VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PULTRUZE BIOKOMPOZITU NA BÁZI LNĚNÝCH VLÁKEN

PULTRUSION PROCESS OF COMPOSITE BASED ON FLAX FIBRES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE Bc. FILIP HAHN
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.
SUPERVISOR

BRNO 2015

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0867/2014**	Akademický rok:	**2014/2015**
Ústav:	Ústav chemie materiálů		
Student(ka):	**Bc. Filip Hahn**		
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)		
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)		
Vedoucí práce	**Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.**		
Konzultanti:			

Název diplomové práce:

Pultruze biokompozitu na bázi lněných vláken

Zadání diplomové práce:

Studium možností využití přírodních vláken pro pultruzi kompozitních materiálů na bázi termosetových pryskyřic. Kompatibilizace povrchu vláken a matrice za účelem optimalizace vlastností kompozitu. Stanovení fyzikálních vlastností vyrobeného kompozitu.

Termín odevzdání diplomové práce: 11.5.2015

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

- -	- -	- -
Bc. Filip Hahn	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Student(ka)	Vedoucí práce	Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

- -
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

V teoretické části se práce zabývá chemickými úpravami přírodních vláken a jejich použití ve formě výztuže do polymerních kompozitů. Lněná vlákna byla upravena vybranými reakčními činidly pro zlepšení jejich adheze k polymerní matrici. Povaha provedených úprav byla posuzována za pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR), termogravimetrické analýzy (TGA) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Z upravených i neupravených lněných vláken byly zhotoveny kompozity metodou pultruze. Byl zhodnocen vliv chemických úprav na mechanické vlastnosti kompozitů a jejich nasákavost.

Abstract

Theoretical part of master's thesis is focused on chemical treatments of natural fibers and their use as reinforcement material in polymer composites. Flax fibers were treated with two different silane coupling agents to improve their adhesion with polymer matrix. Nature of treatment was studied by using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA) and scanning electron microscopy (SEM). Composites based on both treated and untreated flax fibers were prepared by pultrusion.technique. Mechanical properties and water absorption of prepared composites were evaluated.

Klíčová slova

Kompozity, přírodní vlákna, pultruze, silanové reakční činidla

Keywords

Composites, natural fibers, pultrusion, silane coupling agents

Citace

HAHN, F. *Pultruze biokompozitu na bázi lněných vláken.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2015. 67 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto 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 rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Mgr. Radku Přikrylovi, Ph.D. za jeho ochotu a pomoc v průběhu celého studia. Za neutuchající podporu patří díky také mé rodině a nejbližším.

OBSAH

1 ÚVOD ... 5

2 TEORETICKÁ ČÁST ... 6

2.1 Rozdělení přírodních vláken ... 6

2.2 Struktura a složení rostlinných vláken ... 6

2.2.1 Celulóza ... 8

2.2.2 Hemicelulóza ... 9

2.2.3 Lignin ... 9

2.2.4 Pektin ... 10

2.3 Potenciál přírodních vláken ... 11

2.3.1 Ekonomické hledisko ... 11

2.3.2 Hledisko životního prostředí ... 11

2.3.3 Hledisko uspokojení potřeb ... 12

2.4 Problematické vlastnosti přírodních vláken ... 12

2.4.1 Absorpce vlhkosti (hydrofilní povaha) ... 12

2.4.2 Tepelná odolnost ... 13

2.4.3 Variabilita vlastností ... 13

2.5 Srovnání přírodních vláken se syntetickými ... 13

2.6 Chemické úpravy přírodních vláken ... 16

2.6.1 Mercerizace ... 17

2.6.2 Silanizace ... 17

2.6.2.1 Struktura silanů ... 17

2.6.2.2 Vliv struktury silanu ... 18

2.6.2.3 Vliv podmínek na silanizaci ... 19

2.6.2.4 Mechanismus interakce mezi silany a přírodními vlákny ... 20

2.6.2.5 Vliv silanizace na vlastnosti přírodních vláken ... 20

2.7 Termosetické matrice ... 21

2.7.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice ... 21

2.7.2 Vinylesterové pryskyřice ... 22

2.7.3 Epoxidové pryskyřice ... 24

2.7.4 Fenolické pryskyřice ... 25

2.8 Termosetické matrice a přírodní vlákna ... 25

2.8.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice/přírodní vlákna ... 25

2.8.2 Vinylesterové pryskyřice/přírodní vlákna ... 26

2.8.3 Epoxidové pryskyřice/přírodní vlákna ... 27

2.8.4 Fenolické pryskyřice/přírodní vlákna ... 27

2.9 Aplikace kompozitů na bázi přírodních vláken ... 28
2.9.1 Historické aplikace ... 28
2.9.2 Současné aplikace (1980-2014) ... 29
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ... 31
3.1 Použité materiály ... 31
3.1.1 Polymerní matrice ... 31
3.1.2 Přírodní vlákna ... 33
3.2 Úprava přírodních vláken roztoky silanů ... 33
3.3 Pultruze kompozitů na bázi přírodních vláken ... 35
3.3.1 Zařízení ... 35
3.3.2 Metoda přípravy ... 36
3.4 Charakterizace silanové úpravy přírodních vláken ... 37
3.4.1 Infračervená spektroskopie (FTIR) ... 37
3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA) ... 37
3.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) ... 37
3.5 Vliv úprav silany na vlastnosti kompozitních materiálů ... 38
3.5.1 Ohybová zkouška ... 38
3.5.2 Tahová zkouška ... 38
3.5.3 Zkouška rázové houževnatosti ... 38
3.5.4 Dynamická mechanická analýza (DMA) ... 38
3.5.5 Stanovení nasákavosti ... 38
4 VÝSLEDKY A DISKUZE ... 38
4.1 Stanovení teoretického modulu pružnosti pultrudovaných kompozitů ... 38
4.2 Charakterizace silanové úpravy přírodních vláken ... 39
4.2.1 Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací (FTIR) ... 39
4.2.2 Termogravimetrická analýza (TGA) ... 43
4.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) ... 45
4.3 Vliv úprav silany na vlastnosti kompozitních materiálů ... 47
4.3.1 Ohybová zkouška ... 47
4.3.2 Tahová zkouška ... 50
4.3.3 Zkouška rázové houževnatosti ... 54
4.3.4 Dynamická mechanická analýza (DMA) ... 55
4.3.5 Stanovení nasákavosti ... 57
5 ZÁVĚR ... 59
6 LITERATURA ... 60
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ ... 65

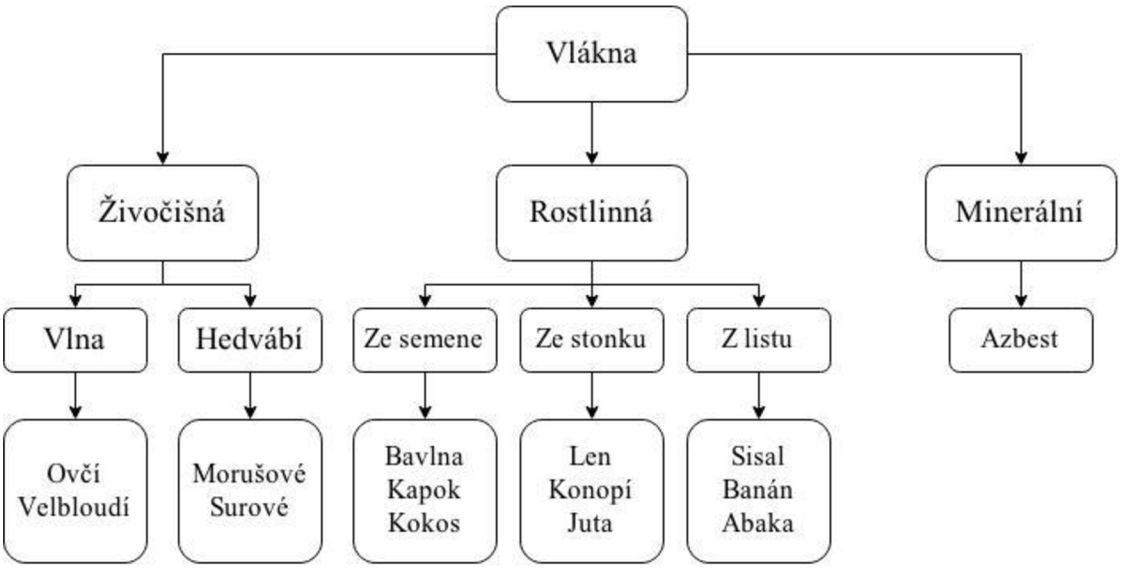
1 ÚVOD

Díky zvyšujícímu se ekologickému uvědomění společnosti nacházejí kompozitní materiály na bázi přírodních vláken stále větší uplatnění. Přírodní vlákna jakožto výztuž do polymerních kompozitů přitahují pozornost díky některým specifickým vlastnostem, jako je například relativně nízká cena, nízká hustota, přijatelné specifické mechanické vlastnosti, jednoduchá separace, biodegradabilita nebo možnost recyklace. O kompozitní materiály využívající přírodní vlákna ve formě výztuže je zájem například ve stavebním nebo automobilovém průmyslu, kde roste poptávka po nových materiálech. Mezi kladené požadavky na tyto materiály patří odolnost, spolehlivost, nízká hmotnost a výborné mechanické vlastnosti. Současné studie předpovídají zvýšení výroby kompozitních materiálu na bázi přírodních vláken na téměř dvojnásobek mezi lety 2010 až 2016. Tento růst má na svědomí především automobilový průmysl, ve kterém už tyto materiály našly své uplatnění, přičemž nejčastěji používanou polymerní matricí je polypropylen. Jak už bylo zmíněno, přírodní vlákna jsou pro automobilový průmysl atraktivní díky možnosti redukce hmotnosti, snížení ceny nebo možnosti recyklace, čímž postupně dochází k vytlačování tradičních materiálů, jako jsou uhlíková neb skleněná vlákna. Navíc, potenciální aplikace již nejsou omezeny pouze na interiérové a nekonstrukční díly. Podobný trend jako přírodní vlákna také zaznamenávají i biopolymery, kde se největší pozornosti dostává polymerům na bází škrobu, kyselině polymléčné (PLA) a polyhydroxyalkanoátům (PHA) [1].

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Rozdělení přírodních vláken

Nejobecněji lze přírodní vlákna rozdělit na rostlinná, živočišná a minerální. Rozdíl mezi vlákny rostlinnými a živočišnými je ten, že hlavní stavební složkou vláken rostlinných je celulóza, zatímco u živočišných tuto funkci plní proteiny. Nicméně rostlinná vlákna jsou ta, která nacházejí větší uplatnění v kompozitním průmyslu. Podle jejich původu je můžeme dále rozdělit na vlákna získaná ze stonků, listů nebo semen respektive plodů. Pro kompozitní materiály jsou vhodnější vlákna z listů a stonků hlavně díky svým mechanickým vlastnostem. K nejvýznamnějším vláknům získaných ze stonku patří především len, jehož největší producenti jsou Kanada, Čína, Rusko a Indie. Z listových vláken je důležitým zástupcem sisal, který je nejvíce pěstován v Brazílii a Tanzánii [2].

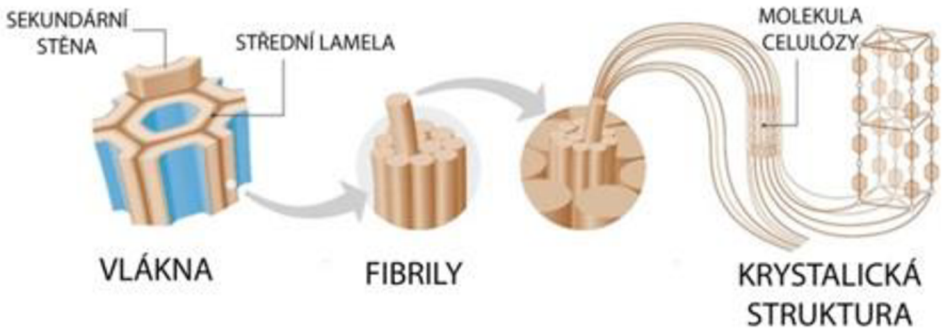


Obrázek 1 Rozdělení přírodních vláken

2.2 Struktura a složení rostlinných vláken

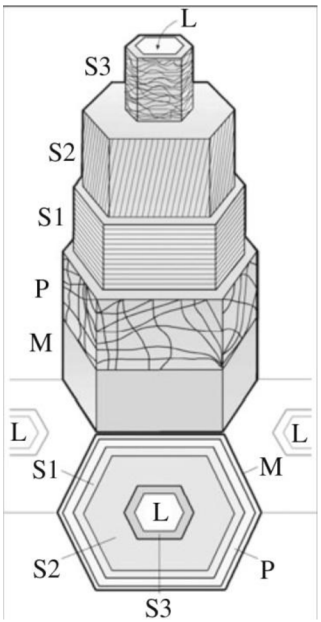
Z hlediska uspořádání jsou rostlinná vlákna složena z řetězců celulózy označovaných jako mikrofibrily, které mají průměr okolo 10 – 30 nm a jsou tvořeny 30 – 100 molekulami celulózy. Mikrofibrily tvoří větší stavební jednotky, fibrily, které potom tvoří samotné vlákno. Obecná struktura vlákna je znázorněna na Obr. 2 [3].

Z chemického hlediska jsou rostlinná vlákna složena z celulózy, ligninu a matrice tvořené polysacharidy, kde nejvýznamnější roli hraje hemicelulóza a pektin. V buněčné stěně vlákna jsou dále v menším rozsahu obsaženy další látky zahrnující vosky, anorganické soli a dusíkaté sloučeniny. Tyto složky však nemají stavební funkci [3].



Obrázek 2 Obecná struktura rostlinného vlákna [3]

Pro podrobnější popis struktury vlákna je dobré zvolit fundamentální a kvantitativní přístup, který je založen na pochopení vlivu chemického a fyzikálního složení na mechanické vlastnosti vlákna jako takového. Každé jednotlivé vlákno je samostatnou buňkou s protaženou tlustou buněčnou stěnou ohraničující centrální dutinu. Zatímco buněčná stěna představuje konstrukční část rostliny, centrální dutina (L) je zodpovědná za transport živin. Ačkoliv mají vlákna velký aspektní poměr, tvar průřezu a rozměry jsou značně proměnné. Vlákna tvoří svazky, které jsou spojeny lamelou ve formě vrstvičky pektinu (M) [4]. Jak je vidět na Obr. 3, buněčná stěna vlákna má hierarchickou strukturu počínaje primární buněčnou stěnou (P) a tlustou sekundární buněčnou stěnou (S), která je složena ze tří podvrstev (S_1, S_2, S_3). Zatímco primární stěna představuje zhruba 2 % z celkové tloušťky stěny, u sekundární jde o 90 %. Buněčné stěny jsou rovněž tvořeny heterogenními, nelineárními a vysoce větvenými molekulami hemicelulózy, které jak bylo zjištěno, jsou provázány s celulózou prostřednictvím vodíkových můstků. Tyto stavební jednotky (celulóza/hemicelulóza) jsou uzavřeny v matrici tvořené ligninem. Důležitý je také fakt, že mikrofibrily celulózy šroubovitě obtáčejí buněčnou stěnu, přičemž jejich úhel nekoreluje s úhlem vlákna jako celku. Největší vliv na mechanické vlastnosti vlákna mají mikrofibrily v druhé podvrstvě díky objemu, který tato vrstva zaujímá. Zbylé dvě podvrstvy jsou však také důležité, ta první propůjčuje vláknu stabilitu při zatížení v tlaku, tím že limituje nadměrnou boční expanzi. Třetí podvrstva má funkci vyrovnávání hydrostatického tlaku uvnitř vlákna. Obecně se předpokládá, že kromě úhlu mikrofibril má na celkové vlastnosti vlákna největší vliv obsah celulózy, její krystalinita a aspektní poměr vlákna [5; 6; 7]. Níže jsou podrobněji popsány hlavní stavební složky rostlinného vlákna. Je nutné si také uvědomit, že obsah těchto složek se liší s druhem rostliny, jejich přehled je uveden v Tab. 1.

