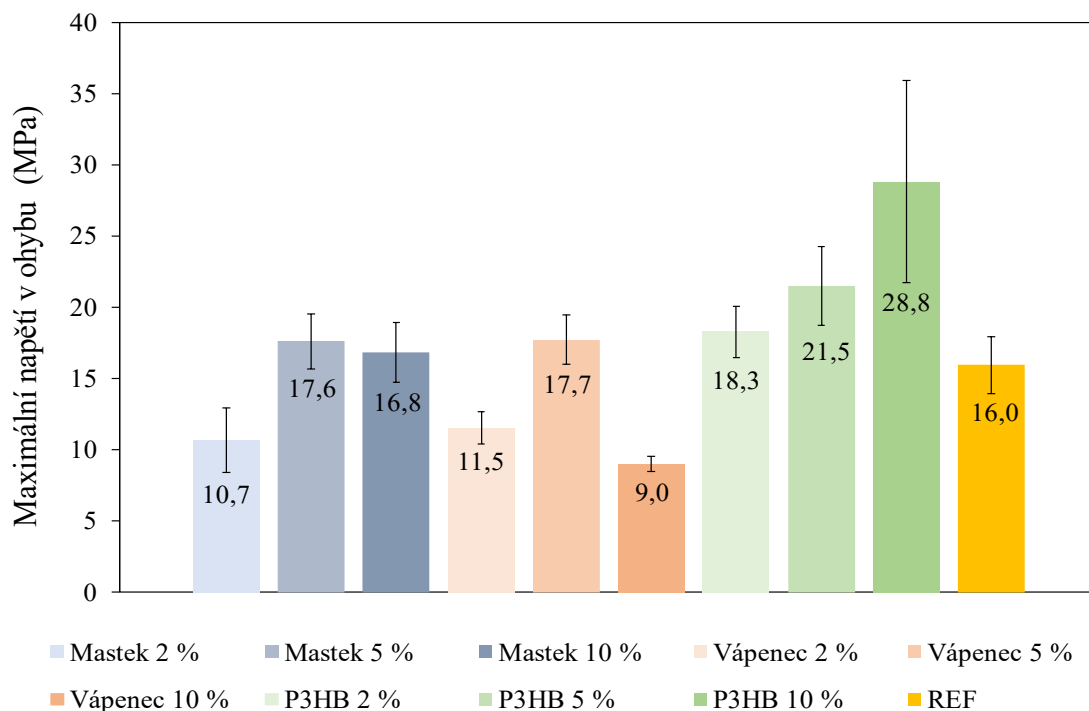


Obr. 34: Grafické znázornění výsledků měření kontaktních úhlů

4.2 Optimalizační proces matrice

4.2.1 Vliv částicového plniva na maximální ohybové napětí kompozitu

Při výběru vhodného částicového plniva do kompozitního materiálu byl sledován vliv přídavku plniva (v hm. %) na maximální napětí v ohybu a tyto naměřené hodnoty byly následně porovnány s referencí (REF) v podobě vzorku zhotoveného z pryskyřice MPM. Z Obr. 35 vyplývá, že přídavkem mastku či vápence nedošlo k vytvoření výrazného synergického efektu, jež by měl pozitivní vliv na zvýšení hodnoty maximálního ohybového napětí. Naopak, tato částicová plniva měla spíše negativní efekt na mechanické vlastnosti. Přídavkem P3HB však došlo k nárůstu maximálního ohybového napětí ve všech třech případech (2; 5 i 10 hm. %). Vzorky plněné P3HB byly charakteristické tvarovou stálostí a menším obsahem defektů, jež vznikl během procesu tepelného vytvrzování (oproti vzorkům plněným mastkem či vápencem). V závislosti na těchto výsledcích bylo jako částicové plnivo do finální podoby pultrudovaného kompozitu vybráno právě P3HB v zastoupení 10 hm. %.



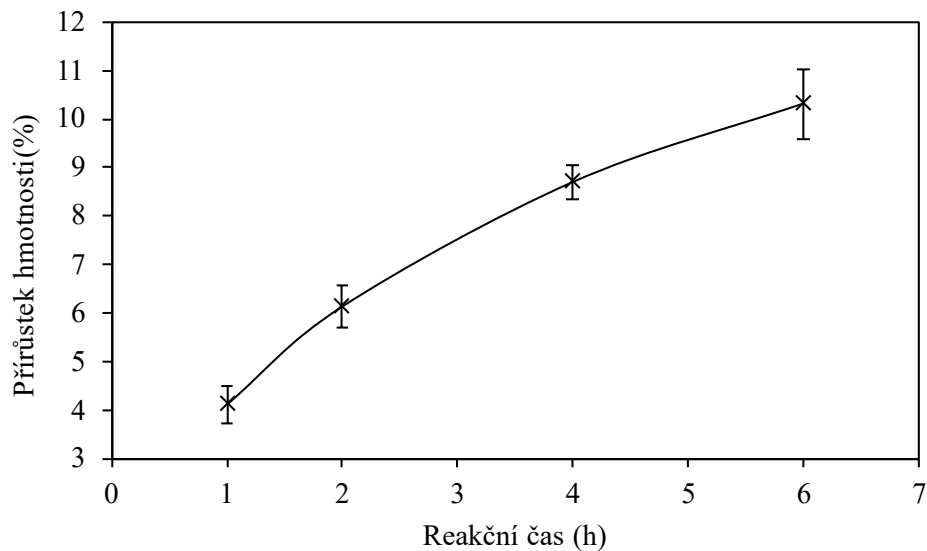
Obr. 35: Grafické zobrazení vlivu výběru částicového plniva na max. napětí v ohybu kompozitu

4.3 Optimalizační proces lněných vláken

Za účelem zlepšení adheze mezi přírodními vlákny a polymerní matricí byla čistá vlákna povrchově upravena několika způsoby. Acetylací, alkalickou úpravou a kombinací obou metod. Postup úpravy je detailně popsán v kapitole 3.5. Byl zkoumán vliv povrchové úpravy na samotná vlákna a její vliv na mezifázovou adhezi, respektive na mechanické vlastnosti kompozitu. Kompozitní vzorky byly připraveny ruční laminací, tedy vkládáním svazků vláken prosycených polymerní matricí do formy. Pro porovnání byl za stejných podmínek vytvořen i kompozit s vlákny bez povrchové úpravy.

4.3.1 Stupeň acetylce

Sledovanou veličinou během procesu acetylce lněných vláken byl stupeň acetylce, přičemž se jedná o hmotnostní přírůstek vláken v závislosti na čase acetylce (viz Obr. 36). Jak je z obrázku patrné, stupeň acetylce v čase roste téměř lineárně. Při acetylaci po dobu 1 h, činil hmotnostní přírůstek vláken $4,11 \pm 0,38$ %. Jak je zmíněno níže v kapitole 4.3.3, jedná o optimální stupeň acylace vláken v kombinaci s pryskyřici MPM. Naopak při pokusu o acylaci lněných vláken po dobu 6 h ($10,32 \pm 0,72$ %), došlo již k narušení struktury vláken, což bylo možno pozorovat na zhoršujících se mechanických vlastnostech samotných vláken i kompozitních materiálů.

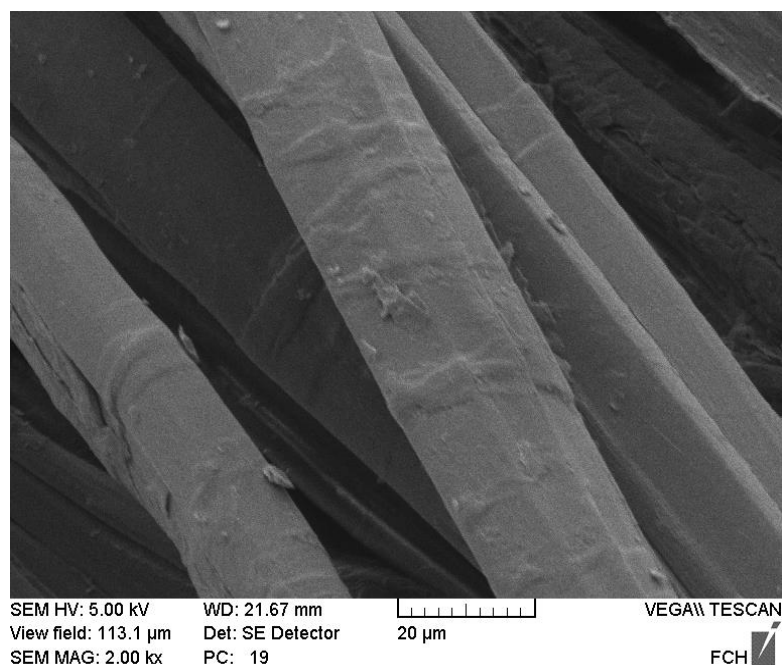


Obr. 36: Grafické zobrazení přírůstku hmotnosti vláken v závislosti na čase acetylce