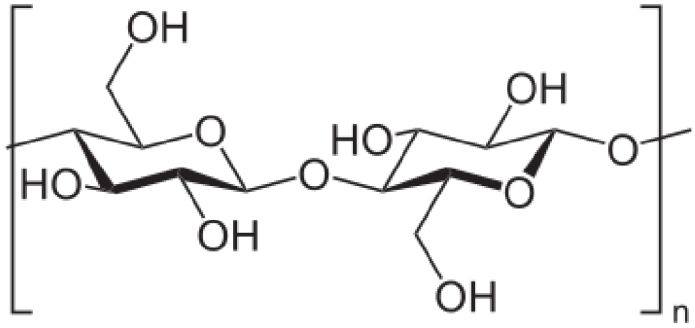


Obrázek 3 Hierarchická struktura rostlinného vlákna [8]

2.2.1 Celulóza

Celulóza je jedním z nejvíce rozšířených polymerů na zemi s roční produkcí okolo 1,5 biliónů tun. Její molekulární složení poprvé objevil a objasnil Anselme Payen. Jedná se o polymer lineární, jehož řetězce jsou v průměru tvořeny z 500 molekul D - glukózy navzájem spojenými β 1,4 glykosidickými vazbami (Obr. 4). Stupeň polymerace je silně závislý na typu rostliny a pohybuje se v rozmezí 300-10 000. Celulóza se může vyskytovat v několika alomorfech. V přírodě je běžná celulóza I, která vykazuje nejvyšší stupeň krystalinity a může se vyskytovat v modifikaci α (triklinická) nebo β (monoklinická). Mezi ostatní alomorfy patří celulóza II, III a IV. Celulózu II je možné získat mercerizací, což je úprava vláken za použití roztoku hydroxidu sodného. Celulóza III vzniká přeměnou z celulózy I nebo II v roztoku amoniaku. Celulózu IV lze připravit z celulózy III zahříváním v roztoku glycerolu. Jednotlivé řetězce celulózy jsou vzájemně propojeny skrze vodíkové můstky, aby vytvořily tzv. mikrofibrily, které vykazují krystalický, parakrystalický nebo amorfní charakter [9].

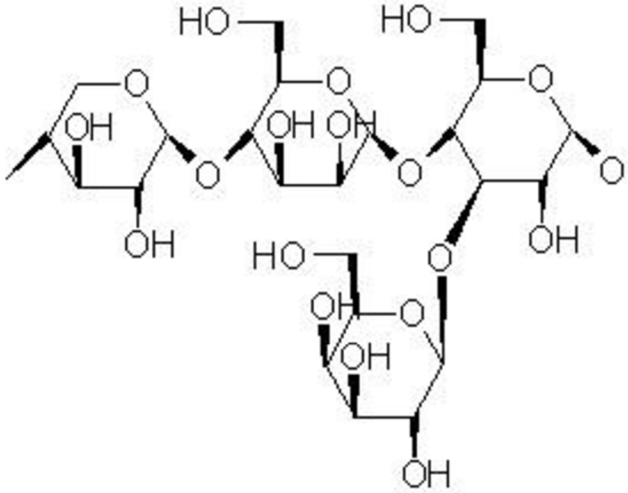
Mechanické vlastnosti celulózy je velmi těžké odhadnout, neboť při jejím zatěžování dochází k různým mechanismům deformace a reorganizaci vodíkových můstků. Velkou roli hraje také podíl jednotlivých polymorfů tvořících polymerní řetězce a s tím související krystalinita. Přijatelných výsledků lze dosáhnout zaznamenáváním deformace pomocí difrakce rentgenového záření. Pomocí ní byl odhadnut Youngův modul pružnosti celulózy na 140 GPa. Lze však říci, že tato hodnota odpovídá pouze mechanickým vlastnostem celulózy I, pro modifikaci IV byly naměřeny hodnoty poloviční. Nejnižší mechanickou odezvu vykazovala celulóza amorfní [10].



Obrázek 4 Struktura molekuly celulózy

2.2.2 Hemicelulóza

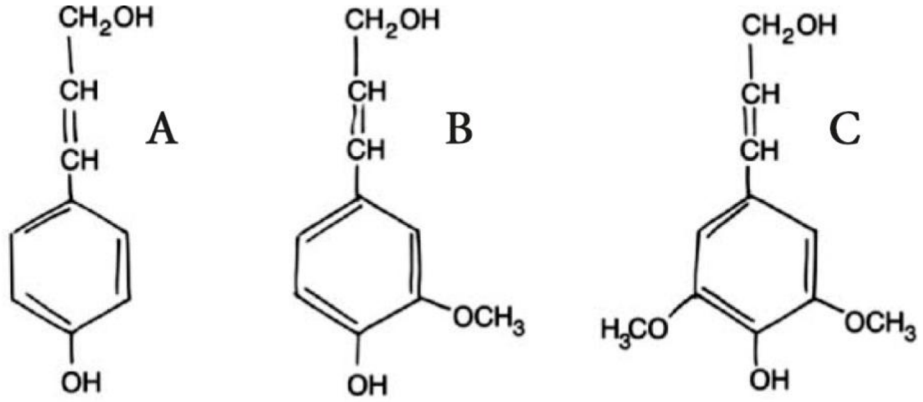
Po celulóze je hemicelulóza hned druhým nejrozšířenějším uhlovodíkem v buněčných stěnách rostlin. Pojem hemicelulóza však nepředstavuje jednu chemickou látku, ale různorodou skupinu polysacharidů lišících se jak strukturou, tak složením v závislosti na jejich původu. Spadají sem například glukany, manany, galaktany, arabinany nebo xylany. Hemicelulóza je často označována jako matrice, která tvoří střední lamely spojující buněčné stěny jednotlivých vláken a je přítomna v primární i sekundární vrstvě buněčné stěny. K syntéze hemicelulózy dochází v membránové struktuře, v tzv. Golgiho aparátu [11].



Obrázek 5 Nejčastěji používané vyjádření struktury hemicelulózy

2.2.3 Lignin

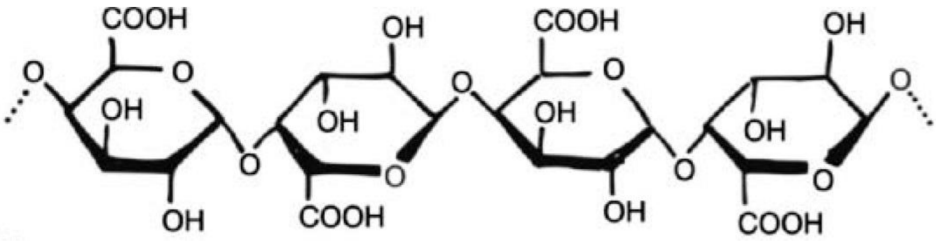
Primární stavební jednotkou ligninu je struktura aromatického jádra. Obecně je lignin definován jako polyfenylpropanoidový komplex, který vzniká z jednoho nebo více uvedených alkoholů: p-kumarylu, koniferylu nebo sinapylu. Jeho funkcí je schopnost dodávat rostlině pevnost, tuhost a chránit ji před mikrobiálními patogeny napadající buněčnou stěnu. Obsah ligninu v těle rostliny se zásadně liší podle metody jeho určení. Molekuly ligninu se nacházejí v těsné blízkosti celulózy nebo hemicelulózy, se kterou může lignin vytvářet kovalentní vazby. Různé typy ligninu převažují v různých typech rostlin a ovlivňují tak stupeň biodegradability, náchylnost k mikrobiálním reakcím nebo odezvu na chemické úpravy [12].



Obrázek 6 Strukutra (A) p-kumarylu, (B) koniferylu a (C) sinapylu

2.2.4 Pektin

Pektin je stejně jako hemicelulóza různorodá skupina látek obsažená v buněčné stěně rostlinného vlákna. Za hlaví stavební článek pektinů jsou považovány zbytky kyseliny galakturonové, které jsou navzájem propojeny skrze alfa vazby. Mezi další významné složky pektinů lze zařadit rhamnózu a galaktózu. Obsah v přírodních vláknech bývá zpravidla poměrně nízký, zaujímají však ve struktuře vlákna strategickou pozici. V blízkosti pektinu se často nachází také hemicelulóza, se kterou společně tvoří matrici držící vlákna pohromadě. Některé důležité vlastnosti vlákna jsou určeny povahou zbytků kyseliny galakturonové. Ty se mohou vyskytovat v kyselé formě nebo ve formě obsahující methoxy skupinu [12].



Obrázek 7 Část páteřního řetězce kyseliny poly- α -1,4 galakturonové

Tabulka 1 Obsah jednotlivých složek v přírodních vláknech (nejčastěji uváděné hodnoty) [2]

Typ vlákna	Celulóza (hm. %)	Hemiculóza (hm. %)	Lignin (hm. %)	Pektin (hm. %)
Len	62–72	18,6–20,6	2–5	2,3
Konopí	68–74,4	15–22,4	3,7–10	0,9
Sisal	60–78	10,0–14,2	8–14	10
Abaka	56–63	20–25	7–13	1
Kokos	32–43,8	15–20	40–45	3
Banán	63–67,6	10–19	5	–
Juta	59–71,5	13,6–20,4	11,8–13	0,2–0,4
Bavlna	82,7–90	5,7	2	1
Kenaf	31–72	20,3–21,5	8–19	3–5

2.3 Potenciál přírodních vláken

Existuje několik hlavních oblastí zájmu o vývoj kompozitních materiálů na bázi přírodních vláken. Jsou to zejména potenciální dopad na ekonomiku a životní prostředí a způsobilost těchto materiálů splnit sociální, ekonomické a materiální požadavky ve světovém měřítku.

2.3.1 Ekonomické hledisko

Cena konstrukčních materiálů se postupným tempem zvyšuje u ž několik let, přičemž z celkových stavebních nákladů tvoří zhruba 65–70 %. Tato cena by však mohla být snížena efektivním využíváním surových materiálů pěstovaných v dané oblasti. Očekává se, že poptávka ve Spojených Státech po dřevu a zemědělsky pěstovaných vláknech ročně vzroste o 30 % pro automobilový a až o 60 % pro stavební průmysl [13]. Jiné vědecké práce předpokládají růst průmyslu s přírodními vlákny z 10 na 22 % za rok a tím související nárůst trhu s biopolymery z 16 na 30 % [14]. Obecně se předpokládá, že současná produkce přírodních vláken (především lnu) jak ve Spojených státech, tak v Evropě, nebude brzy schopná pokrýt poptávku, což naznačuje možnost vstupu na trh dalším regionům, například Asie. Indie v současné době patří k největším producentům přírodních vláken, ne však lněných. Může tak nastat situace, kdy producenti ve Spojených Státech a Evropě nebudou schopni bez podpory místních vlád konkurovat cenám přírodních vláken pěstovaných v rozvojových zemích [5].

Za vývojem kompozitních materiálů na bázi přírodních vláken stojí především snaha o zlepšení stavu životního prostředí, snadnější likvidaci odpadu a také ztenčující se ropné zásoby. Několik států už schválilo zákony podporující používání recyklovaných materiálů nebo biomateriálů [15]. Průmysl s biomateriály se však potýká s vysokými výrobními náklady, kde každý krok ve výrobním procesu snižuje přidanou hodnotu výrobku. Jedním z takových kroků je povrchová úprava materiálů, které výrobek zdražují. Jsou však potřebné k tomu, aby se kompozity na bázi přírodních vláken svými vlastnostmi alespoň přiblížily kompozitům využívajících vlákna skleněná. Jedna z hlavních výzev leží v nalezení nových aplikací těchto materiálů, což by mohlo vést ke snížení jejich ceny a následnému rozšíření do ostatních průmyslových odvětví [5]. Názory vědeckých pracovníků na možnost nahrazení skleněných vláken přírodními se poměrně liší. Někteří z nich tuto možnost vylučují, ale přesto věří, že se kompozitům na bázi přírodních vláken podaří vyčlenit malou část na trhu, která se zabývá výrobou nekonstrukčních materiálů. Jiní v přírodních vláknech stále vidí potenciál, který může být naplněn, pokud se bude nadále pokračovat v současném výzkumu [16].

2.3.2 Hledisko životního prostředí

Patel a Naryan definují udržitelný rozvoj jako "rozvoj, který splňuje nároky současné generace bez poškození nároků uplatňovaných budoucích generací". Znamená to tedy, že udržitelný rozvoj by měl zahrnovat faktor sociální, ekonomický a faktor životní prostředí. Biokompozity se jeví jako nadějné materiály co se týče jejich udržitelnosti díky snížení produkce skleníkových plynů, potenciálnímu snížení výrobních nákladů a rozvoji zemědělského a chemického průmyslu. Zatímco výroba cementu a jiných stavebních materiálů produkuje velké množství oxidu uhličitého, efektivní výroba přírodních materiálů by zanechala mnohem menší dopad na životní prostředí, díky přírodním zdrojům, které oxid uhličitý naopak pohlcují [17].

Fowler a kolektiv došli k závěru, že při výrobě kompozitních materiálů má větší dopad na životní prostředí příprava syntetických matric a proto by se měl zájem výzkumu spíše upírat k vývoji

biopolymerů. Jedním z nich je kyselina polymléčná (PLA), která je schopna se rozložit až na oxid uhličitý, metan a vodu během dvou let. Naproti tomu u syntetických polymerů vyžaduje proces rozkladu stovky let [18; 15] Recyklované plasty mají tu nevýhodu, že jsou často kontaminované nečistotami a nekompatibilními materiály, avšak PLA může být redukována na kyselinu mléčnou, která může přečištěna a znovu použita pro syntézu PLA bez ztráty mechanických vlastností.

Obrovské množství použitých syntetických kompozitních materiálů vedlo ve Spojených Státech k problémům na komunálních skládkách. Už v roce 2001 tvořily syntetické materiály v USA 11 % celkového odpadu dovezeného na skládky. Celkově suť vzniklá demolicí staveb zabírá v USA 40 % skládkové plochy.

Mohanty a kolektiv naznačil, že energie potřebná v produkci přírodních vláken je mnohem nižší než pro vlákna skleněná (až o 60 %). Tento fakt byl potvrzen i dalšími vědci, přičemž do úvahy byla zahrnuta sklizeň surového materiálu, jeho zpracování, přeprava a také následná výroba kompozitu [17].

2.3.3 Hledisko uspokojení potřeb

Použití kompozitů na bázi přírodních vláken jako primárního stavebního prvku by mohlo být středem zájmu v zemích jako je například Indie, kde je dřeva jako stavebního materiálu nedostatek (na rozdíl od USA). Indie v současné době disponuje dostatečnými znalostmi výroby kompozitních materiálů a také má k dispozici dostatek surového materiálu v tomto průmyslu využívaného. Pokud by tyto materiály mohly být vyráběny lokálně, zcela jistě by se staly cenově konkurence schopnými s ostatními materiály na bázi dřeva. Zvýšená poptávka po přírodních vláknech může mít dva důležité socioekonomické dopady. Prvním by bylo vytvoření zdroje průmyslové plodiny, která by měla pozitivní vliv na ekonomický vývoj zemědělských oblastí. Tím druhým je možnost poskytnutí přístřeší pro lidi, kteří momentálně žijí v extrémní chudobě. Některé státy by tak mohly částečně vyřešit své problémy s chudobou, nezaměstnaností a nedostatkem obydlí bez pomoci zvenčí. V rozvojových zemích by tak mohl vzniknout unikátní průmysl, který by se mohl dále rozvíjet, aby splnil požadavky dalších aplikací [19].

2.4 Problematické vlastnosti přírodních vláken

V následující kapitole jsou vyzdvihnuty některé charakteristické vlastnosti přírodních vláken, které do určité míry komplikují jejich použití ve formě primárních strukturních materiálů. Díky nim jsou aplikace přírodních vláken v současné době odsunuty do oblasti výroby pouze interiérových a nekonstrukčních prvků.

2.4.1 Absorpce vlhkosti (hydrofilní povaha)

Všechny přírodní vlákna mají primárně hydrofilní povahu, což je považováno za jednu z jejich největších nevýhod. Vlákna mají schopnost absorbovat ve značné míře i vzdušnou vlhkost, čímž dochází k jejich bobtnání. V kompozitních materiálech je důsledkem bobtnání narušení vazeb mezi přírodními vlákny a polymerní matricí, čímž dochází k drastickému snižování užitných vlastností materiálu. Singh a kolektiv zjistili, že pevnost kompozitního materiálu složeného ze sisalových vláken a nenasycené polyesterové klesla vlivem absorpce vody až o třetinu [19]. Podobný trend pozoroval Dhakal a kolektiv, který kompozity na bázi konopných vláken vystavil prostředí o relativní vlhkosti 95 % [20]. Hydrofilní povaha vlákna také snižuje kompatibilitu s většinou polymerních matric, které

zpravidla vykazují hydrofobní vlastnosti. Tuto negativní vlastnost lze však do určité míry eliminovat prostřednictvím chemických úprav přírodních vláken, které budou podrobněji popsány níže.

2.4.2 Tepelná odolnost

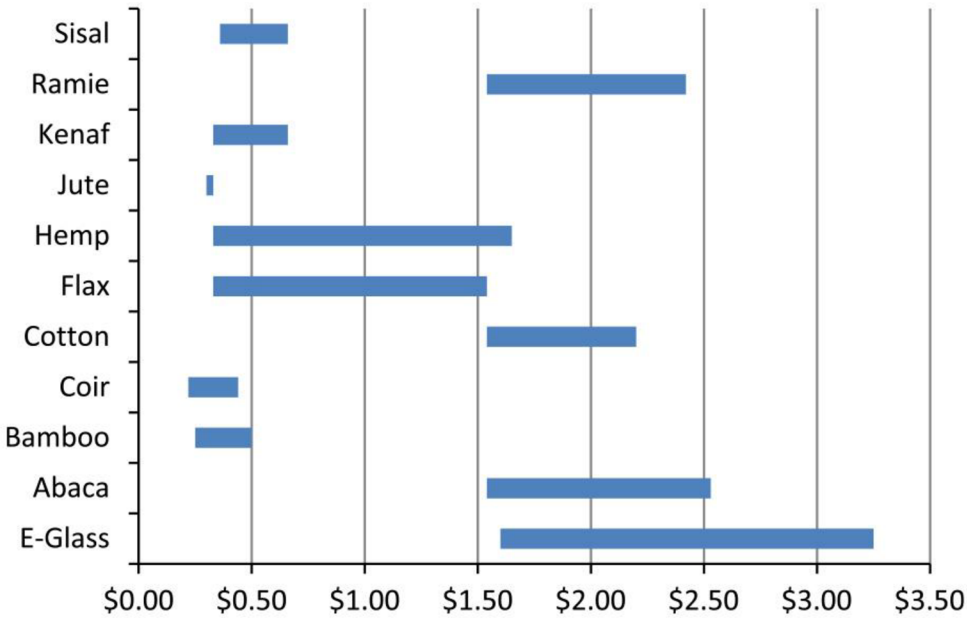
Přírodní vlákna mají obecně nízkou tepelnou odolnost a jsou vysoce hořlavá, což je značná nevýhoda u kompozitních materiálů pro automobilové a jiné průmyslové aplikace, kde je nehořlavost a bezpečnost důležitým faktorem. Tepelná odolnost přírodních vláken je silně závislá na jejich chemickém složení. Vlákna, která obsahují ve své struktuře větší procento celulózy, vykazují vyšší hořlavost, opačný trend lze pozorovat v souvislosti s obsahem hemicelulózy [21]. Celulóza se rozkládá v teplotním rozsahu 250–350 °C zatímco hemicelulóza už při teplotách 200–260 °C, kde však dochází k tvorbě nehořlavých plynů a více dehtu než v případě celulózy. Další ze složek, lignin, se rozkládá už při 160 °C a má největší podíl na tvorbě uhelnatých zbytků. O tepelné odolnosti rozhoduje také mikrostruktura vlákna, kde lepších výsledku dosahují vlákna s vyšší krystalinitou a nižším stupněm polymerace [22].

2.4.3 Variabilita vlastností

Velké množství druhů přírodních vláken a variabilita jejich vlastností značně komplikují design nebo ověřování kvality kompozitních materiálů s přírodními vlákny. Vlivem velkého rozptylu mechanických vlastností nacházejí přírodní vlákna uplatnění pouze v oblasti nekonstrukčních materiálů. Rozptyl vlastností je způsoben především rozdílnými průměry jednotlivých vláken, nejedná se však o jediný faktor. Roli hrají také klimatické podmínky, v kterých rostlina vyrůstá, rozdílné období sklizní, kvalita zasetých semen, kvalita půdy, použitá hnojiva nebo počasí během kultivace. K dalšímu ovlivnění konečných vlastností vláken dochází během jejich zpracování, kde se můžeme setkat s různými metodami mechanické, ale také chemické separace [22].

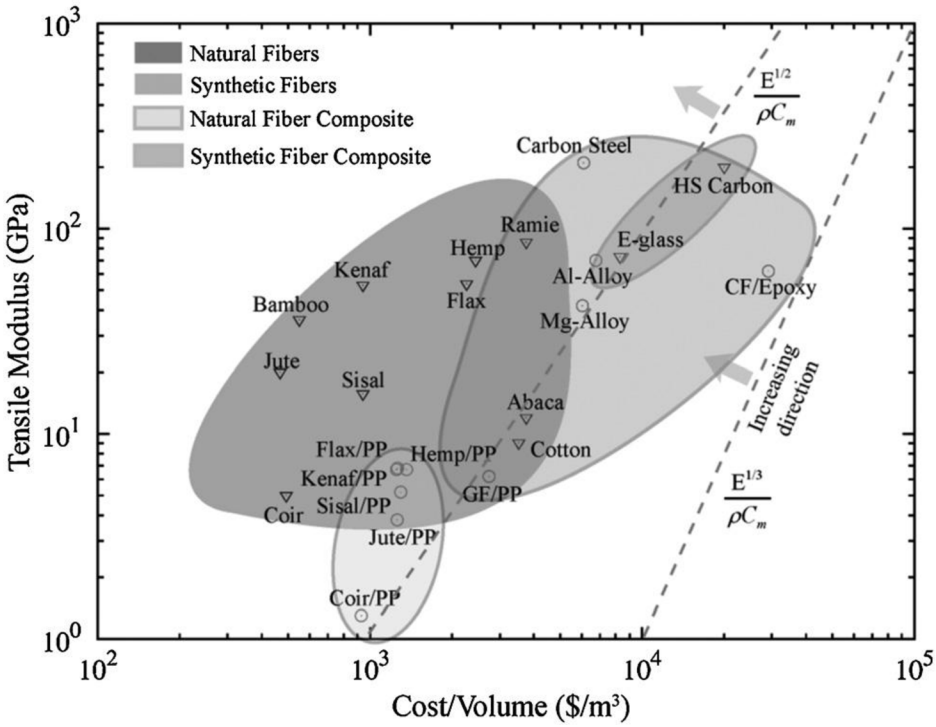
2.5 Srovnání přírodních vláken se syntetickými

Fyzikální a mechanické vlastnosti přírodních vláken uváděných v literatuře se často rozcházejí a proto je nutné, tento fakt ve srovnání zohlednit a za směrodatné považovat hodnoty střední v daném rozsahu. Srovnání některých vlastností je shrnuto v Tab. 2. Nejvyšších mechanických vlastností obecně dosahují přírodní vlákna získávána ze stonků rostlin, z nichž se jako nejzajímavější jeví vlákna lněná, která nabízí nejlepší potenciální kombinaci nízké ceny, malé hmotnosti a vysoké tuhosti a pevnosti v porovnání s ostatními vlákny separovaných ze stonků. Srovnání pořizovacích nákladů jednoho kila přírodních a skleněných vláken je znázorněno na Obr. 8.



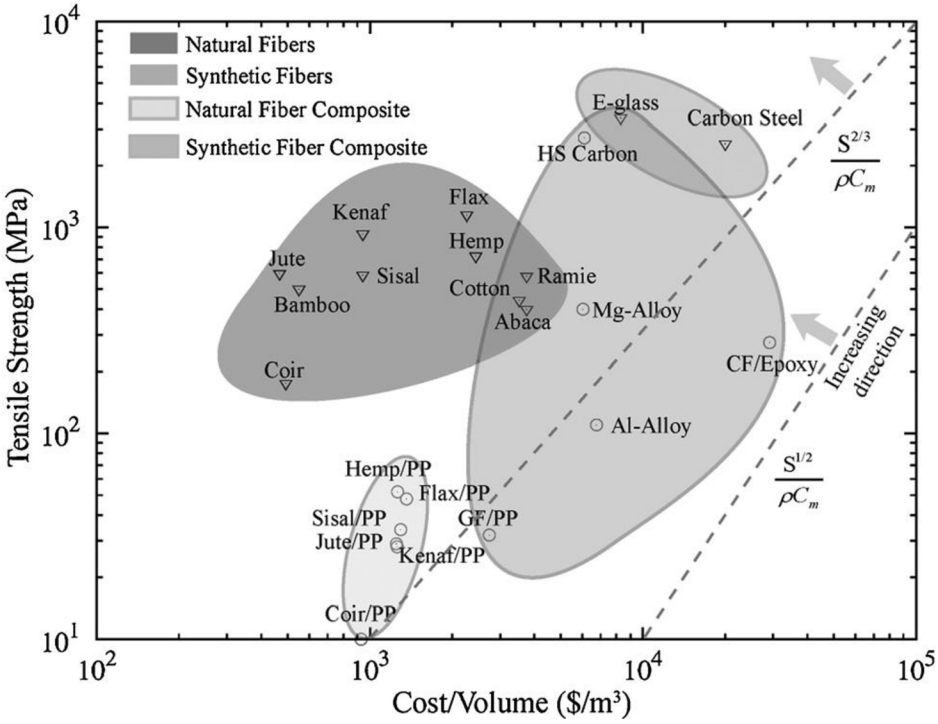
Obrázek 8 Srovnání ceny 1 kg vláken pozn.:hemp (konopí), flax (len), cotton (bavlna), coir (kokos) [19]

Z grafu vyplývá, že přírodní vlákna mohou představovat levnější alternativu výztuže do kompozitních materiálů. Jako nejvhodnější variantou se jeví vlákna jako len (flax), konopí (hemp) nebo sisal. Nutno však podotknout, že u všech vláken se setkáváme se značným rozptylem. V případě skleněných vláken je široký cenový rozsah dán různými typy skla (E, C, D, S a další), u přírodních vláken může hrát značnou roli rozdílné náklady na kultivaci a technologie zpracování. Na Obr. 9 a Obr. 10je dále znázorněna závislost modulu pružnosti v tahu respektive pevnost v tahu na ceně za objem materiálu. Můžeme si všimnout, že co se týče modulu pružnosti v tahu, se skleněné výztuži přibližují nejvíce len a konopná vlákna. Na obrázku jsou rovněž znázorněna oblast pro kompozitní materiály z jak přírodních, tak syntetických vláken. Tomuto srovnání dominuje materiál z uhlíkových vláken a epoxidové matrice, který je ale také nesrovnatelně dražší. Naopak materiály z polypropylenu a přírodních vláken (především lnu a konopí) respektive skleněných vláken dosahují srovnatelných modulů pružnosti, pro přírodní vlákna pak lépe vyznívá příznivější cena.



Obrázek 9 Závislost modulu pružnosti v tahu na ceně za objem materiálu

U pevnosti v tahu (Obr. 10) se objevuje znatelný propad hodnot samotných přírodních vláken oproti vláknům skleněným. Kompozitním materiálům opět dominují uhlíková vlákna v kombinaci s epoxidovou matricí a to jak nejvyššími mechanickými, tak nejvyšší cenou. Pro materiály z polypropylenu a přírodních respektive skleněných vláken však pozorujeme podobný trend jako u modulu pružnosti v tahu [22].



Obrázek 10 Pevnost v tahu v závislosti na ceně za objem materiálu

Tabulka 2 Srovnání vybraných vlastností přírodních a syntetických vláken [22]

Typ vlákna	Hustota (g/cm^3)	Pevnost v tahu (MPa)	Specifická pevnost v tahu (S/ρ)	Modul pružnosti v tahu (GPa)	Specifický modul pružnosti v tahu (E/ρ)	Tažnost (%)
Abaka	1,5	400	267	12	8	3–10
Bambus	1,1	500	454	36	33	1,4
Banán	1,35	600	444	17,9	13,2	3,4
Kokos	1,15	500	435	2,5	2,2	20
Bavlna	1,6	287–597	179–373	5,5–12,6	3,5–7,9	8
Curauá	1,4	158–729	113–521	10	7,1	5
Len	**1,5**	**800–1500**	**535–1000**	**28–80**	**18–53**	**1,3–3,2**
Konopí	1,48	550–900	372–608	70	47	2–4
Juta	1,46	393–800	269–548	10–30	6,9–20,6	1,5–1,8
Kenaf	1,45	930	641	53	36,5	1,6
Ramie	1,5	220–938	147–625	44–128	29,3–85	2–3,8
Sisal	1,45	530–640	366–441	9,4–22	6,5–15,2	3–7
E-sklo	2,55	3400	1333	73	28,3	3,4
S-sklo	2,5	4580	1832	85	34	4,6
Aramid	1,44	3000	1916	124	86	2,5
Uhlík	1,82	2550	1401	200	110	1,3

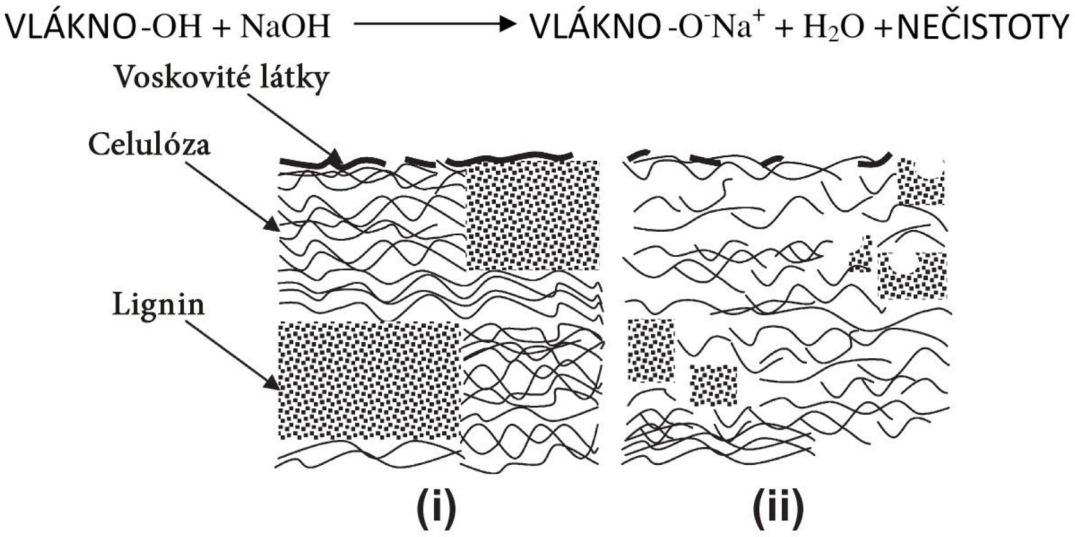
Obecně lze říci, že mezi výhody přírodních vláken oproti skleněným patří dobré specifické mechanické vlastnosti díky nízké hustotě. Dále se jedná o obnovitelný zdroj, který spotřebovává málo energie a nevyžaduje vysoké náklady. Také se s nimi dobře zachází a snadno se zpracovávají. Na druhu stranu se jedná o materiály s nízkou pevností, vysokou variabilitou v kvalitě, vysokým obsahem vlhkosti, omezenou teplotou zpracovatelnosti, nízkou odolností vůči povětrnostním vlivům a vysokým teplotám. Vzhledem k uvedeným vlastnostem se přírodní vlákna nejvíce hodí pro aplikace vyžadující především tuhost a nízkou hmotnost.