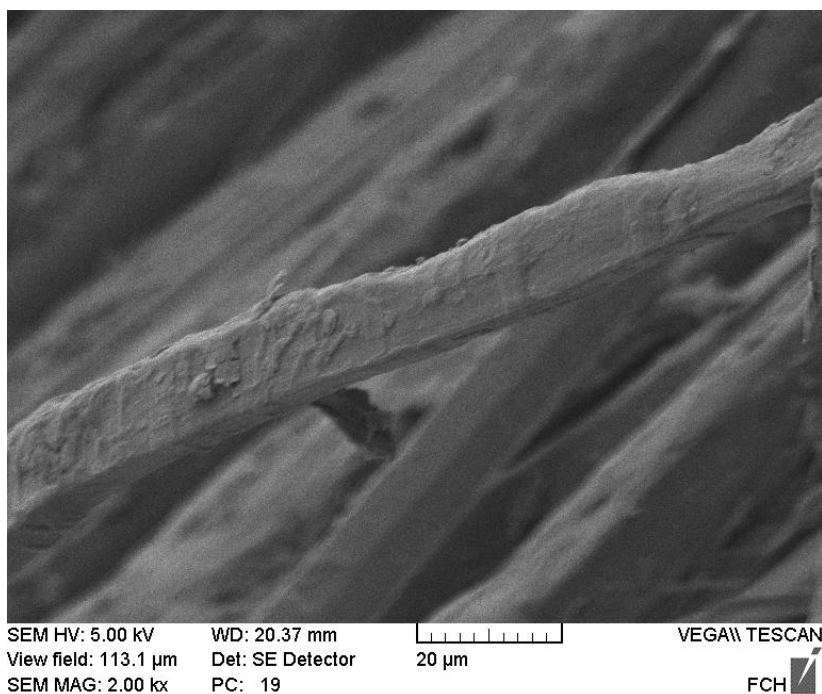
4.3.2 Charakterizace povrchové úpravy vláken

4.3.2.1 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronovou mikroskopií byl sledován vliv acetylce na povrchovou modifikaci lněných vláken. Při porovnání snímků neupravených lněných vláken na Obr. 37 a acetylovaných vláken na Obr. 38 je patrné, že zvolenou povrchovou úpravou nedošlo k narušení struktury lněných vláken a tvorbě trhlin, což by se následně projevilo snížením mechanických vlastností kompozitů. Dále lze pozorovat mírnou modifikaci povrchu acetylovaných vláken, při které dochází k částečnému zdrsnění. Tyto nerovnosti byly pravděpodobně způsobeny agresivním reakčním prostředím, ve kterém byla acetylce vláken provedena. To vedlo k modifikaci povrchu lněných vláken částečným odstraněním látek přítomných ve struktuře povrchu vlákna.



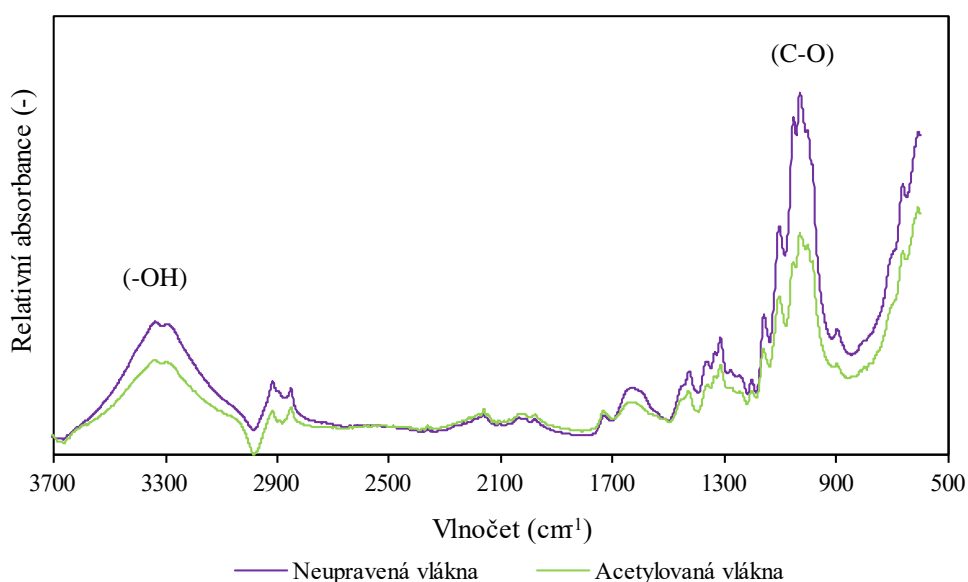
Obr. 37: Snímek neupravených lněných vláken



Obr. 38: Snímek acetylovaných lněných vláken

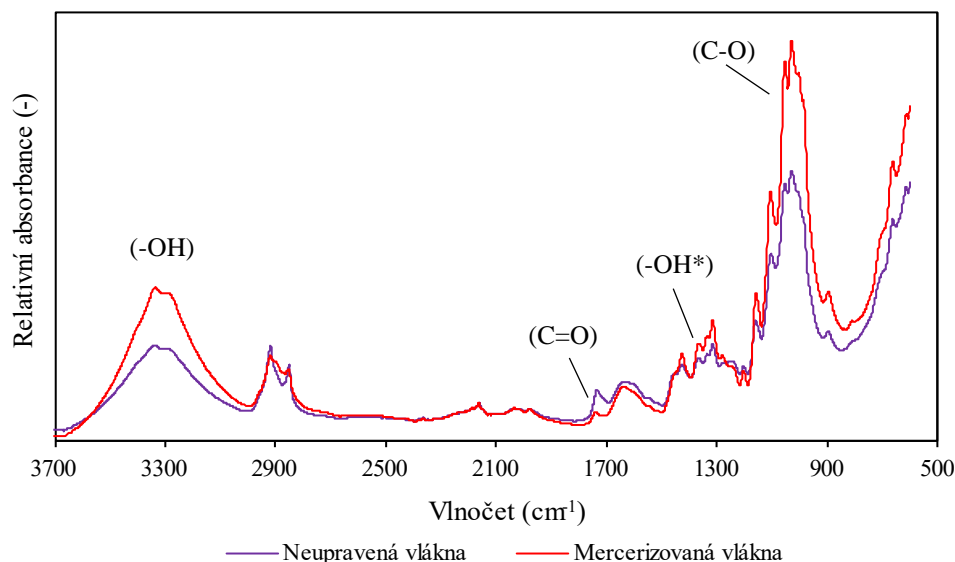
4.3.2.2 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Pro kontrolu ověření správnosti povrchových úprav byla vlákna podrobena FTIR analýze. Spektra neupravených a acetylovaných vláken (1 h) jsou vyobrazena na Obr. 39. Z proložení spekter je patrné, že procesem acetylce vláken dochází k poklesu intenzity absorpce -OH skupin při vlnočtu 3300 cm^{-1} a C-O vazeb sekundárních alkoholů při vlnočtu 1025 cm^{-1} . Dále je pozorovatelný pokles absorpce C-H vazeb alifatického řetězce při vlnočtu 2915 a 2850 cm^{-1} , který je dán pouze neoptimálním proložení spekter. Výsledek analýzy koresponduje s očekáváním a principem acetylce, jež je zmíněný v kapitole 3.5.2. Lze tedy konstatovat, že procesem acetylce došlo k úspěšné modifikaci povrchu vláken.



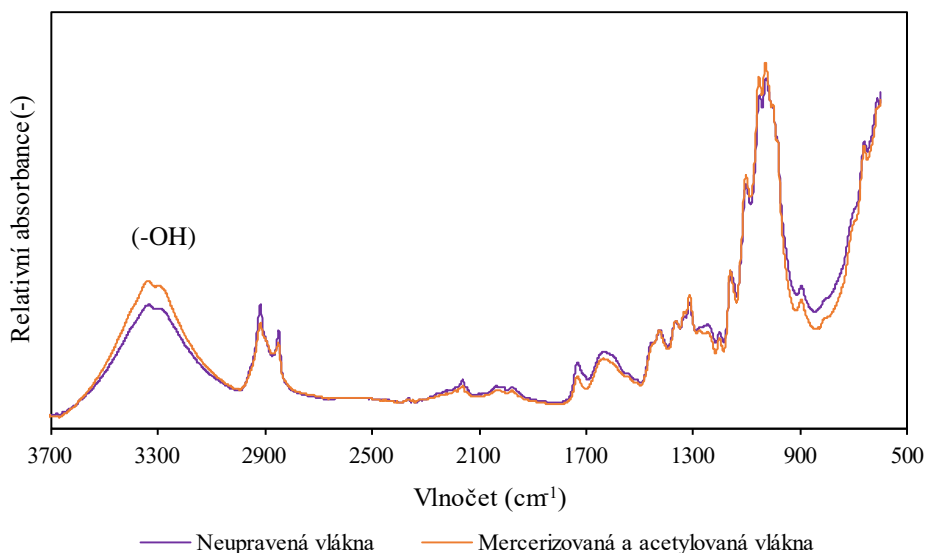
Obr. 39: Proložení FTIR spekter neupravených a acetylovaných vláken; (-OH) značí „stretching“ deformaci alkoholu, (C-O) značí „stretching“ sekundárního alkoholu

Na Obr. 40 je vyobrazeno proložení FTIR spekter neupravených a mercerizovaných vláken. Z obrázku je patrné, že mercerizací dochází ke nárůstu intenzity absorpce -OH skupin při vlnočtu 3300 cm^{-1} , což je způsobeno hydrolyzou esterů (tento jev je zároveň potvrzen poklesem intenzity absorpce při vlnočtu 1735 cm^{-1} jež odpovídá právě esterům). Dále vlivem hydrolyzy dochází k nárůstu absorpce při vlnočtu 1330 cm^{-1} a 1030 cm^{-1} , což také potvrzuje kýženou změnu struktury vláken mercerizací.