2.6 Chemické úpravy přírodních vláken

Jak už bylo zmíněno, jednou z negativních vlastností přírodních vláken je jejich hydrofilní povaha způsobená přítomností hydroxylových skupin na řetězcích celulózy a hemicelulózy. Tyto polární skupiny přitahují z okolí vzdušnou vlhkost, což může negativně ovlivnit některé vlastnosti vláken nebo kompozitů z nich zhotovených. Dalším problémem je fakt, že drtivá většina polymerních matric vykazuje nepolární charakter a tudíž nejsou s přírodními vlákny příliš kompatibilní. Mimo to obsahují surová vlákna malé procento složek jako je pektin nebo lignin, které pokrývají povrch řetězců celulózy, čímž zabraňují kontaktu s matricí a jejímu efektivnímu navázání. Tyto složky navíc samotnému vláknu nedodávají žádné mechanické vlastnosti a jsou tudíž nežádoucí. K jejich odstranění a také ke zlepšení rozhraní vlákno/matrice lze použít některé chemické úpravy.

2.6.1 Mercerizace

Mercerizace je jiné pojmenování pro úpravu alkalickým roztokem. Jedná se o jednu z nejběžnějších úprav, která je často prováděna již samotnými distributory vláken. Pomocí úpravy dojde vyplavením některých nežádoucích složek z povrchu vláken, ke snížení jejich poloměru, čímž se zvýší aspektní poměr vláken. Zbavením se složek jako je lignin a pektin dojde k rozvolnění svazku, čímž se radikálně zvýší reaktivní povrch vláken. Ten navíc získá úpravou drsnější charakter, čímž dochází ke zlepšení adheze k polymerní matrici. Odstraněním nežádoucích látek dosáhneme také vyšší tepelné odolnosti vláken [23]. V některých vědeckých pracích se uvádí, že úpravou dochází také ke změně krystalinity celulózy, která přechází do amorfní formy a tím dochází k částečnému porušení vodíkových vazeb napříč vlákny ve svazku [24]. Probíhající reakce a změna struktury vlákna je znázorněna na Obr. 11.



Obrázek 11 Reakční schéma mercerizace a změna struktury vlákna (i před, ii po) [25]

2.6.2 Silanizace

Silany jsou multifunkční molekuly, které se dají použít jako reakční činidla pro úpravu přírodních i některých syntetických vláken. Struktura silanu umožňuje vytvoření chemické vazby mezi vláknem a matricí ve formě siloxanového můstku. Samotná silanizace je účinnější pokud jí předchází již zmíněná mercerizace. Vzhledem k tomu, že byla tato metoda použita v experimentální části, je podrobněji popsána níže v několika kapitolách.

2.6.2.1 Struktura silanů

Pro efektivní spojení přírodního vlákna a polymerní matrice je nutné, aby molekula silanu měla dvě funkční skupiny, které vytvoří vazby s každou ze zmíněných fází a vytvoří tak mezi nimi můstek. V případě aplikace do termoplastů dojde alespoň ke kompatibilizaci povrchových napětí a k zapletení těchto skupin do polymerní matrice Obecnou chemickou strukturu lze vyjádřit jako $R_{(4-n)}–Si–(R'X)_n$ (n=1,2), kde R představuje alkoxy skupinu, X představuje organickou funkční skupinu a pod R' se skrývá alkylový můstek (někdy označován jako "spacer") spojující křemík s funkční skupinou. V minulosti byla silanová reakční činidla testována a používána především pro úpravu anorganických materiálů jako jsou skleněná vlákna. Úpravu je však možno aplikovat i na vlákna přírodní, je však potřeba dbát na strukturu použitého silanu, především na organickou funkční skupinu, která by měla

být kompatibilní s polymerní matricí. Kompatibility jednotlivých funkčních s různými polymerními matricemi jsou uvedeny na Obr. 12.

Functional groups \ Resin	Thermoplastic resins										Thermosetting resins								Elastomer/Rubber									
	Polyethylene	Polypropylene	Polystyrene	Acrylic	PVC	Polycarbonate	Nylon	Urethane	PBT & PET	ABS	Melamine	Phenolic	Epoxy	Urethane	Polyimide	Diallyl phthalate	Unsaturated polyester	Furan	Polybutadiene rubber	Polyisoprene rubber	Sulfur-crosslinked EPM	Peroxide Crosslinked EPDM	SBR	Nitrile rubber	Epichlorohydrin rubber	Neoprene rubber	Butyl rubber	Polysulfide	Urethane rubber
Vinyl	◎	◎														○	○				○	○							
Epoxy	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					○	○	○		○	○	○
Styryl			○	○																									
Methacryloxy	◎	◎	◎	○		○		○		◎						○	◎				○	◎							
Acryloxy	○	○	○	○		○		○		◎						○	◎				○	◎							
Amino	○	○	◎	◎	◎	○	◎	○	○	○	○	◎	◎	○	○			◎			○	○		○		○	○	○	○
Ureide							◎					○		○	○														
Mercapto	○	○	○		○			○		○		○	○	○					○	○	◎	○	○	○	○	○		◎	◎
Sulfide																					◎		○	○	○	○		○	○
Isocyanate						○	○	◎	○	○	○	○	○	◎	○			○											○

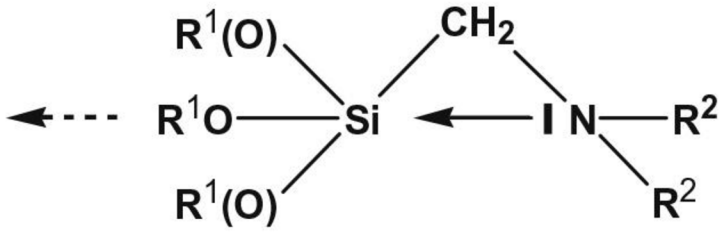
Obrázek 12 Kompatibility jednotlivých silanů a polymerních matric Pozn:jednoduchý kruh (efektivní), dvojitý kruh (velmi efektivní)

2.6.2.2 Vliv struktury silanu

Ačkoliv bylo prokázáno, že silany jsou schopné přímo reagovat s Si–OH skupinami na povrchu skla za tvorby Si–O–Si vazeb bez podmínky předcházející hydrolýzy, u vláken přírodních vláken tato reakce neprobíhá ani za zvýšené teploty [26]. Problémem je také nízká reaktivita celulózy vůči velkému množství chemikálií, což je zapříčiněno i malou dostupností hydroxylových skupin. Proto je nutné zvolit poněkud odlišný přístup, který je založený na aktivaci molekul silanu za pomocí hydrolýzy, čímž dojde k vytvoření více reaktivních silanolových skupin. Přírodní vlákna ve své struktuře obsahují malé procento vázáné vody, toto množství však není pro hydrolýzu dostatečné [27].

Na proces hydrolýzy má vliv celá řada faktorů, jedním z nich je struktura vybraného silanu. Roli hrají například přítomné alkoxy skupiny, které jsou nejčastěji methoxy nebo ethoxy skupiny. Bylo dokázáno, že molekuly silanu s methoxy skupinami za stejných hydrolytických podmínek hydrolyzovaly rychleji. Na druhou stranu však u silanů s methoxy skupinami mohou vyvstat problémy týkající se životního prostředí, neboť během hydrolýzy vznikají molekuly metanolu, který je toxický. Svoji úlohu sehrává i počet alkoxy skupin (1–3), kdy méně skupin znamená rychlejší reakci, na druhou stranu však také nižší adhezi vůči polymerní matrici. Vliv na reaktivitu silanu má také délka alkylového můstku. Kratší alkylový můstek sebou přináší vyšší reaktivitu, neboť může docházet

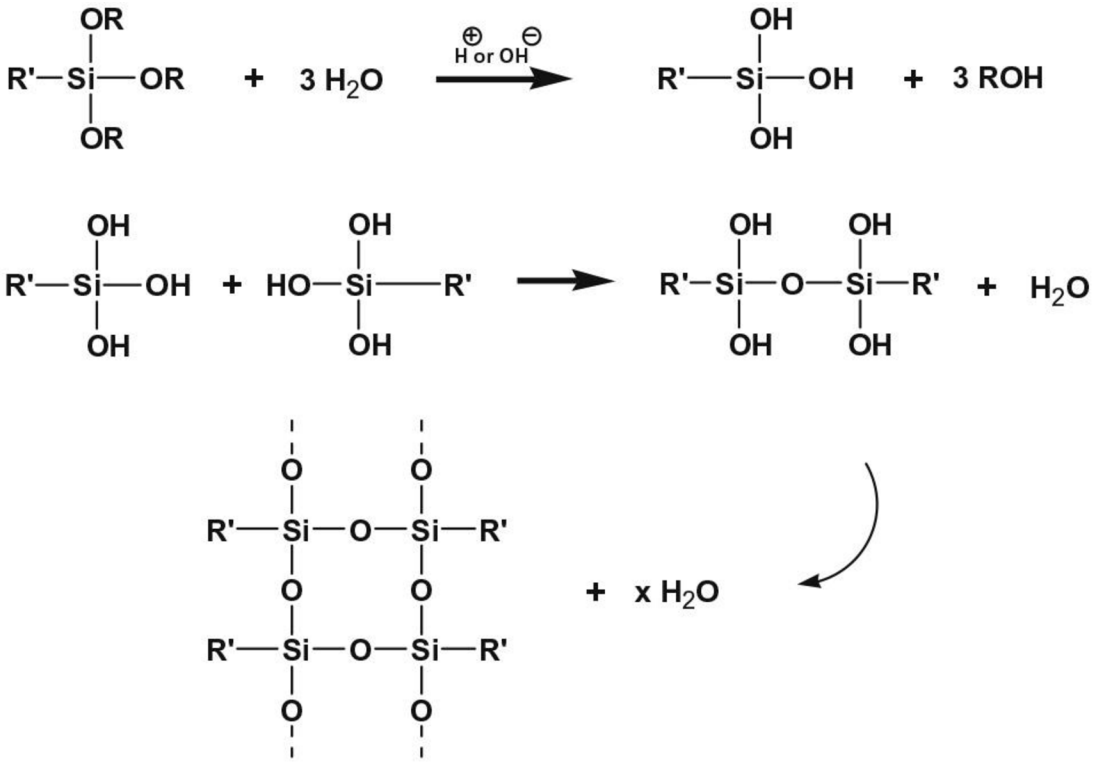
k silnější interakci elektronů mezi organickou funkční skupinou a atomem křemíku. Příkladem mohou být α–aminoalkylsilany, kde je atom dusíku díky volnému elektronovému páru přitahován zpět k atomu křemíku, čímž oslabuje vazby Si–O a zvyšuje reaktivitu molekuly (Obr. 13) [27; 28].



Obrázek 13 Znázornění vlivu délky alkylového můstku u α–aminoalkylsilanů [27]

2.6.2.3 Vliv podmínek na silanizaci

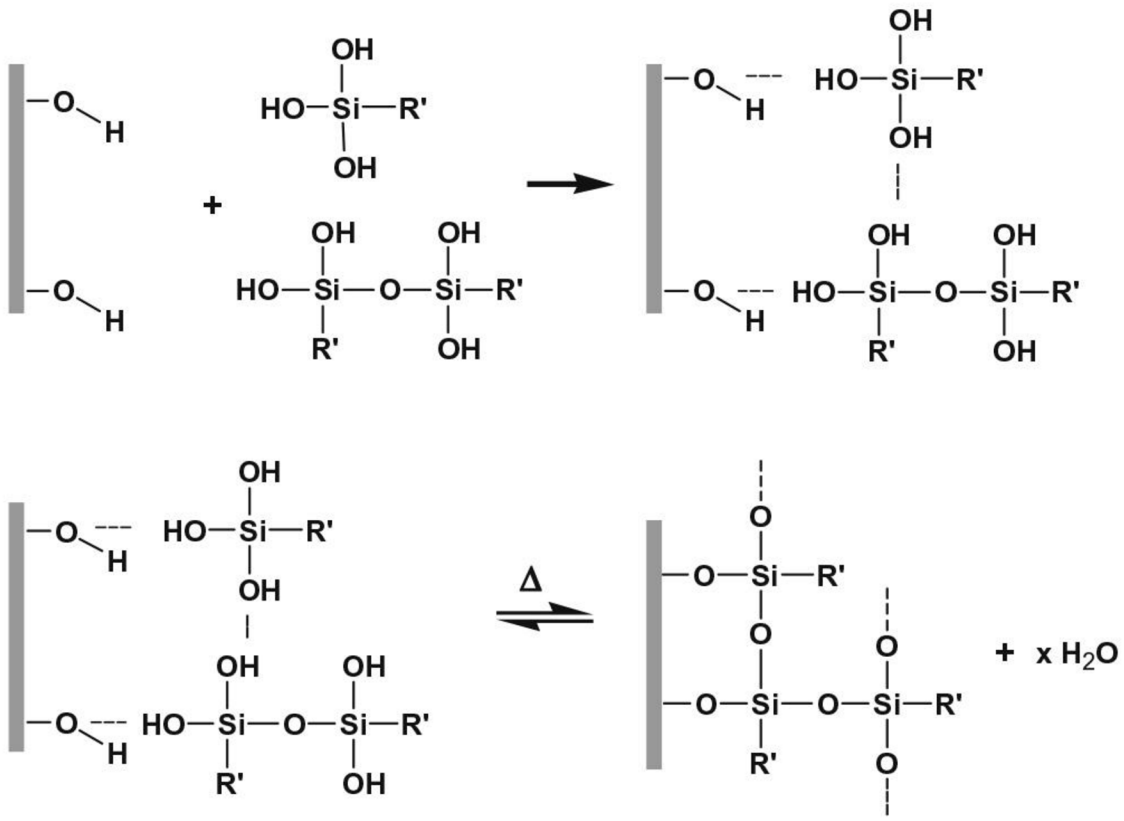
V přítomnosti vody silan podstupuje proces hydrolýzy (Obr. 14), která probíhá na alkoxy skupinách za tvorby mono-, di- nebo trisilanolu. K úplné hydrolýze jednoho molu trialkoxysilanu je zapotřebí nejméně tří molů vody. Po vytvoření silanolových skupin v roztoku dochází k jejich vzájemné kondenzaci (Obr. 14) za tvorby polysiloxanové sítě, což je nežádoucí. O tom zda převládá proces hydrolýzy nebo kondenzace rozhoduje celá řada faktorů, například použité rozpouštědlo, teplota, pH nebo koncentrace silanu. Experimentálně bylo zjištěno, že proces hydrolýzy je upřednostňován za kyselého pH, které by se mělo pohybovat v rozmezí 3–6 kdy jsou vzniklé silanoly stabilní. Volba rozpouštědla závisí na typu zvolného silanu a jeho množství v poměru s vodou bývá zpravidla 80/20 hm. %.