Obr. 40: Proložení FTIR spekter neupravených a mercerizovaných vláken; (-OH) značí „stretching“ alkoholu, (C=O) značí „stretching“ esteru, (-OH*) značí „bending“ alkoholu, (C-O) značí „stretching“ sekundárního alkoholu

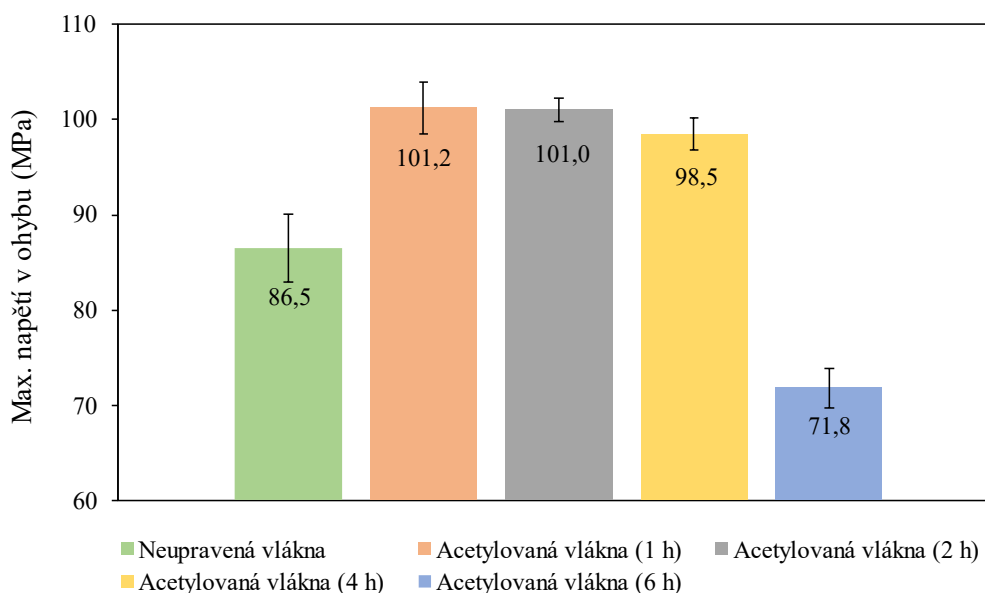
Na Obr. 41 lze pozorovat FTIR spektra neupravených a mercerizovaných vláken s následnou acetylací. Povrchovou úpravou bylo dosaženo zvýšení intenzity absorpce -OH skupin při vlnočtu 3300 cm^{-1} , což odpovídá hydrolyze karboxylových skupin. Nicméně tento nárůst intenzity absorpce je v porovnání s vlákny upravenými mercerizací daleko nižší, což je dáno následnou acetylací vláken.



Obr. 41: Proložení FTIR spekter neupravených a mercerizovaných/acetylovaných vláken; (-OH) značí „stretching“ deformaci alkoholu

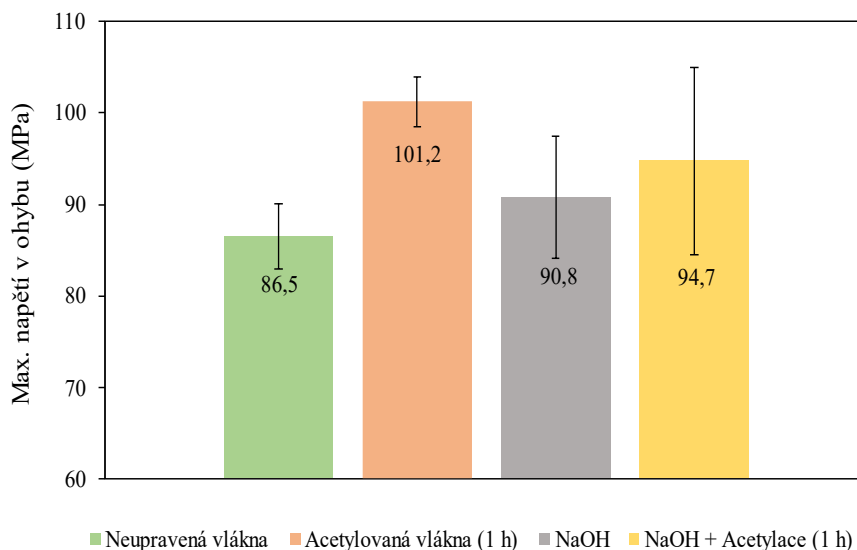
4.3.3 Vliv povrchové úpravy vláken na maximální ohybové napětí kompozitu

Při úpravě acetylací byl zkoumán vliv reakční doby acetylace lněných vláken na výsledné maximální napětí v ohybu kompozitního trámce (viz Obr. 42). Z výsledků vyplývá, že vhodně zvolená doba acetylace má pozitivní vliv na maximální napětí v ohybu kompozitního vzorku. Při použití lněných vláken, jež byly acetylovány po dobu 6 h, došlo k celkovému snížení maximálního ohybového napětí kompozitu oproti referenčnímu vzorku s neupravenými vlákny. To bylo způsobeno již vysokým stupněm acetylace, což se projevilo poškozením struktury celulózy obsažené ve vláknech v podobě mikrotrhlin.



Obr. 42: Grafické zobrazení vlivu času acetylace na max. napětí v ohybu kompozitu

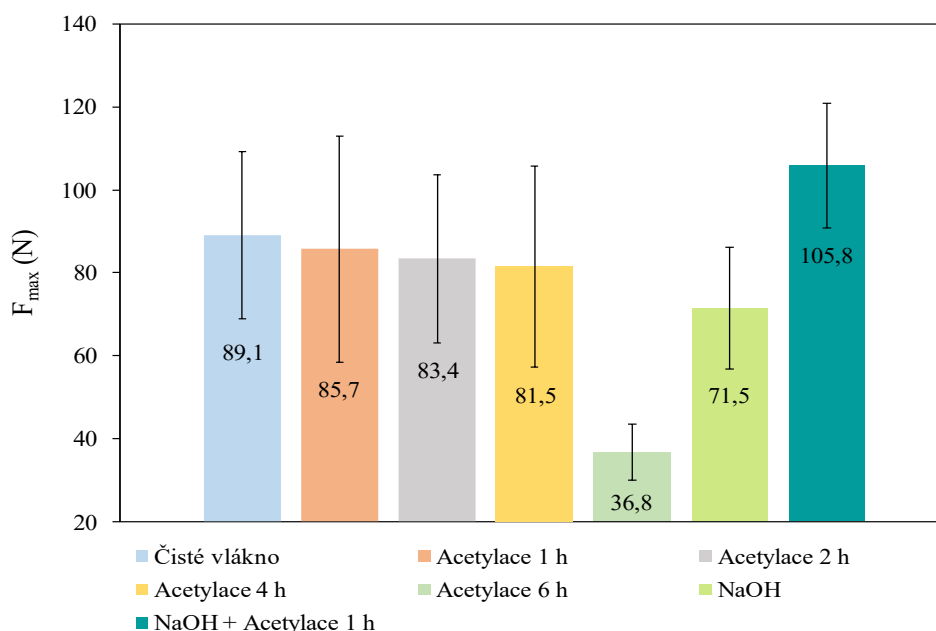
Na Obr. 43 je dále vyobrazena závislost maximálního ohybového napětí kompozitu na způsobu povrchové modifikace lněných vláken. Jak je na první pohled patrné, vlivem mercerizace či mercerizace s následnou acetylací, nelze pozorovat výrazné zvýšení hodnoty maximálního ohybového napětí kompozitu. To bylo způsobeno zejména vlivem hydrolytické modifikace matrice lněných vláken (ve které jsou uložena celulózová vlákna) roztokem NaOH. To vedlo k částečnému oslabení mechanických vlastností samotných vláken, což se v konečném důsledku projevilo v mechanických vlastnostech celého kompozitu. Vzhledem k zobrazeným výsledkům, pro výrobu finální podoby pultrudovaného kompozitního materiálu byla vybrána lněná vlákna, jež byla acetylována po dobu 1 h.



Obr. 43: Grafické zobrazení vlivu volby povrchové ochrany vláken na max. napětí v ohybu kompozitu

4.3.4 Vliv povrchové úpravy na odezvu tahového namáhání svazků vláken

Pro další ověření vlivu povrchové ochrany na mechanickou odezvu lněných vláken byla provedena tahová zkouška samotných svazků vláken, jejíž výsledky jsou zobrazeny na Obr. 44. Z výsledků vyplývá, že procesem acetylce (1–4 h) dochází k nepatrnému snížení maximální tahové síly v závislosti na prodlužujícím se čase acetylce (oproti neupraveným vláknům). Vlákna, jež byla acetylována po dobu 6 h, vykazovala vůbec největší pokles maximální tahové síly. Tento pokles je dán porušením struktury vláken vlivem tvorby trhlin, jež je charakteristický pro vysoký stupeň acetylce. Naopak kombinací mercerizace a acetylce došlo k výraznému navýšení maximální tahové síly samotných vláken. Dále je možno sledovat velké hodnoty směrodatných odchylek pro jednotlivá měření. To je dáno nekonzistentní strukturou přírodních vláken, kdy struktura či složení vláken se i v rámci jedné zásobní cívky liší.

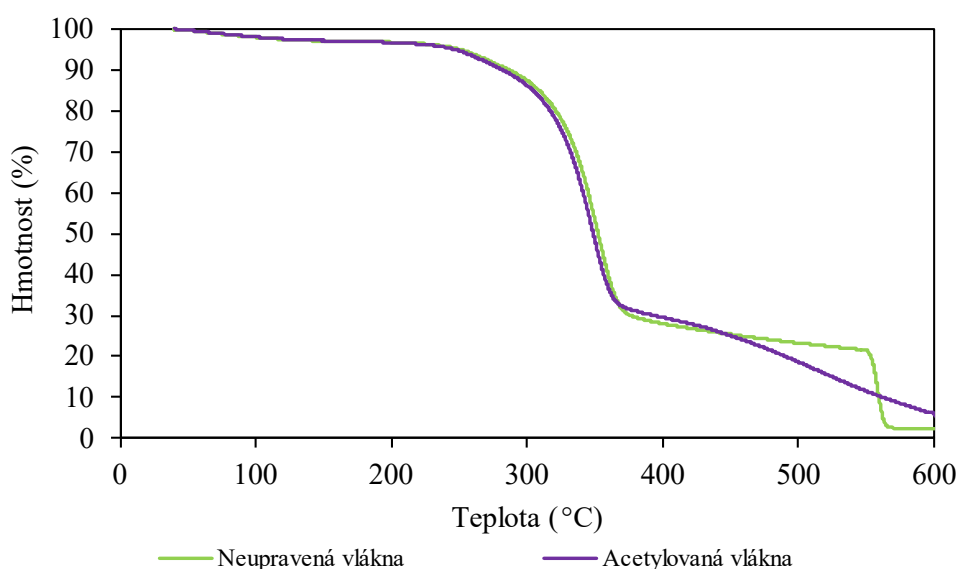


Obr. 44: Grafické zobrazení vlivu povrchové ochrany na tahové namáhání celých svazků

4.3.5 Stanovení vlhkosti a tepelné odolnosti vláken

Metodou TGA bylo provedeno stanovení vlhkosti lněných vláken. Dále pro správné nastavení teplotních zón pultruzní linky bylo potřeba znát taktéž tepelnou odolnost vláken. Výsledky analýzy lze pozorovat na Obr. 45. Vlhkost vláken byla v programu TA Analysis stanovena na 3,11 %. Jelikož zbytková vlhkost přírodních vláken se negativně podepisuje na výsledné mechanické vlastnosti kompozitu, byla vlákna před každým použitím sušena po dobu 12 h do konstantní hmotnosti. Tepelná odolnost lněných vláken byla stanovena na 220 °C. Při této teplotě již začíná docházet k termickému rozkladu vláken.

Použití acetylace (1 h) nemělo výrazný vliv na změnu obsahu vlhkosti či termické stability. Vlákná měla i po povrchové úpravě tendenci absorbovat vzdušnou vlhkost, tudíž byla i ta před použitím sušena do konstantní hmotnosti.



Obr. 45: TGA křivka neupravených a acetylovaných lněných vláken

4.4 Mechanické a termické vlastnosti pultrudovaného kompozitního materiálu

Metodou pultruze byly připraveny vzorky kompozitních materiálů s matricí na bázi MPM. Jako výztuž byly použity lněná vlákna s povrchovou úpravou acetylací a jako reference vlákna bez povrchové úpravy. Tyto dva typy materiálů byly následně mezi sebou porovnávány.

4.4.1 Tříbodová ohybová zkouška

Výsledky tříbodové ohybové zkoušky jsou shrnuty v Tab. 9. Z níže uvedených dat je patrné, že vlivem acetylace vláken došlo ke zvýšení kompatibility vláken s matricí, což se projevilo zvýšením maximálního ohybového napětí i modulu pružnosti v ohybu oproti kompozitu s neupravenými vlákny. Lze tedy konstatovat, že zvolená povrchová úprava vláken má pozitivní vliv na ohybové vlastnosti kompozitu.

Tab. 9: Výsledky tříbodové ohybové zkoušky

Kompozit	Max. ohybové napětí (MPa)	Modul pružnosti v ohybu (GPa)
s acetylovanými vlákny	213,7 ± 7,4	30,5 ± 1,4
s neupravenými vlákny	186,3 ± 6,6	28,0 ± 1,4

4.4.2 Ohyb na krátkou vzdálenost (SBS)

Výsledky SBS zkoušky jsou uvedeny v Tab. 10. Z naměřených dat vyplývá, že použitím acetylovaných vláken v kompozitu dochází k mírnému zvýšení hodnoty maximálního zatížení, a tudíž i interlaminární smykové pevnosti oproti kompozitu s vlákny neupravenými. Interlaminární smyková pevnost je ukazatelem kvality mezifázového rozhraní, neboť během SBS dochází k eliminaci ohybové deformace. Ze zvýšení interlaminární smykové pevnosti kompozitu s acetylovanými vlákny oproti kompozitu s vlákny neupravenými lze usoudit, že použitím acetylce vede ke zvýšení mezifázové adheze mezi maticí a lněnými vlákny.

Tab. 10: Výsledky zkoušky SBS

Kompozit	Max. zatížení (N)	Interlaminární smyková pevnost (MPa)
s acetylovanými vlákny	524,6 ± 3,4	12,8 ± 0,1
s neupravenými vlákny	505,5 ± 13,1	12,3 ± 0,3

4.4.3 Zkouška rázové houževnatosti

Výsledky zkoušky rázové houževnatosti jsou shrnuty v Tab. 11. Z naměřených a vypočtených dat je patrné, že kompozit s neupravenými vlákny dokázal absorbovat více energie než kompozit s vlákny acetylovanými. Zvýšená mezifázová adheze správně modifikovaných vláken a matrice vede ke křehkému lomu materiálu, a proto kompozit není schopen absorbovat takové množství energie než kompozit s neupravenými vlákny. S nižší mezifázovou adhezí dochází tedy ke zvýšení rázové houževnatosti, neboť značné množství energie je pohlceno vlivem tvorby a šíření trhlin napříč vzorkem.

Tab. 11: Výsledky zkoušky rázové houževnatosti

Kompozit	Energie pro přeražení vzorku (J)	Rázová houževnatost (J/mm ²)
s acetylovanými vlákny	2900,7 ± 102,0	92,4 ± 3,2
s neupravenými vlákny	3063,0 ± 94,4	97,5 ± 3,0

4.4.4 Tahová zkouška a výpočet teoretického Youngova modulu pružnosti

Výsledky vyhodnocené v rámci tahové zkoušky jsou uvedeny v Tab. 12. Z naměřených hodnot vyplývá, že procesem acetylce vláken dochází ke zlepšení mezifázové kompatibility, což se projevuje na zvýšené hodnotě maximálního tahového napětí i Youngova modulu pružnosti oproti kompozitům s vlákny neupravenými. Toto tvrzení potvrzují i naměřené hodnoty tažnosti neboli tahové deformace při maximálním zatížení. Nižší mezifázové adheze mezi maticí a výtuzí vede ke zvýšení hodnoty tažnosti, neboť vzorek dokáže absorbovat více energie před porušením, čímž dosáhne i větší hodnoty deformace při zatížení než kompozity s vyšší mezifázovou adhezí. Tento výsledek koresponduje taktéž s výsledky zkoušky rázové houževnatosti.

Pro možnost porovnání dosažených výsledků s limitní maximální teoretickou hodnotou, byl vypočten teoretický modul pružnosti v tahu. K tomuto účelu byla použita směšovací rovnice (3.6.9), přičemž byla uvažována ideální mezifázová adheze jednotlivých komponent. Vypočtený teoretický modul pružnosti dle rovnice činí 38,0 GPa. Odchylka experimentálních hodnot Youngova modulu pružnosti od teoretické je dána několika faktory, a to zejména nedokonalou adhezí mezi vlákny a matricí, nedokonalým prosycením vláken matricí nebo rozdílem teoretického a skutečného modulu pružnosti vláken způsobené jejich přírodním původem.

Tab. 12: Výsledky tahové zkoušky

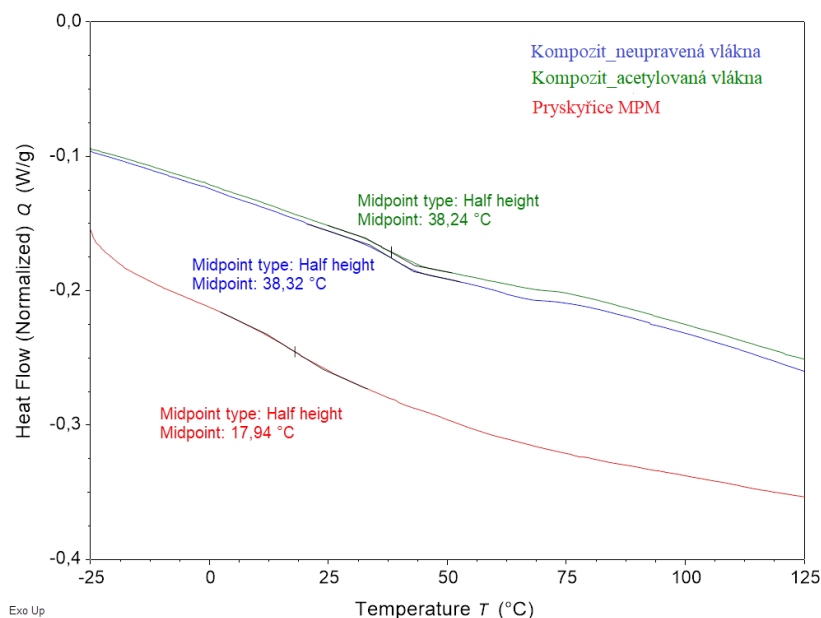
Kompozit	Max. tahové napětí (MPa)	Youngův modul pružnosti (GPa)	Tažnost (%)
s acetylovanými vlákny	295,2 ± 10,2	33,2 ± 1,5	2,8 ± 0,3
s neupravenými vlákny	257,4 ± 3,8	30,3 ± 0,9	3,1 ± 0,1

4.4.5 Stanovení teploty průhybu při zatížení (HDT)

Stanovení přesné hodnoty HDT pomocí laboratorního měřicího přístroje nebylo možné určit, neboť tato teplota se nachází nad maximální limitní teplotou přístroje. Lze tedy konstatovat, že hodnota HDT pultrudovaných kompozitních materiálů se nachází nad teplotou 180 °C.