Obrázek 14 Reakční schéma hydrolýzy a následné kondenzace silanu [27]

2.6.2.4 Mechanismus interakce mezi silany a přírodními vlákny

Pokud přijde roztok silanu do kontaktu s přírodními vlákny, dochází k reakci s hydroxylovými skupinami přítomnými na molekulách celulózy, rovněž však dochází k částečné kondenzaci mezi silanoly navzájem. Některé silany tak mohou na povrchu vláken vytvořit monomolekulární vrstvu. Další adsorpce je teplotně závislá a je řízena kondenzací silanolů, které nakonec vytvoří na povrchu rigidní vrstvu polysiloxanu. Ta pak může bránit difúzi dalších molekul silanolu do struktury vlákna. Z toho důvodu, jak již bylo zmíněno, je nutné upravit pH roztoku tak, aby byla upřednostněna samotná hydrolýza silanu a reaktivní molekuly měly dostatek času k rovnoměrné adsorpci. Některé druhy silanu však mohou i tak vykazovat pomalou adsorpci. S tímto jevem se můžeme setkat například u struktur obsahujících aromatická jádra, která zpomalují adsorpci sterickým bráněním. Jen nutné podotknout, že za laboratorní teploty nedojde adsorpcí k vytvoření chemické vazby mezi vláknem a molekulou silanu. K tomu dochází pouze za zvýšené teploty (Obr. 15).



Obrázek 15 Reakční schéma adsorpce a vytvoření chemické vazby [27]

2.6.2.5 Vliv silanizace na vlastnosti přírodních vláken

Ačkoliv vazba Si–O–C není stabilní vůči hydrolýze, několik autorů potvrdilo, že navázané silany jsou odolné proti vymývání vodou. Komerční celulózová vlákna ztratila pouze část ze své hmotnosti po 15ti hodinové extrakci etanolem [29]. Tato vlastnost byla potvrzena i u různých typů vláken. Největší odolnost proti vymývání prokazovaly silany s aminovou nebo metakrylovou funkční skupinou. Jedním z možných vysvětlení je to, že během silanizace dojde k vytvoření řetězců polysiloxanu, které se zapletou do struktury vláken a jsou tak odolné proti vymývání. V případě aminosilanů může být tato vlastnosti přisouzena také silné afinitě mezi aminovou skupinou a hydroxylovými skupinami na řetězcích celulózy [30].

Další výhodou úpravy může být ovlivnění hygroskopických vlastností vláken. Správně provedenou úpravou povrchu lze docílit zvýšené odolnosti proti nasákavosti. Důvodem je pravděpodobně proniknutí molekul silanu do mikro pórů vláken, kde dochází ke krytí volných hydrofilních hydroxylových skupin. Snížená nasákavost je však značně ovlivněna funkční skupinou použitého silanu. Například u aminosilanu, jehož funkční skupina je polární, nebylo zaznamenáno zlepšení nasákavosti oproti neupraveným vláknům [27].

Úpravy silanizačními roztoky mohou také pozitivině ovlivnit termickou stabilitu vláken, která je u podobných materiálů žádaná, neboť materiál je vystaven zvýšeným teplotám už při samotné výrobě kompozitního materiálu. Tato hypotéza byla potvrzena u úpravy vinyltriethoxysilanem, u které došlo k navýšení aktivační energie degradace o 22 %. Mechanické vlastnosti přírodních vláken by měly být úpravou ovlivněny minimálně [27; 31].

2.7 Termosetické matrice

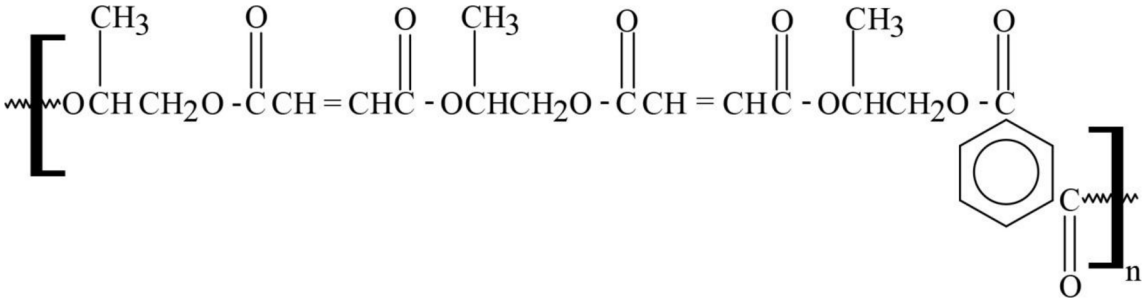
Polymerní matrice tvoří důležitou složku jeho užitných vlastností a hotovému výrobku propůjčuje zejména houževnatost. Velice důležitým kritériem je schopnost matrice dostatečně smáčet výztuž. Při výrobě kompozitů, ať už na bázi krátkých či dlouhých vláken, dominují matrice z termosetu, které jsou upřednostňovány před termoplastickými díky jejich nižší viskozitě, což usnadňuje jejich zpracování. Matrice termoplastické nacházejí uplatnění především ve výrobě částicových kompozitů. Níže jsou vedeny nejčastěji používané termosetické matrice.

2.7.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice

Základem této matice je viskózní roztok lineárních nenasycených polyesterů obsahujících ve své struktuře reaktivní C=C vazbu. Roztok je tvořen také reaktivním rozpouštědlem, které je schopno polymerace, nejčastěji se jedná o styren. Množstvím styrenu lze ovlivnit viskozitu roztoku a tím usnadnit zpracování matrice. Během vytvrzování nenasycených polyesterových pryskyřic dochází k částečnému smrštění výrobku (řádově jednotky procent), což omezuje jejich použití pro rozměrově přesné aplikace. Efekt smrštění lze však do jisté míry eliminovat přídavkem nadouvadel.

Syntéza

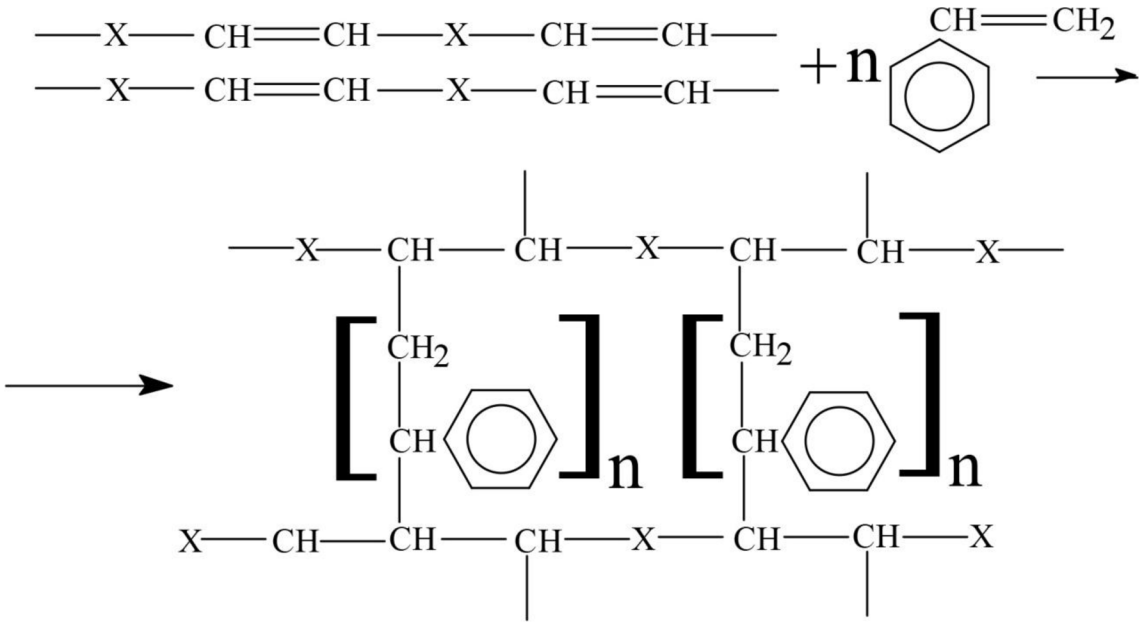
Základní složkami pro výrobu nenasycených polyesterových pryskyřic jsou maleinanhydrid a kyselina maleinová, která však z 90 % přechází na izomerní kyselinu fumarovou, což je žádoucí z pohledu mechanických vlastností pryskyřice. Dalším důležitým reaktantem jsou různé typy diolů, nejčastěji etylenglykol nebo propylenglykol. Pro zlepšení mechanických vlastností jsou často polyestery připravovány s použitím modifikátoru, nejčastěji ve formě izomerů kyseliny ftalové (především metaftalová a paraftalová) nebo ftalanhydridu. Samotná syntéza probíhá v tavenině při teplotách 180–220 °C formou esterifikace za přítomnosti inertní atmosféry (N_2 nebo CO_2). Struktura vzniklého řetězce je znázorněna na Obr. 16.



Obrázek 16 Struktura řetězce nenasyceného polyesteru [32]

Vytvrzování

Při vytvrzování nenasycených polyesterů dochází k síťovací radikálové kopolymerací se styrenem, který v konečné struktuře vytváří styrenové můstky o různém počtu jednotek (Obr. 17). K síťování dochází přes dvojné vazby obsažených v oligomerních řetězcích. Teplota vytvrzování je zvolena na základě použitého iniciátoru a jeho poločasu rozpadu. Těmi bývají nejčastěji organické diperoxidy (nejčastěji dibenzoylperoxid). Někdy se pro urychlení vytvrzovací reakce využívá přídavku akcelerátoru na bázi kovových solí, například kobaltu [32].



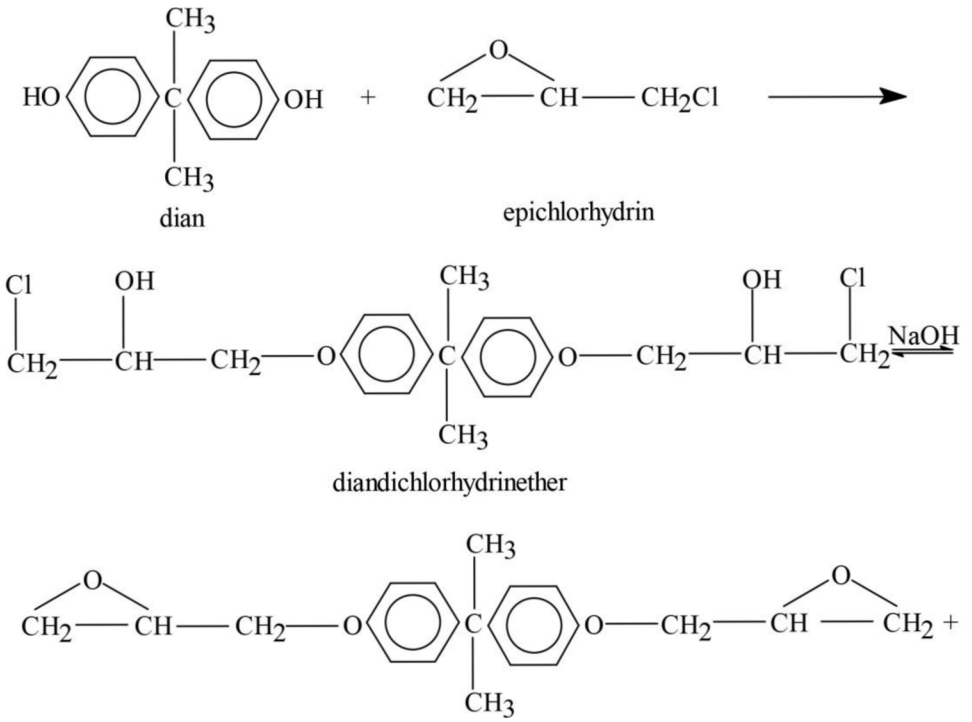
Obrázek 17 Schéma vytvrzování nenasycené polyesterové pryskyřice [32]

2.7.2 Vinylesterové pryskyřice

Tento druh termosetu tvoří relativně úzké spektrum termosetů založených na reakci dianových epoxidů a kyseliny akrylové, která propůjčuje pryskyřici charakter polyesteru. Základními reaktanty pro jeho přípravu je bis-fenol A (triviální název dian), již zmíněná kyselina akrylová a epichlorhydrin obsahující epoxidovou funkční skupinu.

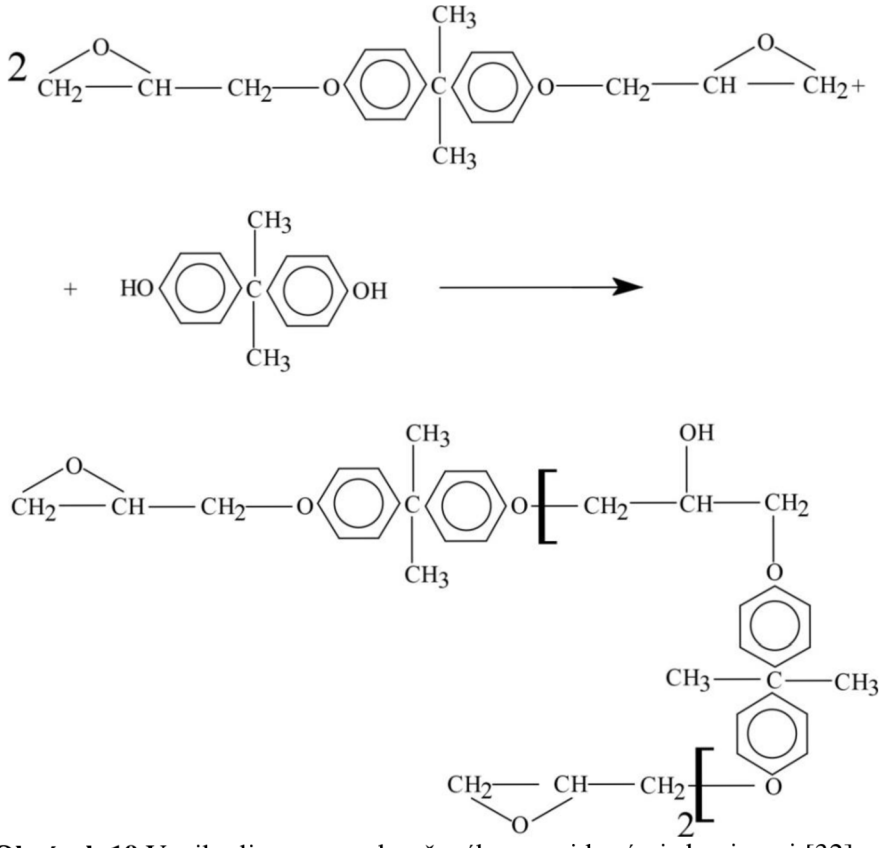
Syntéza

První krokem syntézy je alkalická kondenzace epichlorhydrinu a bis-fenolu A, které probíhá za otevření epoxidového kruhu fenolickým hydroxylem a následného odštěpení kyseliny chlorovodíkové z chlorhydrinetherů za opětovného vzniku epoxidových skupin (Obr. 18).