4.4.6 Stanovení Tg pomocí diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

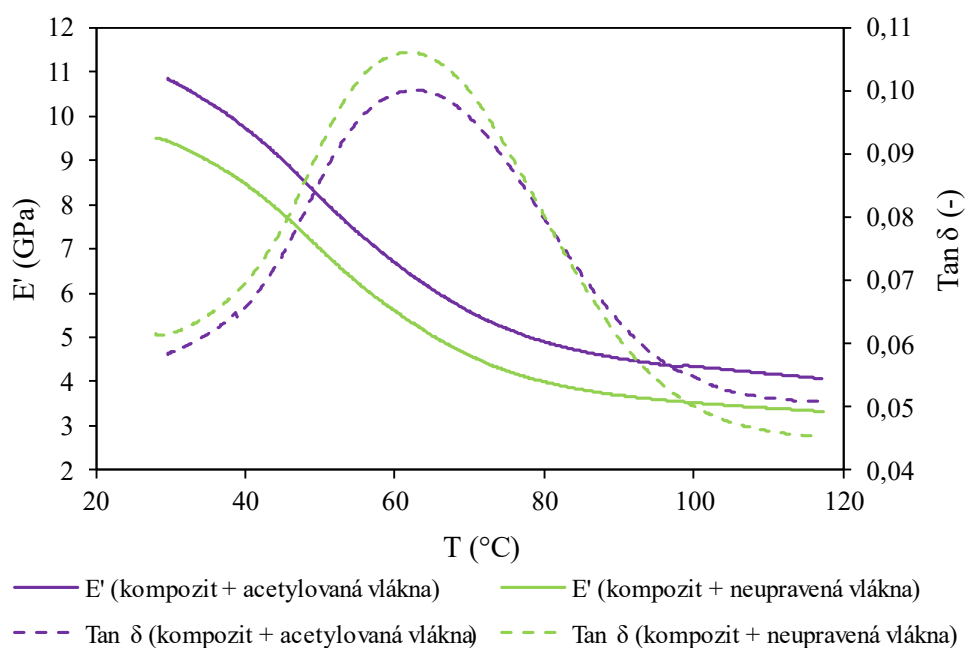
Metodou DSC byly stanoveny teploty skelných přechodů (Tg) vzorků kompozitu s vlákny neupravenými i acetylovanými a pro porovnání byla stejným způsobem testována matrice MPM s 10 hm. % P3HB (viz Obr. 46). Samotná matrice je charakteristická hodnotou Tg 17,94 °C. Při přípravě kompozitů došlo k imobilizaci řetězců pryskyřice použitím vláknové výztuže, což se v konečném důsledku projevilo zvýšením hodnoty Tg (38,24 °C pro kompozit s acetylovanými vlákny a 38,2 °C pro kompozit s neupravenými vlákny). Z výsledků lze usoudit, že použití povrchové úpravy vláken nemělo vliv na hodnotu Tg kompozitů principiálně určených DSC.



Obr. 46: Určení Tg pryskyřice MPM a kompozitních materiálů

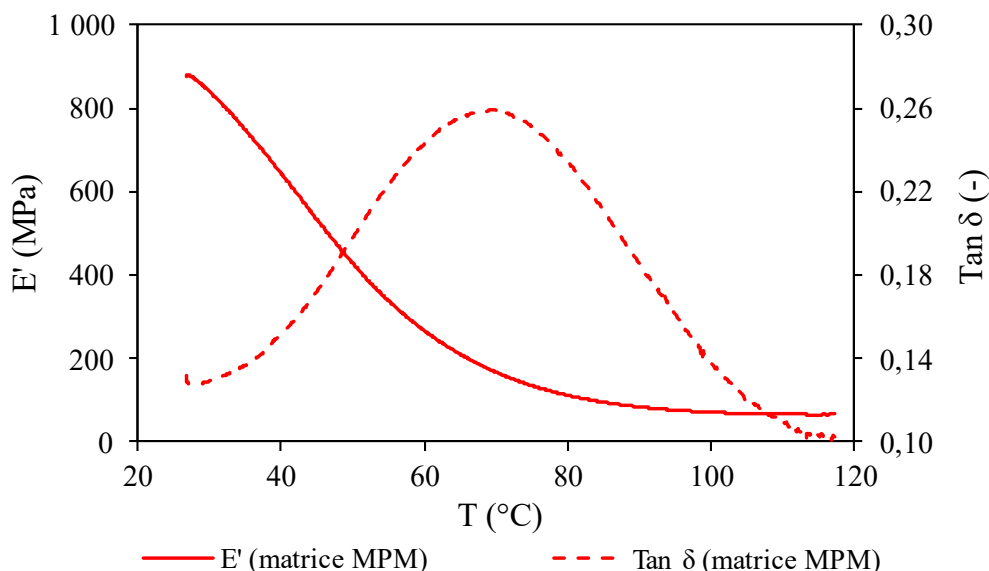
4.4.7 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Výsledky DMA analýzy kompozitů jsou uvedeny na Obr. 47. Dynamický modul (E') kompozitu s acetylovanými vlákny, jež odpovídá elastické složce odporu materiálu proti použitému dynamickému napětí, dosahuje vyšších hodnot než E' kompozitu s neupravenými vlákny. Vlivem lepší mezifázové adheze je vzorek schopen lépe odolávat cyklickému namáhání během zkoušky. Sledovanou veličinou byl i $\text{Tan } \delta$ neboli mechanický ztrátový činitel, jenž je dán poměrem ztrátového (E'') a dynamického modulu. Ztrátový modul je mírou mechanických ztrát v materiálu a je úměrný množství energie přeměněné na teplo. Postupným nárůstem teploty dochází ke zvýšení hodnot E'' a poklesu E' až do okamžiku, kdy je dosaženo maximálního možného poměru. Tato hodnota je zobrazena jako pík $\text{Tan } \delta$ (charakterizuje tlumící vlastnosti materiálu). Od této teploty dochází již k poklesu hodnot E'' i E' , což se projeví i poklesem $\text{Tan } \delta$. Z maximální hodnoty píku $\text{Tan } \delta$ lze určit hodnota T_g kompozitu, která činí $62,7^\circ\text{C}$ pro kompozit s acetylovanými vlákny a $61,9^\circ\text{C}$ pro kompozit s neupravenými vlákny.



Obr. 47: DMA záznam pultrudovaných kompozitů

Pro porovnání výsledků byl proměřen i vzorek matrice MPM (viz Obr. 48). Z obrázku je patrné, že dochází k dokonalému zesítnění matrice MPM, jež se projeví zvýšenou hodnotou T_g ($66,7^\circ\text{C}$) oproti připraveným kompozitům. Vlivem použití vláken jako výztuže dochází ke snížení hodnoty T_g určené z píku $\text{Tan } \delta$. V kompozitech dochází k omezení pohybu řetězců během tepelného vytvrzení, což vede k nedokonalému zesítnění řetězců pryskyřice MPM. Neúplné zesítnění řetězců v kompozitech má pak negativní vliv na hodnotu T_g principiálně měřenou metodou DMA.



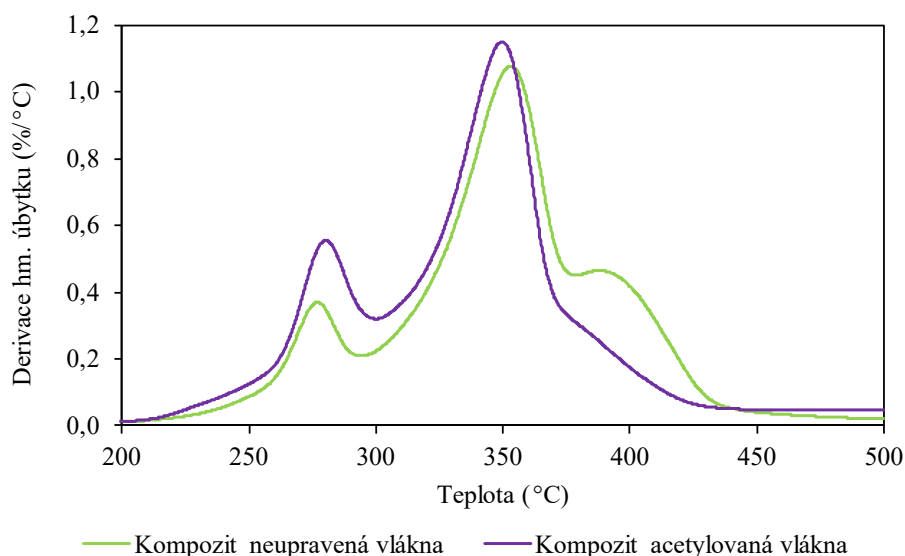
Obr. 48: DMA záznam matrice MPM

4.4.8 Termogravimetrická analýza (TGA) a stanovení indexu tepelné odolnosti

Metodou TGA byly zkoumány vzorky pultrudovaných kompozitů, přičemž výsledky analýzy v podobě derivovaných křivek hmotnostního úbytku vlivem zvyšující se teploty jsou zobrazeny na Obr. 49. Dílčí výsledky analýzy a vypočtený index tepelné odolnosti (T_s) kompozitů je uveden níže v Tab. 13. Vlivem povrchové úpravy nedošlo ke změně teplotní stability kompozitu, která v obou sledovaných případech činí 220 °C. Nejrychlejší hmotnostní úbytek je pak pozorován při teplotě 353,1 °C pro kompozit s neupravenými vlákny a 349,7 °C pro kompozit s vlákny acetylovanými. Pozorovatelný rozdíl rychlosti úbytku hmotnosti lze sledovat při 280 a 400 °C, jež je dán nehomogenním složením kompozitního systému.

Z průběhu úbytku hmotnosti byl následně spočten (rovnice 3.7.0) index tepelné odolnosti kompozitu (148,8 pro kompozit s neupravenými vlákny a 143,0 pro kompozit s acetylovanými vlákny). Vliv povrchové úpravy tedy neměl pozitivní vliv na termickou odolnost kompozitu, byť rozdíl indexu tepelné odolnosti je minimální.

TGA analýza byla provedena i z toho důvodu, že byla sledována teplota, při níž dochází k totálnímu rozkladu materiálu. Jednou z hlavních nevýhod kompozitů je jejich omezená možnost recyklace. Jako jedna z mála metod likvidace kompozitů je možnost termického rozkladu v průmyslových pecích či spalovnách. Oproti komerčně používaným kompozitům na bázi termosetické matrice a skleněných vláken jsou připravené kompozity charakteristické mnohem nižší teplotou termické degradace. Již při 450 °C je dosaženo úplného termického rozkladu materiálu do konstantní hmotnosti, což v konečném důsledku vede k šetření nákladů při spalování.