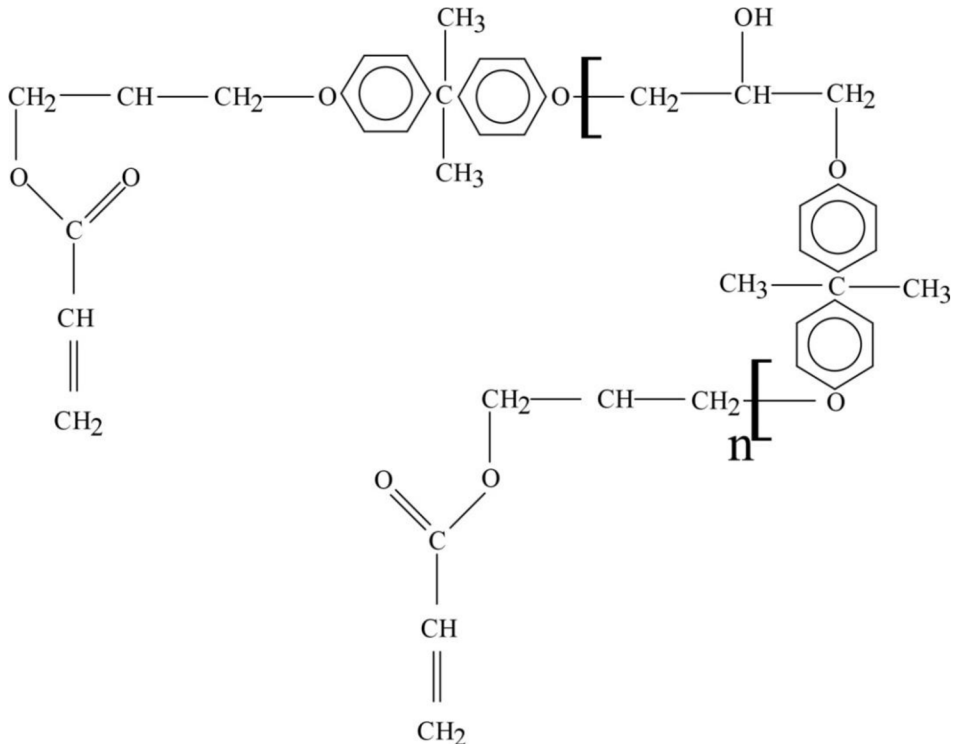
Obrázek 18 Alkalická kondenzace epichlorhydrinu s dianem [32]

Vzniklé dianglycidylethery dále reagují s hydroxylovou skupinou další molekuly bis-fenolu A za vzniku oligomeru zakončeného epoxidovou skupinou (Obr. 19).



Obrázek 19 Vznik oligomeru zakončeného epoxidovými skupinami [32]

Poslední krok představuje esterifikace epoxidových skupin kyselinou akrylovou (Obr. 20).



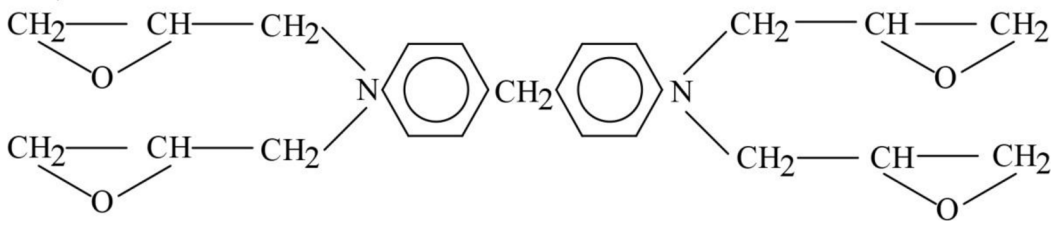
Obrázek 20 Struktura výsledných oligomerních řetězců zakončených vinylovými skupinami [32]

Vytvrzování

Vytvrzování probíhá obdobným způsobem jako u nenasycených polyesterových pryskyřic za použití nejčastěji styrenu ve formě síťovadla. Jako iniciátor se opět nejčastěji využívá dibenzoylperoxid. Proces vytvrzování musí probíhat za zvýšené teploty, protože vlivem konverze dochází ke zvyšování teploty skelného přechodu, která v případě překročení reakční teploty omezí rychlost transportu nezreagovaných monomerů v celém objemu polymeru [32].

2.7.3 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice lze rozdělit do dvou skupin. Tou první jsou pryskyřice obsahující glycydilové skupiny, tou druhou pak pryskyřice obsahující skupiny glycidylaminové, které se využívají v technicky náročných aplikacích (Obr. 21).



Obrázek 21 Struktura glycidylaminového epoxidu [32]

Reaktivní oxiranové skupiny lze otevřít celou řadou různých chemických látek, což činí epoxidové matrice velmi variabilním materiálem s širokým spektrem využití. Během jejich vytvrzování navíc

nedochází k odštěpování vedlejších produktů a také k polymeračnímu smrštění, což činí výrobky poměrně rozměrově přesnými. Pro jejich dobré elektroizolační a mechanické vlastnosti spojené s dobrou chemickou odolností nacházejí uplatnění především v technicky náročnějších aplikacích.
Syntéza epoxidových pryskyřic je v podstatě totožná se syntézou vinylesterových pryskyřic. Konečné vytvrzení lze následně provést některým z uvedených způsobů, kdy zaleží na technologii zpracování a konečné aplikaci materiálu [32]:

- Polyadice: Síťovacími činidly jsou látky s volnými atomy vodíku, přičemž k reakci dochází na epoxidových skupinách.
- Polykondenzace: Reakce probíhá na hydroxylových skupinách.
- Polymerace: Iniciátorem v podobě silných anorganických kyselin nebo organokovů dochází k polymeraci epoxidových skupin
- Vytvrzování za pomocí thiolů, aminů, polyamidů, anhydridů a jiných sloučenin.

2.7.4 Fenolické pryskyřice

Dalším poměrně často používaným typem termosetické matrice jsou fenolické pryskyřice, které vznikají jako produkty polykondenzace fenolu a formaldehydu. Pokud je poměr použitého množství formaldehydu vůči fenolu větší jak jedna, jedná se o tzv. resoly. Při výrobě rezolů není tvrdící potřeba vytvrzovací činidlo, neboť každá molekula fenolu je v důsledku nadbytku formaldehydu spojena methylenovým můstkem.

V opačném poměru základních složek získáme vytvrzením novolaky, které lze případně prostorově zesíťovat přídavkem hexamethylentetraaminu poskytujícího při termickém rozkladu methylenové jednotky tvořící můstky. Abychom dosáhli vysoké tepelné odolnosti kompozitu, je nutné, aby fenolická pryskyřice podstoupila proces pyrolýzy, díky které dojde k vytvoření uhlíkové matrice a k částečnému odpaření pryskyřice. Využití lze najít například v podobě roštů na vrtných plošinách, neboť jdou schopné čelit i teplotám okolo 900 °C [32].

2.8 Termosetické matrice a přírodní vlákna

Účelem této kapitoly je poskytnout náhled do nedávného a současného výzkumu kompozitů na bázi přírodních vláken s ohledem na termosetické matrice zmíněné v předchozí kapitole

2.8.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice/přírodní vlákna

Ohybovými vlastnostmi kompozitů na bázi vláken *Luffa cylindrica* a polyesterové matrice se zabýval Boynard a kolektiv. Pro zlepšení adheze mezi vláknovou výztuží a polymerní matricí byla přírodní vlákna upravena alkalickými roztoky o různých koncentracích při různých teplotách. Jako u jiných chemických úprav bylo zjištěno, že mercerizace silně ovlivňuje morfologické změny na povrchu přírodních vláken. Pro úpravu 5% roztokem NaOH byly zjištěny nejvyšší ohybové vlastnosti zhotoveného kompozitů, což bylo způsobeno lepším kontaktem vlákno/matrice díky drsnějšímu povrchu upravených vláken [33].

Kompozity na bázi krátkých vláken z cukrové třtiny s polyesterovou matricí byly středem zájmu pro El-Tayeba. Jako metoda přípravy kompozitu bylo zvoleno ruční kladení a lisování za zvýšeného tlaku. Zhotovené kompozity byly podrobeny testům zkoumající adhezi a odolnost vůči abrazi. Pomocí naměřených výsledků a snímků z elektronové mikroskopie byla potvrzena poměrně dobrá adheze mezi přírodními vlákny, která byla označena za přijatelnou náhradu skelné výztuže, která byla použita pro srovnání [34].

Kushawa a kolektiv se zabýval efektem chemických úprav na mechanické vlastnosti a nasákavost kompozitních materiálů na bázi bambusových vláken. Vlákna ve formě rohoží byla upravena roztokem maleinanhydridu, permanganátem, benzoylchloridem, a benzylchloridem. Z mechanických testů byla vybrána zkouška tahová, ohybová a test rázové houževnatosti. Jako nejúčinnější se jevila úprava permanganátem, která nejvíce posunula mechanické vlastnosti kompozitu a zároveň vylepšila jeho odolnost proti nasákavosti [35].

Úpravu sisalových vláken roztokem hydroxidem sodným a N-isopropyl-acrylamidem provedl Sydenstricker a kolektiv. Změna morfologie povrchu vláken po úpravě byla potvrzena několika analytickými metodami. Obě úpravy měly za následek odstranění látek jako je lignin, čímž byla snížena měrná hmotnost vláken. Pomocí termogravimetrické analýzy byla rovněž potvrzena zvýšená termická odolnost upravených vláken. Vliv chemických úprav na adhezi vláken a polyesterové matrice byl zhodnocen pomocí pull-out testu, který za nejúčinnější označil úpravu 2% roztokem N-isopropyl-acrylamidu [36].

Mehta a kolektiv se zabývali kompozity na bázi konopných vláken kombinovaných s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí. V rámci výzkumné práce byly provedeny úpravy přírodních vláken roztoky hydroxidu sodného, silanů nebo akrylonitrilu. Poslední zmíněná úprava se jevila jako nejúčinnější z hlediska mechanických vlastností kompozitu. Pomocí chemických úprav došlo rovněž ke zlepšení termických vlastností kompozitních materiálů [37].

V jiné studii se Reddy zabýval hybridními kompozity na bázi skleněných a kapokových vláken, která byla upravena roztokem hydroxidu sodného. Vliv přírodních vláken na mechaniku kompozitu byl posuzován prostřednictvím testu rázové houževnatosti. Bylo zjištěno, že se vzrůstajícím objemovým zlomkem přírodních vláken bylo dosaženo vyšších hodnot rázové houževnatosti, kde byl jako ideální objemový zlomek 5 % kapokových vláken [35].

2.8.2 Vinylesterové pryskyřice/přírodní vlákna

Metodou lisování se vstřikem pryskyřice (RTM) byly zhotoveny kompozity na bázi lněných vláken ve formě rohoží a vinylesterové pryskyřice. Rovněž byly připraveny kompozity s polypropylenovou matricí s naroubovaným maleinanhydridem. Pro vývoj těchto materiálů byla aplikována řada teoretických modelů a směšovacích pravidel. Bylo pozorováno, že směšovací pravidla poskytují přijatelnou predikci tuhosti obou typů kompozitů. Na druhou stranu, citlivost směšovacích pravidel pro výpočet pevností byla silně závislá na efektivní délce vláken [38].

Khalil a kolektiv se ve své práci věnoval přípravě hybridních kompozitů na bázi vláken z olejové palmy a skleněných vláken. Oba typy výztuže byly kladeny ve vrstvách o různých orientacích. Zhotovené kompozity byly podrobeny testu tahových, ohybových a rázových vlastností. Rovněž byly provedeny zkoušky nasákavosti, rozměrové stability a měrné hmotnosti. Hybridní kompozity dosahovaly srovnatelných mechanických vlastností jako referenční vzorky zhotovené pouze ze skelných vláken [35].

Termosety vyztužené lněnými vlákny byly středem zájmu pro Joffeho a kolektiv, který připravil kompozity s použitím polyesterové a vinylesterové pryskyřice, aby ověřil, zda jsou jejich užitné vlastnosti dostatečné pro aplikace v automobilovém průmyslu. Pro zlepšení adheze mezi matricí a výztuží byla lněná vlákna upravena roztokem vinyltrimethoxysilanu a roztokem kyseliny akrylové. Pro posouzení vlivu úprav byl proveden fragmentační test, který u upravených vláken odhalil

zvýšenou adhezi k polymerní matrici. Dosažené hodnoty naznačovaly reálnou možnost nahrazení skelné výztuže přírodními vlákny [39].

2.8.3 Epoxidové pryskyřice/přírodní vlákna

Sbiai a kolektiv se zabýval výrobou kompozitu z krátkých vláken z palmových listů a epoxidové pryskyřice. Pomocí úpravy vláken roztokem obsahujícím 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl radikál (TEMPO) se podařilo dosáhnout lepších mechanických vlastností kompozitu vyrobeného metodou lisování se vstřikem pryskyřice (RTM) [35].

U sendvičového kompozitu zhotoveného ze stejných materiálů byla zkoumána povaha tečení za studena (creep). Tato vlastnost byla testována v prostředí o relativní vlhkosti 20–50 %. V těchto podmínkách vykazovaly viskoelastické vlastnosti materiálu lineární závislost, avšak při překročení relativní vlhkosti 60 % byla deformace způsobená creepem značně urychlena [40].

Vlákna z palmových listů byla použita pro výrobu kompozitu s epoxidovou matricí. Pro zlepšení adheze mezi oběma fázemi byla vlákna upravena nejprve roztokem hydroxidu sodného a následně roztokem maleinanhydridu. Úpravy vyústily ve zlepšení mechanických a termických vlastností připravených kompozitů [41].

Karaduman a kolektiv se zabýval zlepšením adheze mezi vlákny juty a epoxidovou pryskyřicí. Pro její zlepšení přírodní vlákna upravil roztokem hydroxidu sodného, která se projevila jako účinná. Mimo zlepšených mechanických vlastností také snížila nasákavost zhotoveného kompozitu [35].

Alamri a kolektiv zkoumal vliv objemového zlomku vláken z recyklované celulózy na vlastnosti kompozitu s epoxidovou matricí. Bylo zjištěno, že společně s rostoucím objemovým zlomkem dochází rovněž ke zvyšování ohybových, tahových a rázových vlastností materiálu, přičemž za optimální byl stanoven objemový zlomek 46 %. Na druhou stranu však s rostoucím obsahem vláken vzrostla i nasákavost materiálu [42].

2.8.4 Fenolické pryskyřice/přírodní vlákna

Thakur a kolektiv se zabýval přípravou kompozitních materiálů na bázi přírodních vláken *Saccaharum cilliare.*metodou lisování. V rámci svého výzkumu zkoumal vliv obsahu vláken na mechanické, morfologické a termické vlastnosti výsledných kompozitů. Bylo pozorováno, že vlastnosti jako pevnost v tahu, ohybu nebo tlaku rostou pouze do 30 % hm. vláken. Rovněž byla provedena úprava přírodních vláken roztokem aminopropyltriethoxysilanu, která měla pozitivní dopad na mechanické vlastnosti [35].

Joseph a kolektiv zhotovil hybridní kompozity na bázi banánových a skelných vláken, u kterých testoval vliv orientace výztuže. V rámci své práce provedl také úpravu přírodních vláken hydroxidem sodným a roztokem silanu, který zvýšil tepelnou stabilitu materiálu. Dále byl zhodnocen zhodnocen vliv chemických úprav na dielektrickou konstantu kompozitních materiálů. Ta se snižovala s rostoucí obsahem vláknové výztuže. Dielektrická byla negativně ovlivněna zmíněnými úpravami přírodních vláken, což bylo pravděpodobně způsobeno odstraněním značného hydroxylových skupin ze struktury vláken [43].