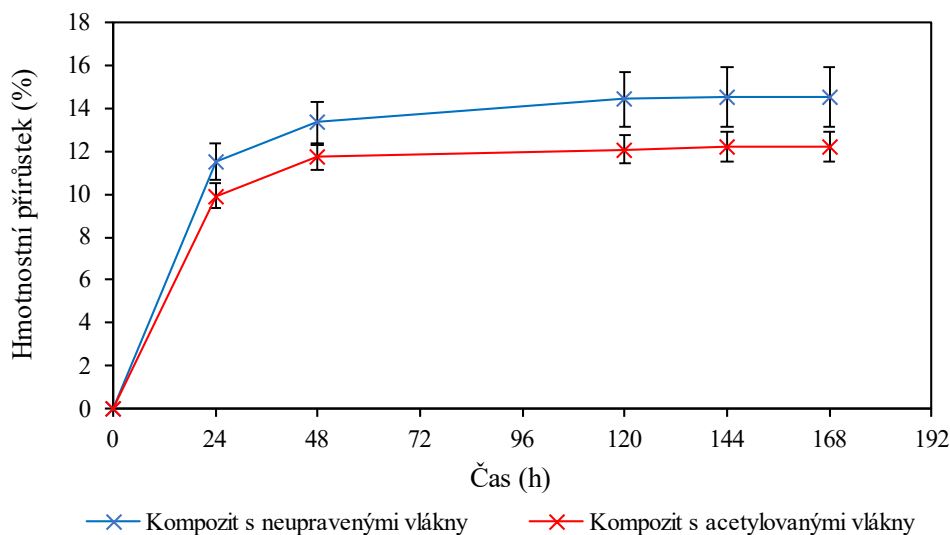
Obr. 49: Derivované TGA křivky připravených kompozitů

Tab. 13: Naměřené hodnoty metodou TGA a index teplotní stability

Kompozit	T ₅ (°C)	T ₃₀ (°C)	T _{max} (°C)	T _s (°C)
s acetylovanými vlákny	249,4	320,0	349,7	143,0
s neupravenými vlákny	257,0	334,9	353,1	148,8

4.4.9 Stanovení nasákavosti

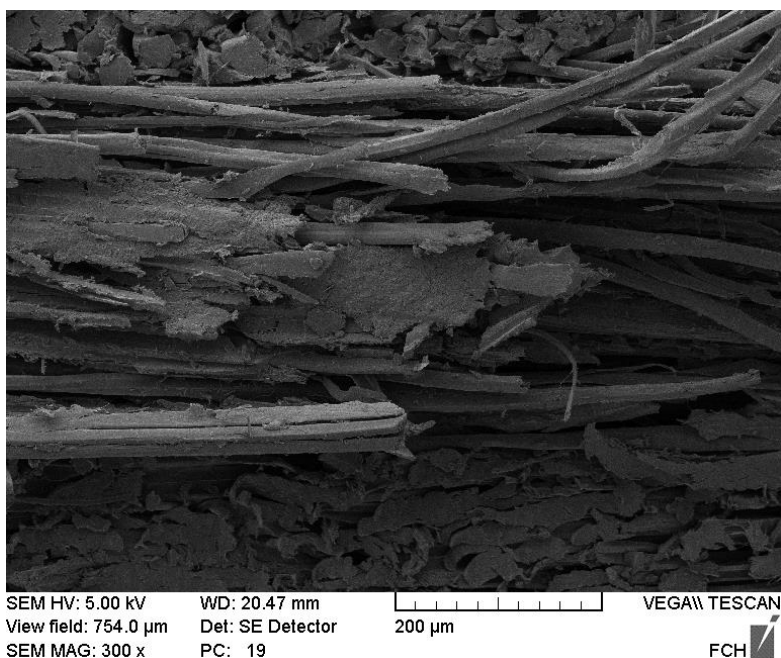
Výsledky zkoušky nasákavosti jsou zobrazeny na Obr. 50. Ze zobrazených závislostí hmotnostních přírůstků na době expozice ve vodním prostředí lze konstatovat, že nejrychlejšího přírůstku bylo dosaženo během prvních 48 h. Dále v čase se jednotlivé přírůstky hmotností liší jen minimálně. Dle předpokladů, kompozitní vzorky s acetylovanými vlákny absorbovaly méně vlhkosti než vzorky s vlákny neupravenými, jelikož proces acetylace snižuje celkovou hydrofilní povahu rostlinných vláken. Taktéž acetylací vláken dochází ke zlepšení mezifázové adheze v kompozitu, což znesnadňuje vstup molekul vody do struktury vláken.



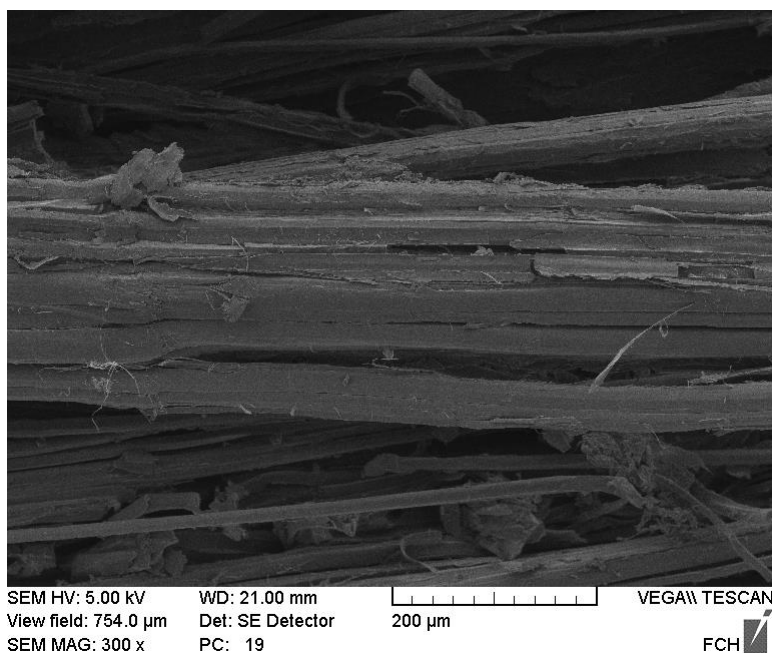
Obr. 50: Grafické znázornění nasákavosti kompozitu s neupravenými a acetylovanými vlákny

4.5 Kontrola mezifázového rozhraní skenovací elektronovou mikroskopií (SEM)

Metodou SEM byly pořízeny snímky mezifázového rozhraní podélného řezu kompozitu s neupravenými vlákny (Obr. 51) a kompozitu s acetylovanými vlákny (Obr. 52). Ze snímku kompozitu s neupravenými vlákny vyplývá, že lněná vlákna mají tendenci z matrice na lomové ploše vyčnívat. To je způsobeno slabou adhezí vláken k pryskyřici, což se ostatně potvrdilo i na mechanických vlastnostech a stanovení nasákavosti kompozitů. Zároveň to potvrdilo naše prvotní očekávání, že pro zlepšení mechanických vlastností připravovaných kompozitů na bázi pryskyřice MPM je nutné povrchově upravit lněná vlákna, jež jsou typická svým polárním charakterem.



Obr. 51: Snímek podélného řezu kompozitem s neupravenými vlákny



Obr. 52: Snímek podélného řezu kompozitem s acetylovanými vlákny

5 ZÁVĚR

Cílem experimentální části diplomové práce byla příprava polyesterové biopryskyřice z obnovitelných zdrojů a její následné použití jako matrice pultrudovaných biokompozitů s výztuží v podobě lněných vláken. Experimentální část lze rozdělit do tří částí. První část byla zaměřena na syntézu vlastní biopryskyřice a její následnou charakterizaci. Druhá část byla zaměřena na optimalizaci výztuže, částicového plniva a výrobních parametrů metody pultruze. Ve třetí části byla vyrobena finální podoba pultrudovaných kompozitních profilů. Připravené kompozity byly následně podrobeny mechanickým a termickým zkouškám.

Syntéza pryskyřice byla složena ze dvou kroků. V prvním kroku došlo k esterifikaci kyseliny jablečné a polyethylenglykolu. Následně byla provedena methakrylace meziprojektu anhydridem kyseliny methakrylové. Kýžená struktura pryskyřice byla ověřena metodami MS a FTIR. Vlastnosti biopryskyřice MPM byly dále sledovány měřením smykové viskozity a kontaktního úhlu, přičemž z výsledků bylo zjištěno, že se příliš neliší od komerčně využívaných UP pryskyřic. Byla provedena také charakteristika kinetiky vytvrzování pryskyřice MPM metodou DSC a porovnání s komerční UP pryskyřicí.

Optimalizace sledovaných vlastností kompozitu byla zaměřena na modifikaci povrchu lněných vláken a volbu částicového plniva. Dále byl proveden proces optimalizace výrobních parametrů technologií pultruze. Vlákna byla modifikována kvůli své polární povaze a snaze dosáhnout zvýšení mezifázové adheze s pryskyřicí MPM. Sledován byl zejména vliv úpravy vláken na chování kompozitu, což bylo ověřeno třibodovou ohybovou zkouškou kompozitních prototypních těles. Z naměřených výsledků maximálního ohybového napětí kompozitů byl jako nejlepší způsob povrchové modifikace vláken (v kombinaci s pryskyřicí MPM) zvolena acetylace po dobu 1 h. Při volbě částicového plniva byl opět sledován vliv plnění na výsledné ohybové vlastnosti kompozitu. Z naměřených výsledků maximálního ohybového napětí bylo jako částicové plnivo do výsledných pultrudovaných kompozitů použito P3HB v zastoupení 10 hm. %. Z výsledků procesu optimalizace je patrné, že jen pouze volbou správné povrchové úpravy a volbou částicového plniva může dojít ke zlepšení mechanických vlastností. Proto je proces optimalizace v rámci výroby nového typu materiálu tak důležitý.