2.9 Aplikace kompozitů na bázi přírodních vláken

V posledních letech byl zaznamenán zvýšený zájem o kompozity na bázi přírodních vláken a to v kombinaci s organickými i anorganickými matricemi. Využívání přírodních vláken v oblasti kompozitů není novým konceptem, s postupem času se pouze změnila motivace pro jejich použití. Cílem této kapitoly je shrnout historické, současné ale i potenciální aplikace kompozitů na bázi přírodních vláken.

2.9.1 Historické aplikace

První zmínky o použití kompozitů na bázi přírodních vláken se datují 10 000 let před naším letopočtem. Z této doby byly nalezeny úlomky Čínské keramiky, které obsahovaly konopná vlákna. I během devatenáctého století, před vynalezením moderních polymerních matric, byly používány kompozity vyztužené přírodními vlákny. V té době používal Charle Lepage kompozit zhotovený z dřevité moučky a vaječných bílků, který nazval tvrzené dřevo. Lepage si materiál nechal patentovat a následně vynález prodal vedení společnosti Societé du Bois Durci, která z něho vyráběla dekorativní předměty. V roce 1926 byly v Indii provedeny pokusy o vytvoření kompozitu na bázi šelaku vyztuženého vlákny juty.

Za počátek éry moderních kompozitů lze však označit rok 1907, když si Leo Baekeland patentoval první synteticky vyráběnou pryskyřici - bakelit. Už v té době byl bakelit kombinován s dřevitou moučkou a vzhledem k dobrým tepelným a elektrickým vlastnostem byl materiál používán jako elektrický izolant do rádií nebo telefonů. První kompozit pro konstrukční účely připravil Norman de Bruyne v třicátých letech dvacátého století, kde kombinoval jednosměrně uspořádaná lněná vlákna s fenolickou pryskyřicí. Materiál dostal název "Gordon-Aerolite" a byl použit pro konstrukci křídla lehkého bombardéru Bristol Blenheim a také trupu válečného letounu Supermarine Spitfire. Během druhé světové vlákny, po obsazení Francie, byl výzkum tohoto druhu materiálů podporován z důvodu hrozícího nedostatku hliníku pro výrobu duralu. I přes vynaložené úsilí byl tento materiál využit pouze pro výrobu sedadel a přídavných palivových nádrží válečných letadel.

Gordon Aerolite a jiné kompozity byly v té době vyráběny lisováním za vysokého tlaku a zvýšené teploty potřebné k vytvrzení materiálu. Tento duh výroby byl běžný až do příchodu pryskyřic vytvrditelných za pokojové teploty, jako například nenasycené polyesterové pryskyřice a epoxidy. Tyto matrice postupem času vytlačovaly do té doby hojně používané fenolické pryskyřice.

Ačkoliv byl prvotní výzkum kompozitů na bázi přírodních vláken věnován vývoji nových materiálů pro letectví, objevily se významnější aplikace v průmyslu automobilovém. První kompozit s přírodních vláken použil už v roce 1941 Henry Ford, který ho použil po výrobu karoserie automobilu. Dalším příkladem je Trabant, který byl v té době vyráběn Německou demokratickou republikou. Velká část karoserie automobilu byla vyrobena z kompozitu na bázi bavlněných vláken a fenolické pryskyřice. Kromě ojedinělých případů, jako je právě výroba Trabantu, počet aplikací kompozitů na bázi přírodních vláken postupně klesal. Jedním z důvodů byla také komercializace skleněných vláken. Zvýšený zájem o přírodní vlákna se znovu objevil v sedmdesátých letech, kdy došlo k první ropné krizi. V té době byly vyvinuty materiály na bázi vláken sisalu nebo juty v kombinaci s epoxidovými a nenasycenými polyesterovými pryskyřicemi. Cílem vývoje bylo použití těchto materiálu pro výrobu levných bytových jednotek [12].

2.9.2 Současné aplikace (1980-2014)

Během osmdesátých let byl obnoven zájem o kompozity na bázi lněných vláken. Za touto událostí stojí především ekonomické a environmentální důvody. V současné době nacházejí tyto materiály uplatnění především ve dvou odvětvích, stavebnictví a automobilovém průmyslu. Existuje však celá řada okrajových aplikaci jako je například výroba hudebních nástrojů. Ty jsou vyráběny například ve Finsku z jedlového dřeva injekčním vstřikováním. Avšak největším odběratelem kompozitů na bázi dřeva a termoplastů je stavebnictví. Tento typ materiálu zažil boom v roce 2004, kdy byla v Evropě a následně i v jiných regionech zakázána úprava dřeva solemi mědi, chromu a arsenu. Vysoká poptávka je v současné době hlavně ve Spojených státech amerických, kde je materiál využíván například ve formě obkladů nebo hrazení. V Evropě docházelo k vývoji trhu s obkladovými materiály pomaleji [12].

Druhým důležitým zmíněným odvětvím je automobilový průmysl. V devadesátých letech začal být průmysl ovlivňován otázkami životního prostředí, což vedlo k vývoji kompozitních materiálů na bázi přírodních vláken. První vyvinuté materiály byly využívány především v podobě interiérových nebo semikonstrukčních dílů. Nejvyužívanější jsou vlákna ze stonků, přičemž z matric dominují především termoplastické. V současné době je nejčastějším vyráběným dílem z přírodních vláken podlážka zavazadlového prostoru, která je používána do sportovních automobilů jako Volkswagen Touareg, Porsche Cayenne, a nově také v Audi Q7. Podlážka je tvořena sendvičovou strukturou z polypropylenové pěny kryté z obou stran kompozitem na bázi přírodních vláken a polypropylenu s plošnou hustotou 1 400 g/m^2. Podobný materiál nahradil kompozity na bázi skelných vláken tvořící spodní část karoserie automobilů Mercedes třídy A, kde je použito až 21 kg přírodních vláken tvořících 20 různých dílů (Obr. 22). Automobilka také jako první v sériové výrobě použila kompozit na bázi banánových vláken a biopolymeru. V nové sérii vozů třídy B jsou použity kompozity na bázi kokosových vláken a dřeva v kombinaci s různými polymerními matricemi. Ve vozech třídy C byly použity kompozity na bázi sisalových vláken, kde tvoří horní kryt zavazadlového prostoru. Přírodní vlákna jsou také částečně využívána pro výrobu palivových nádrží. Automobilka BMW používá kompozity na bázi přírodních vláken už od začátku devadesátých let. Například v roce 2001 automobilka použila 4 000 tun přírodních vláken pro výrobu dílu, které byly použity pro konstrukci řady M3. Hlavními aplikacemi byly vnitřní panely dveří, přičemž byla použita směs 80 % lněných a 20 % sisalových vláken. Podobné materiály byly použity také v řadách M5 a M7 pro uzavření zadní části opěrek sedadel. Automobilka Lotus nahradila u modelu ECO Elise kompozity na bázi sklených vláken konopnými (Obr. 23). Z tohoto materiálu byla zhotovena část karoserie, sedadla, dveřní panely a jiné interiérové prvky. Automobilka Toyota využívá kompozity s přírodními vlákny od roku 1999. Pro modely Celsior, Brevis nebo Harrier byly pro zhotovení dveřních rámu použity kompozity na bázi kenafových vláken a polypropylenu. Automobilka také použila kenafová vlákna v kombinaci s kyselinu polymléčnou pro výrobu krytu rezervy. Mitsubishi využilo kompozit na bázi bambusových vláken a polybutylen sukcinátu pro výrobu vnitřní části víka kufru [44].

Obrázek 22 Díly částečně vyráběné z kompozitů na bázi přírodních vláken [44]

Obrázek 23 Karoserie Lotusu ECO Elis z přírodních vláken

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

3.1.1 Polymerní matrice

Pro přípravu pultrudovaných kompozitních materiálů byla použita komerční nenasycená polyesterová (UP) pryskyřice na bázi kyseliny izoftalové a epoxy vinylesterová pryskyřice (VE) se zvýšenou tepelnou odolností. Obě pryskyřice byly společně s ostatními složkami poskytnuty společností GDP Koral, která se zabývá výrobou pultrudovaných laminátů. Receptury používané v průmyslové výrobě byly upraveny tak, aby obsahovaly pouze esenciální složky potřebné k vytvrzení pryskyřice. To znamená, že pro výrobu kompozitních materiálu nebyla použita žádná plniva a systém kapalných a práškových separátorů byl nahrazen jiným typem separátoru. Konečná podoba obou receptur a specifikace jednotlivých složek jsou uvedeny níže.

Nenasycená polyesterová pryskyřice:

Parametry Poliver ISO 112-G v expedičním stavu (při 25 °C):

Viskozita	350–450 mPa·s
Obsah styrenu	39–42 hm. %

Parametry Poliver ISO 112-G po vytvrzení:

Pevnost v ohybu	135 MPa
Modul pružnosti v ohybu	4050 MPa
Pevnost v tahu	68 MPa
Modul pružnosti v tahu	4200 MPa
Tažnost	2,6 %

Specifikace aditiv:

Styren (CAS: 100-42-5)

Síťovací činidlo, transparentní kapalina

M_r = 104,15 g·mol^{-1}

ρ (20 °C) = 0,906 g·cm^{-3}

T_t = -30,629 °C

T_v = 145,14 °C

BP 50–FT (CAS: 94-36-0)

Iniciátor, bílá práškovitá látka

M_r = 242,23 g·mol^{-1}

ρ (20 °C) = 0,62 g·cm^{-3}

Kritická teplota (SADT) = 60 °C

MOLD WIZ INT-PUL-24

Výrobce: AXEL

Separátor na bázi organických kyselin, esterů a aminů

ρ (20 °C) = 0,62 g·cm^{-3}

Tabulka 3 Složení nenasycené polyesterové pryskyřice

Složka	**Zastoupení vůči pryskyřici %**
Poliver ISO 112 G	100
Styren	1
BP 50-FT	1,15
MOLD WIZ INT-PUL-24	5

Vinylesterová pryskyřice

Parametry Derakane 470 HT-400 v expedičním stavu (při 25 °C):

Viskozita	430 mPa·s
Obsah styrenu	33 hm. %

Parametry Derakane 470 HT-400 po vytvrzení:

Pevnost v ohybu	150 MPa
Modul pružnosti v ohybu	3 500 MPa
Pevnost v tahu	80 MPa
Modul pružnosti v tahu	3 500 MPa
Tažnost	2,6 %

Specifikace aditiv:

BP 50–FT (CAS: 94-36-0)

(specifikace uvedena výše)

TMCH-90-AL (CAS: 6731-36-8)

Výrobce: United Initiators

Iniciátor, transparentní kapalina

$M_r = 302{,}4\ g \cdot mol^{-1}$

ρ (20 °C) = $0{,}895\ g \cdot cm^{-3}$

Kritická teplota (SADT) = 60 °C

MOLD WIZ INT-PUL-24

(specifikace uvedena výše)

Tabulka 4 Složení vinylesterové pryskyřice

Složka	**Zastoupení vůči pryskyřici %**
Derakane 470 HT	100
BP 50-FT	1,8
TMCH-90-AL	0,4
MOLD WIZ INT-PUL-24	4,6

3.1.2 Přírodní vlákna

Jako výztuž byla do kompozitních materiálů použita lněná vlákna o délkové hmotnosti 1000 tex (Obr. 24). Materiál byl dodán francouzskou společností Safilin. Důležitý je také fakt, že vlákna byla již samotným výrobcem upravena roztokem hydroxidu sodného. Tato vlákna byla brána jako referenční materiál pro přípravu kompozitů.

Obrázek 24 Lněná vlákna od společnosti Safilin

3.2 Úprava přírodních vláken roztoky silanů

Pro zlepšení adheze lněných vláken a polymerních matric byla provedena úprava vláken roztoky silanů. Byly vybrány dva typy silanů na základě jejich kompatibility s použitými matricemi (Obr. 12). Silan obsahující metakrylovou skupinu (dále jen MS) a glycidylovou skupinu (dále jen GS) byl vybrán zejména pro zhotovení kompozitu s použitím epoxidové pryskyřice. Tento materiál se však nepodařilo připravit vzhledem k technickým problémům spojených se zpracovatelností epoxidové pryskyřice metodou pultruze. Očekávaný mechanismus reakce mezi vlákny upravenými MS je na Obr. 27.

<u>Specifikace použitých silanů:</u>

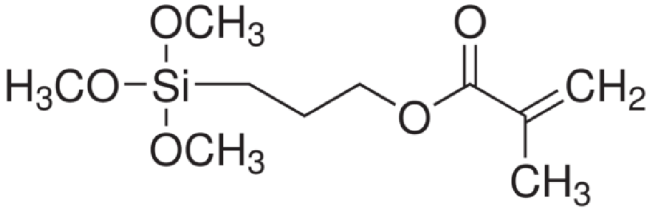
3-Metakryloxypropyltrimetoxysilan (CAS 2530-85-0)

$M_r = 248{,}35\ g \cdot mol^{-1}$

ρ (25 °C) = $1{,}045\ g \cdot cm^{-3}$

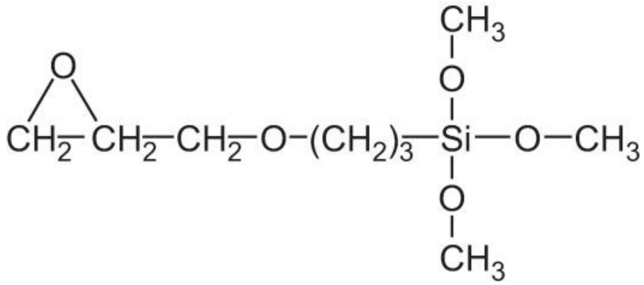
Index lomu = 1,431

Čistota: 98%

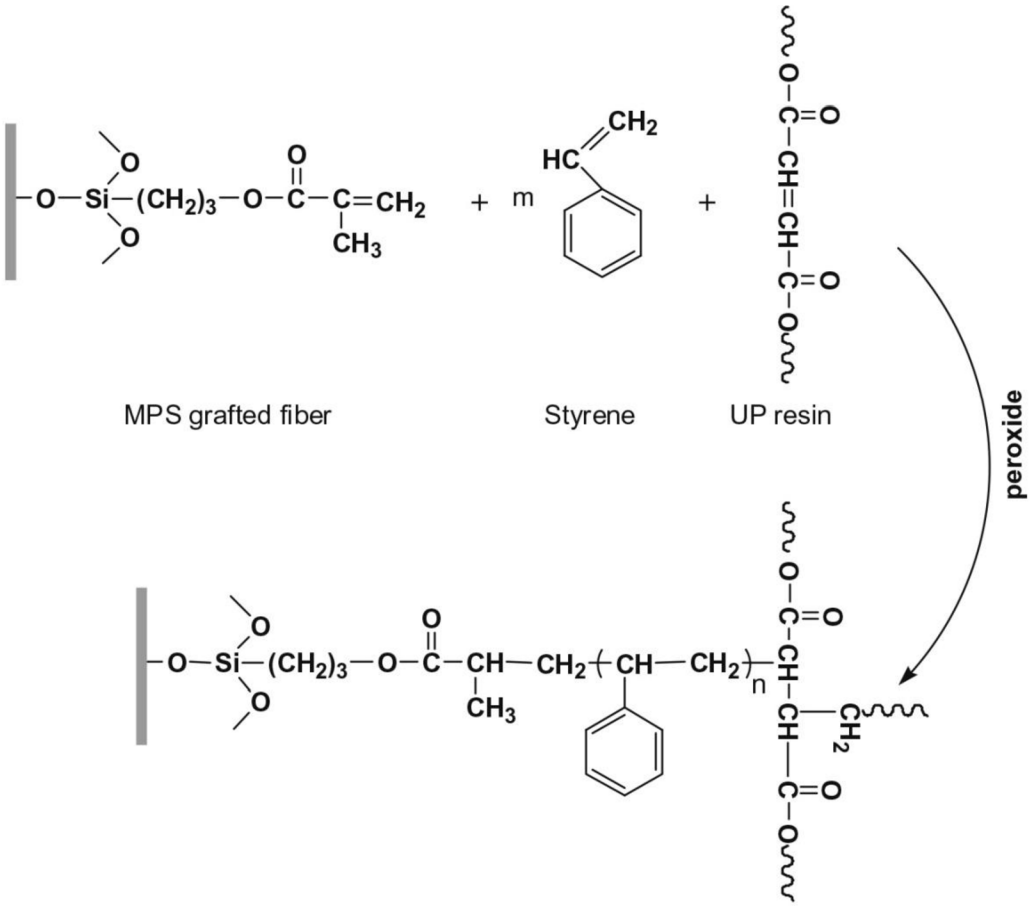


Obrázek 25 Struktura 3-Metakryloxypropyltrimetoxysilanu

Xiameter OFS-6040 (3-glycidoxypropyltrimetoxysilan) (CAS 2530-83-8)
M_r = 236,34 g·mol^{-1}
ρ (25 °C) = 1,07 g·cm^{-3}
Index lomu = 1,428
Čistota: 98%