Poslední částí experimentu byla výroba již finálních verzí pultrudovaných kompozitních profilů (s acetylovanými vlákny (1 h) a neupravenými vlákny (reference)). Vzorčky jednotlivých kompozitů byly podrobeny mechanickým zkouškám, a to třibodové ohybové zkoušce, tahové zkoušce, SBS a DMA. Z výsledků je patrné, že proces acetylace skutečně vedl ke zlepšení mezifázové adheze, což se ve výsledku projevilo ve zlepšení mechanických vlastností oproti kompozitu s vlákny neupravenými. Tvrzení koresponduje i s výsledky zkoušky rázové houževnatosti tělesa, kdy kompozit s neupravenými vlákny dokázal absorbovat více energie před porušením než kompozit s vlákny acetylovanými. Termické vlastnosti kompozitů byly sledovány metodami TGA (stanovení index tepelné odolnosti) a DSC, přičemž se neprokázal vliv povrchové úpravy na výsledné vlastnosti. Stanovení HDT nebylo možno vzhledem k limitům měřicího přístroje určit. Kontrola adheze kompozitů byla provedena pomocí SEM, přičemž z výsledků je viditelná zvýšená mezifázová adheze výztuže a matrice v kompozitech s acetylovanými vlákny. Dále bylo provedeno stanovení nasákavosti kompozitů. Kompozity s neupravenými vlákny absorbovali více vody do své struktury než kompozity s vlákny acetylovanými. Tento trend potvrdil princip acetylace, kdy došlo ke snížení hydrofilní povahy vláken a zlepšení mezifázové adheze, což znesnadnilo prostup molekul vody struktury vláken.

6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HOFMANN, Mateus, Abu SHAHID, Mário GARRIDO, Maria FERREIRA, João CORREIA a João BORDADO. *Biobased Thermosetting Polyester Resin for High-Performance Applications* [online]. 2022, **10**(11), 3442-3454 [cit. 2022-11-17]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: doi:10.1021/acssuschemeng.1c06969
- [2] SUSHEEL, Kalia. *Biodegradable Green Composites*. 1. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016. ISBN 978-1-118-91109-9.
- [3] SRIKANTH, Pilla. *Handbook of Bioplastics and Biocomposites Engineering Applications*. 1. University of Wisconsin-Madison: Scrivener Publishing LLC, 2011. ISBN 9780470626078.
- [4] RAMAMOORTHY, Sunil, Mikael SKRIFVARS a Anders PERSSON. A Review of Natural Fibers Used in Biocomposites: Plant, Animal and Regenerated Cellulose Fibers. *Polymer Reviews* [online]. 2015, **55**(1), 107-162 [cit. 2022-11-12]. ISSN 1558-3724. Dostupné z: doi:10.1080/15583724.2014.971124
- [5] AHMAD, Furqan, Heung CHOI a Myung PARK. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2015, **300**(1), 10-24 [cit. 2022-11-12]. ISSN 14387492. Dostupné z: doi:10.1002/mame.201400089
- [6] DJAFARI PETROUDY, S.R. Physical and mechanical properties of natural fibers. *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction* [online]. Elsevier, 2017, 59-83 [cit. 2022-11-25]. ISBN 9780081004111. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100411-1.00003-0
- [7] WERTZ, Jean-Luc, Olivier BÉDUÉ a Jean P. MERCIER. *Cellulose Science and Technology*. 1. Switzerland: EPFL Press, 2010. ISBN 978-2-940222-41-4.
- [8] MACHMUDAH, Siti, WAHYUDIONO, Hideki KANDA a Motonobu GOTO. Hydrolysis of Biopolymers in Near-Critical and Subcritical Water. *Water Extraction of Bioactive Compounds* [online]. Elsevier, 2017, 69-107 [cit. 2022-11-25]. ISBN 9780128093801. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-809380-1.00003-6
- [9] BENAIMECHE, Oussama, Nadhir Toubal SEGHIR, Łukasz SADOWSKI a Mekki MELLAS. The Utilization of Vegetable Fibers in Cementitious Materials. *Encyclopedia of Renewable and Sustainable Materials* [online]. Elsevier, 2020, 649-662 [cit. 2022-11-20]. ISBN 9780128131961. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.11596-6
- [10] AHMAD, Norlailiza a Mohd Rafein ZAKARIA. Oligosaccharide From Hemicellulose. *Lignocellulose for Future Bioeconomy* [online]. Elsevier, 2019, 135-152 [cit. 2022-11-20]. ISBN 9780128163542. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816354-2.00008-6
- [11] KLAPISZEWSKI, Łukasz, Tadeusz J. SZALATY a Teofil JESIONOWSKI. Depolymerization and Activation of Lignin: Current State of Knowledge and Perspectives. *Lignin - Trends and Applications* [online]. InTech, 2018 [cit. 2022-11-25]. ISBN 978-953-51-3901-0. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.70376
- [12] SUDARSANAM, Putla, Dieter RUIJTEN, Yuhe LIAO, Tom RENDERS, Steven-Friso KOELEWIJN a Bert F. SELS. Towards Lignin-Derived Chemicals Using Atom-Efficient Catalytic Routes. *Trends in Chemistry* [online]. 2020, **2**(10), 898-913 [cit. 2023-04-10]. ISSN 25895974. Dostupné z: doi:10.1016/j.trechm.2020.07.011

- [13] DANSO, Humphrey, D. Brett MARTINSON, Muhammad ALI a John WILLIAMS. Effect of fibre aspect ratio on mechanical properties of soil building blocks. *Construction and Building Materials* [online]. 2015, **83**, 314-319 [cit. 2022-11-26]. ISSN 09500618. Dostupné z: doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.03.039
- [14] KARIMAH, Azizatul, Muhammad Rasyidur RIDHO, Sasa Sofyan MUNAWAR et al. A review on natural fibers for development of eco-friendly bio-composite: characteristics, and utilizations. *Journal of Materials Research and Technology* [online]. 2021, **13**, 2442-2458 [cit. 2022-11-26]. ISSN 22387854. Dostupné z: doi:10.1016/j.jmrt.2021.06.014
- [15] MELELLI, Alessia, Frédéric JAMME, David LEGLAND, Johnny BEAUGRAND a Alain BOURMAUD. Microfibril angle of elementary flax fibres investigated with polarised second harmonic generation microscopy. *Industrial Crops and Products* [online]. 2020, **156** [cit. 2022-11-27]. ISSN 09266690. Dostupné z: doi:10.1016/j.indcrop.2020.112847
- [16] ANDERSSON, Seppo, Ritva SERIMAA, Timo PAAKKARI, Pekka SARANPÄÄ a Erkki PESONEN. Crystallinity of wood and the size of cellulose crystallites in Norway spruce (*Picea abies*). *Journal of Wood Science* [online]. 2003, **49**(6), 531-537 [cit. 2022-11-29]. ISSN 1435-0211. Dostupné z: doi:10.1007/s10086-003-0518-x
- [17] NURAZZI, N. M., M. R. M. ASYRAF, S. FATIMAH ATHIYAH et al. A Review on Mechanical Performance of Hybrid Natural Fiber Polymer Composites for Structural Applications. *Polymers* [online]. 2021, **13**(13) [cit. 2022-12-02]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym13132170
- [18] DIVYA, D., S. Yamuna DEVI, S. INDRAN, S. RAJA a K.R. SUMESH. Extraction and modification of natural plant fibers—A comprehensive review. *Plant Fibers, their Composites, and Applications* [online]. Elsevier, 2022, 25-50 [cit. 2023-01-28]. ISBN 9780128245286. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-824528-6.00002-3
- [19] RANA, Sohel, Subramani PICHANDI, Shama PARVEEN a Raul FANGUEIRO. Natural Plant Fibers: Production, Processing, Properties and Their Sustainability Parameters. *Roadmap to Sustainable Textiles and Clothing* [online]. Singapore: Springer Singapore, 2014, 1-35 [cit. 2023-01-29]. Textile Science and Clothing Technology. ISBN 978-981-287-064-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-981-287-065-0_1
- [20] LEE, C. H., A. KHALINA, S. H. LEE a Ming LIU. A Comprehensive Review on Bast Fibre Retting Process for Optimal Performance in Fibre-Reinforced Polymer Composites. *Advances in Materials Science and Engineering* [online]. 2020, **2020**, 1-27 [cit. 2023-01-29]. ISSN 1687-8434. Dostupné z: doi:10.1155/2020/6074063
- [21] KABIR, M.M., H. WANG, K.T. LAU a F. CARDONA. Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2012, **43**(7), 2883-2892 [cit. 2023-02-01]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2012.04.053
- [22] GIEPARDA, Weronika, Szymon ROJEWSKI, Sven WÜSTENHAGEN, Anna KICINSKA-JAKUBOWSKA a Andreas KROMBHOLZ. Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2021, **140** [cit. 2023-02-01]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2020.106171

- [23] ANDREW, J. Jefferson a H.N. DHAKAL. Sustainable biobased composites for advanced applications: recent trends and future opportunities – A critical review. *Composites Part C: Open Access* [online]. 2022, **7** [cit. 2023-02-01]. ISSN 26666820. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcomc.2021.100220
- [24] MA, Songqi, Tingting LI, Xiaoqing LIU a Jin ZHU. Research progress on bio-based thermosetting resins. *Polymer International* [online]. 2016, **65**(2), 164-173 [cit. 2023-02-04]. ISSN 09598103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.5027
- [25] FARMER, Thomas, Rachael CASTLE, James CLARK a Duncan MACQUARRIE. Synthesis of Unsaturated Polyester Resins from Various Bio-Derived Platform Molecules. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2015, **16**(12), 14912-14932 [cit. 2023-02-03]. ISSN 1422-0067. Dostupné z: doi:10.3390/ijms160714912
- [26] COUSINET, Sylvain, Ali GHADBAN, Etienne FLEURY, Frédéric LORTIE, Jean-Pierre PASCAULT a Daniel PORTINHA. Toward replacement of styrene by bio-based methacrylates in unsaturated polyester resins. *European Polymer Journal* [online]. 2015, **67**, 539-550 [cit. 2023-02-03]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2015.02.016
- [27] PALMESE, G., J.J.L SADLER, J.M. SADLER a A-P.T. LAM. *Renewable bio-based (meth) acrylated monomers as vinyl ester cross-linkers*. United States. 9,644,059 B2. Uděleno 2017.
- [28] XU, Yunsheng, Geng HUA, Minna HAKKARAINEN a Karin ODELIUS. Isosorbide as Core Component for Tailoring Biobased Unsaturated Polyester Thermosets for a Wide Structure–Property Window. *Biomacromolecules* [online]. 2018, **19**(7), 3077-3085 [cit. 2023-02-04]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/acs.biomac.8b00661
- [29] SADLER, Joshua M., Faye R. TOULAN, Giuseppe R. PALMESE a John J. LA SCALA. Unsaturated polyester resins for thermoset applications using renewable isosorbide as a component for property improvement. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2015, **132**(30), - [cit. 2023-02-04]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.42315
- [30] LI, Qiong, Songqi MA, Xiwei XU a Jin ZHU. Bio-based Unsaturated Polyesters. *Unsaturated Polyester Resins* [online]. Elsevier, 2019, 515-555 [cit. 2023-02-04]. ISBN 9780128161296. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-816129-6.00020-X
- [31] THOMAS, Sabu, Mahesh HOSUR a Cintil Jose CHIRAYIL. *Unsaturated polyester resins: fundamentals, design, fabrication, and applications*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier, 2019. ISBN 978-0-1281-6129-6.
- [32] QUIRINO, Rafael L, Khristal MONROE, Carl H FLEISCHER, Eletria BISWAS a Michael R KESSLER. Thermosetting polymers from renewable sources. *Polymer International* [online]. 2021, **70**(2), 167-180 [cit. 2023-02-10]. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:10.1002/pi.6132
- [33] ÅKESSON, Dan, Mikael SKRIFVARS, Jukka SEPPÄLÄ, Minna TURUNEN, Anna MARTINELLI a Aleksandar MATIC. Synthesis and characterization of a lactic acid-based thermoset resin suitable for structural composites and coatings. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, **115**(1), 480-486 [cit. 2023-02-13]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.30800
- [34] SOUSA, A. F., A. C. FONSECA, A. C. SERRA, C. S. R. FREIRE, A. J. D. SILVESTRE a J. F. J. COELHO. New unsaturated copolyesters based on 2,5-furandicarboxylic acid and their crosslinked derivatives. *Polymer Chemistry* [online]. 2016, **7**(5), 1049-1058 [cit. 2023-02-05]. ISSN 1759-9954. Dostupné z: doi:10.1039/C5PY01702E

- [35] HONG, Miao, Xiaoyan TANG, Laura FALIVENE, Lucia CAPORASO, Luigi CAVALLO a Eugene Y.-X. CHEN. Proton-Transfer Polymerization by N-Heterocyclic Carbenes: Monomer and Catalyst Scopes and Mechanism for Converting Dimethacrylates into Unsaturated Polyesters. *Journal of the American Chemical Society* [online]. 2016, **138**(6), 2021-2035 [cit. 2023-02-05]. ISSN 0002-7863. Dostupné z: doi:10.1021/jacs.5b13019
- [36] BASNETT, P., S. RAVI a I. ROY. Natural bacterial biodegradable medical polymers. *Science and Principles of Biodegradable and Bioresorbable Medical Polymers* [online]. Elsevier, 2017, 257-277 [cit. 2023-02-04]. ISBN 9780081003725. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-08-100372-5.00008-8
- [37] FOLI, Giacomo, Micaela DEGLI ESPOSTI, Davide MORSELLI a Paola FABBRI. Two-Step Solvent-Free Synthesis of Poly(hydroxybutyrate)-Based Photocurable Resin with Potential Application in Stereolithography. *Macromolecular Rapid Communications* [online]. 2020, **41**(11) [cit. 2023-02-14]. ISSN 1022-1336. Dostupné z: doi:10.1002/marc.201900660
- [38] MONTERO DE ESPINOSA, Lucas a Michael A.R. MEIER. Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!. *European Polymer Journal* [online]. 2011, **47**(5), 837-852 [cit. 2023-02-15]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020
- [39] SHARMA, Vinay a P.P. KUNDU. Addition polymers from natural oils—A review. *Progress in Polymer Science* [online]. 2006, **31**(11), 983-1008 [cit. 2023-02-18]. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003
- [40] LAROCK, R.C. a F. LI. New soybean oil–styrene–divinylbenzene thermosetting copolymers. I. Synthesis and characterization. *Appl. Polym. Sci* [online]. 2001, 658-670 [cit. 2023-02-18]. Dostupné z: doi:10.1002/1097-4628(20010425)80:4<658::AID-APP1142>3.0.CO;2-D
- [41] MIAO, Shida, Ping WANG, Zhiguo SU a Songping ZHANG. Vegetable-oil-based polymers as future polymeric biomaterials. *Acta Biomaterialia* [online]. 2014, **10**(4), 1692-1704 [cit. 2023-02-19]. ISSN 17427061. Dostupné z: doi:10.1016/j.actbio.2013.08.040
- [42] FU, Liyu, Liting YANG, Chunlan DAI, Chengshan ZHAO a Lijun MA. Thermal and mechanical properties of acrylated epoxidized-soybean oil-based thermosets. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2010, **117**(4), 2220-2225 [cit. 2023-02-19]. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.32126
- [43] LU, Jue, Shrikant KHOT a Richard P. WOOL. New sheet molding compound resins from soybean oil. I. Synthesis and characterization. *Polymer* [online]. 2005, **46**(1), 71-80 [cit. 2023-02-19]. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2004.10.060
- [44] CAN, E., S. K. SEFO?LU a R. P. WOOL. Rigid, thermosetting liquid molding resins from renewable resources. I. Synthesis and polymerization of soy oil monoglyceride maleates. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2001, **81**(1), 69-77 [cit. 2023-02-19]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.1414
- [45] WU, Yuchao, Minggen FEI, Renhui QIU, Wendi LIU a Jianhui QIU. A Review on Styrene Substitutes in Thermosets and Their Composites. *Polymers* [online]. 2019, **11**(11) [cit. 2023-02-19]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym11111815

- [46] PANIC, Vesna V., Sanja I. SESLIJA, Ivanka G. POPOVIC, Vuk D. SPASOJEVIC, Aleksandar R. POPOVIC, Vladimir B. NIKOLIC a Pavle M. SPASOJEVIC. Simple One-Pot Synthesis of Fully Biobased Unsaturated Polyester Resins Based on Itaconic Acid. *Biomacromolecules* [online]. 2017, **18**(12), 3881-3891 [cit. 2023-02-19]. ISSN 1525-7797. Dostupné z: doi:10.1021/acs.biomac.7b00840
- [47] ZAFEIROPOULOS, N.E, D.R WILLIAMS, C.A BAILLIE a F.L MATTHEWS. Engineering and characterisation of the interface in flax fibre/polypropylene composite materials. Part I. Development and investigation of surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2002, **33**(8), 1083-1093 [cit. 2023-03-20]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/S1359-835X(02)00082-9
- [48] TANG, Lin, Jing DANG, Mukun HE, Junyou LI, Jie KONG, Yusheng TANG a Junwei GU. Preparation and properties of cyanate-based wave-transparent laminated composites reinforced by dopamine/POSS functionalized Kevlar cloth. *Composites Science and Technology* [online]. 2019, **169**, 120-126 [cit. 2023-05-07]. ISSN 02663538. Dostupné z: doi:10.1016/j.compscitech.2018.11.018

7 SEZNAM ZKRATEK

MFA – mikrofibrilární úhel
UP – nenasyčená polyesterová pryskyřice
SMC – „Sheet moulding compound“
BMC – „Bulk moulding compound“
T_g – teplota skelného přechodu
RD – reaktivní rozpouštědlo
IA – kyselina itakonová
MSA – kyselina metanosulfonová
CaLB – „Candida antarctica lipase B“
PLA – polylaktid
LA – kyselina mléčná
UV – ultrafialové záření
5-HMF – 5-hydroxymethylfurfural
FDCA – 2,5-furandikarboxylové kyseliny
SA – kyselina jantarová
FA – kyselina fumarová
PD – 1,3-propandiol
BPO – benzoylperoxid
HEMA – 2-hydroxymethylmetakrylát
PHA – Polyhydroxyalkanoáty
P3HB – poly(3-hydroxybutyrát)
IEM – 2-isokyanatoethylmethakrylát
IV – jodové číslo
BFE – trifluorid ethyl ether
AESO – epoxidovaný sojový olej
SOMG – monoglycerid sójového oleje
DVB – divinylbenzen
ISDMMA – pryskyřice na bázi isosorbid dimethakrylátu
MISDMMA – pryskyřice na bázi monoisosorbid dimethakrylátu a diisosorbid dimethakrylátu
MPM – pryskyřice na bázi kys. jablečné, polyethylenglykokolu a anhydridu kys. methakrylové
ETLAMA – 2-methacryloyloxy)ethyl laktát
MLA – kyselina jablečná
PEG – polyethylenglykol
MS – hmotnostní spektrometrie
FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DSC – diferenciální skenovací kalorimetrie
SBS – ohyb na krátkou vzdálenost
HDT – teplota průhybu při zatížení
DMA – dynamická mechanická analýza
TGA – termogravimetrická analýza
SEM – skenovací elektronová mikroskopie