Obrázek 26 Struktura 3-glycidoxypropyltrimetoxysilanu



Obrázek 27 Schéma reakce mezi vlákny upravenými MS a UP

Před samotnou úpravou byl připraven takový počet vláken, aby bylo dosaženo během výroby 50% obj. plnění kompozitu. Jednotlivá vlákna byla nastříhána na dostatečnou délku a stočena do malých kotoučů, které byly na koncích staženy stejným typem přírodního vlákna, aby nedošlo k nežádoucí kontaminaci reakční směsi a také, aby se zabránilo zamotání jednotlivých kotoučů během úpravy. Obě úpravy byly prováděny v reakční baňce o objemu 2 l umístěné v topném hnízdě a opatřené zpětným chladičem (Obr. 28). Pro hydrolýzu každého ze silanů byla připravena směs

etanolu a vody o objemu 1,5 l v hmotnostním poměru 80/20 (viz kap. 2.6.2.2). Před přidáním silanu bylo pH roztoku upraveno na 4, aby byla podpořena jeho hydrolýza a zároveň potlačena jeho kondenzace s ostatními molekulami silanu (viz kap. 2.6.2.3). Snížené pH při hydrolýze silanu je doporučováno rovněž samotným výrobcem. Koncentrace silanu v takto připraveném roztoku byla 3 % hm.. Roztok byl poté ponechán v klidu po dobu dvou hodin, aby došlo k úplné hydrolýze silanu. Poté byla do reakční směsi přidána přírodní vlákna tak, aby byla zcela ponořená. Reakční směs s vlákny byla poté udržována na teplotě 85 °C po dobu dvou hodin, aby byla podpořena chemická vazba mezi molekuly silanu a přírodními vlákny. Po ukončení reakce byla vlákna několikrát opláchnuta ve směsi etanolu a vody v hmotnostním poměru 80/20, aby byly ze struktury vláken vymyty zbytky nezreagovaného silanu. Vlákna byla následně sušena v sušárně při teplotě 80 °C po dobu 12 hodin.

Obrázek 28 Úprava roztokem silanu

3.3 Pultruze kompozitů na bázi přírodních vláken

3.3.1 Zařízení

Výroba kompozitních profilů byla provedena na pultruzní lince sestrojené Ing. Menčíkem. Linka je zmenšenou adaptací klasické průmyslové linky a skládá se ze tří hlavních částí: impregnační, vytvrzovací a odtahové. Linka jako taková je navíc rozdělena na dvě patra, kde spodní patro slouží k uskladnění zásobních cívek skleněných nebo přírodních vláken a v horním patře probíhá samotný proces pultruze. Všechny části linky, které přichází do kontaktu s vlákny, jsou vyrobeny z galvanicky pozinkované oceli, čímž je zvýšena odolnost vůči působení agresivních složek obsažených v pryskyřici a také je usnadněno čištění zařízení po ukončení procesu.

Nejdůležitější částí linky je impregnační část, kde je umístěna impregnační vana ve tvaru trojúhelníku se zaoblenou spodní hranou, do které jsou přiváděna vlákna ze spodního patra přes

ocelové naváděcí tyče. V impregnační vaně jsou vlákna tažena přes hrazdy, která přidržují vlákna ve spodní části vany a napomáhají tak prosycení svazků vláken pryskyřicí. Naimpregnovaná vlákna vycházející z vany jsou navedena do vymačkávacích kladek, které ze svazků odstraní přebytečnou pryskyřici.

V další části naimpregnovaná vlákna prochází vytvrzovací formou (tryskou), která je vyrobena z nástrojové oceli. Forma jako taková se skládá ze dvou polovin spojených vymezovacími čepy a disponuje třemi drahami různého průřezu, které jsou povrchově kalené. Tím, že je forma otvíratelná, je podstatně usnadněno její čištění po ukončení výrobního procesu. Na formě jsou upevněna čtyři vyhřívací tělesa, která jsou rozmístěna nahoře i dole v přední a zadní části formy a tvoří tak dvě samostatné zóny. Tímto uspořádáním je vytvořen teplotní gradient, který je potřebný k úplnému vytvrzení použité matrice. Teplota uvnitř formy je v přední a zadní části snímána teplotními čidly a regulována na požadovanou teplotu. Při vstupu vláken do formy dojde k dalšímu vymačkání přebytečné pryskyřice, která steče do připraveného žlabu vedoucí zpět do impregnační vany, čímž v podstatě dochází k maximálnímu využití pryskyřice. Při výrobním procesu je nad formou zapnuto odsávání zplodin a celá forma je přikryta minerální izolací.

V odtahové části hrají hlavní roli dvě dvojice ocelových odtahových válců, které jsou pokryty vrstvou neoprenu, čímž je dosaženo vyššího tření a tudíž účinnějšího odtahu. Každá z dvojic válců je poháněna přes převod ve formě ozubeného řemene třífázovým asynchronním motorem o výkonu 250 W a maximální rychlosti 1400 otáček za minutu.

Obrázek 29 Pultruzní linka použitá pro výrobu vzorků

3.3.2 Metoda přípravy

Pro přípravu jak referenčních, tak vzorků z upravených vláken bylo použito 50% obj. plnění, což představuje 18 svazků vláken, každé o délkové hmotnosti 1000 tex. Teploty zón formy byly nastaveny teplota ve směru odtahu na 100 respektive 160 °C pro obě použité pryskyřice. Pro zajištění dostatečného vytvrzení materiálu byla nastavena odtahová rychlost na 0,3 m/min. Průřez odtažených

vzorků (12,7×2 mm) byl dán použitou formou. Pohledovou stránku zhotovených kompozitů znázorňuje Obr. 30.

Obrázek 30 Kompozitní materiály zhotovené metodou pultruze

3.4 Charakterizace silanové úpravy přírodních vláken

Pro charakterizaci silanové úpravy, povahy vazeb a vlivu úpravy na vlastnosti vláken byly vybrány některé analytické metody.

3.4.1 Infračervená spektroskopie (FTIR)

Pro charakterizaci vzniklých vazeb mezi molekulami silanu a povrchem přírodních vláken bylo provedeno měření na infračerveném spektrometru Tensor 27 (Bruker). Pro měření byl zvolen odrazový mód (ATR) s diamantovým krystalem. Rozsah měření byl nastaven na 4000-650 cm^{-1}, počet snímků pro jedno měření na 32. Jednotlivá spektra byla vyhodnocena v softwaru Omnic.

3.4.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

Pro zhodnocení vlivu silanových úprav na termické vlastnosti přírodních vláken byla provedena měření na termogravimetru Q 500 (TAI). Vzorky upravených i neupravených vláken byly zahřívány rychlostí 10 °C/min na teplotu 500 °C. Sledován byl úbytek hmotnosti vzorku.

3.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Skenovací elektronový mikroskop EVO LS 10 (Zeiss) byl použit pro pořízení snímku povrchu upravených i neupravených vláken. Za použití EDS detektoru bylo dále stanoveno prvkové složení povrchů vzorků.

3.5 Vliv úprav silany na vlastnosti kompozitních materiálů

3.5.1 Ohybová zkouška

Ohybová zkouška byla provedena v souladu s normou ISO 14125 na zařízení Zwick Z 010. Pro každý typ vzorku byla připravena série šesti tělísek o délce 45 mm. Vzorky byly testovány v tříbodovém uspořádání se vzdáleností podpěr 32 mm. Rychlost zatížení byla nastavena na 1 mm/min.

3.5.2 Tahová zkouška

Tahová zkouška pultrudovaných kompozitů byla provedena na zařízení Instron 5985 s použitím extenzometrů pro přesné zaznamenání deformace, která je potřebná k výpočtu modulu pružnosti materiálu. Od každého typu materiálu bylo připraveno šest vzorků o délce 150 mm. Vzdálenost čelistí byla nastavena na 80 mm a rychlost zatěžování na 2 mm/min.

3.5.3 Zkouška rázové houževnatosti

Zkouška rázové houževnatosti byla provedena na zařízení Labtest CHK 50J-I (LaborTech). Zkouška byla provedena v souladu s normou ISO 179-2. Pro jednotlivé typy vzorků byly připraveny série o šesti vzorcích s délkou 50 mm.

3.5.4 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Pro stanovení dynamického modulu pružnosti zhotovených vzorků byla provedena dynamická mechanická analýza na zařízení DMA 2980 (TA Instruments) v uspořádání "single-cantilever". Jednotlivé vzorky měly délku 35 mm. Vzorek od každého typu kompozitního materiálu byl proměřen podle následující metody při frekvenci zatěžování 1 Hz a amplitudě 50 μm:

- Ustálení teploty na 40 °C
- Výdrž na teplotě 40 °C po dobu 3 min
- Ohřev na teplotu 100 °C rychlostí 2 °C/min

3.5.5 Stanovení nasákavosti

Nasákavost zhotovených kompozitních vzorků byla změřena v souladu s normou ISO 62. Tři vzorky od každého typu kompozitního materiálu byly nejprve vysušeny při teplotě 60 °C po dobu 12 hodin. Vysušené vzorky byly zváženy na analytických vahách s přesnosti na desetinu miligramu a následně byly umístěny do kádinky s destilovanou vodou, tak aby na každý vzorek připadalo nejméně 300 ml vody. Vzorky byly každých 24 hodin vyjmuty z kádinky a jejich povrch byl lehce osušen filtračním papírem. Poté byla na analytických vahách zaznamenána jejich hmotnost. Měření bylo ukončeno po osmi dnech, kdy už se hmotnost vzorků příliš nelišila od hmotnosti zaznamenané předchozí den.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1 Stanovení teoretického modulu pružnosti pultrudovaných kompozitů

Za účelem možnosti porovnání dosažených výsledků s limitní maximální teoretickou hodnotou, byl stanoven modul pružnosti v tahu vyrobených kompozitů. K tomu byla použita směšovací rovnice (rov. 1) pro výpočet modulu pružnosti v podélném směru pro vláknové kompozity, přičemž byla

uvažována ideální adheze mezi výztuží a matricí. Dodavatel lněných vláken udává modul pružnosti v tahu 72,9 GPa. Moduly pružnosti v tahu jednotlivých pryskyřic jsou v materiálových listech uvedeny následovně: 4,2 GPa (UP), 3,5 GPa (VE).

$$E_c = E_f \cdot v_f + E_m \cdot (1 - v_f) \tag{1}$$

kde E_c, E_f, E_m jsou moduly pružnosti v tahu v podélném směru pro kompozitní materiál, vlákna a matrici, v_f pak představuje objemový podíl vláknové výztuže. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 5.

Tabulka 5 Teoretický modul pružnosti v tahu

Matrice	E_m (GPa)	E_f (GPa)	v_f	E_c (GPa)
UP	4,2	72,9	0,5	38,6
VE	3,5	72,9	0,5	38,2

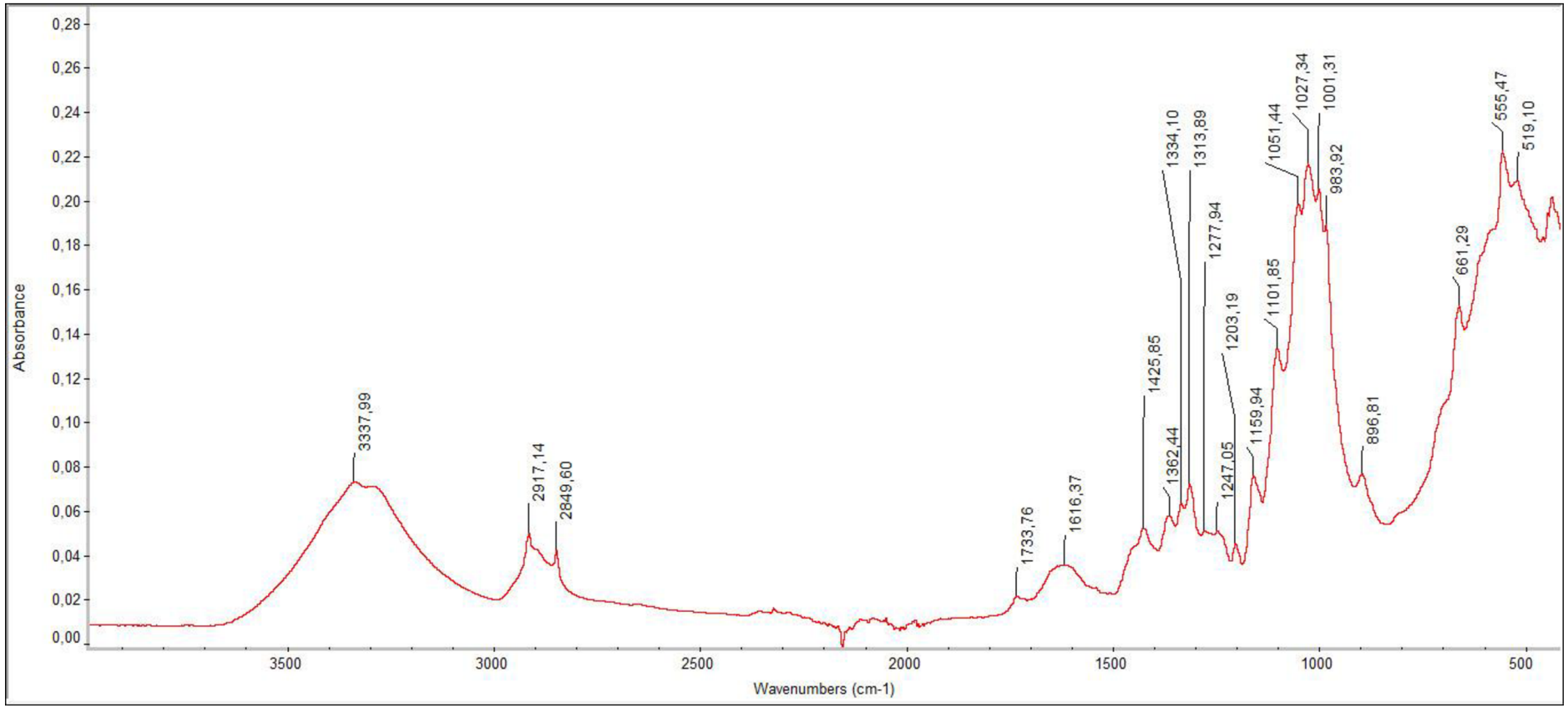
4.2 Charakterizace silanové úpravy přírodních vláken

4.2.1 Infračervená spektroskopie s Furierovou transformací (FTIR)

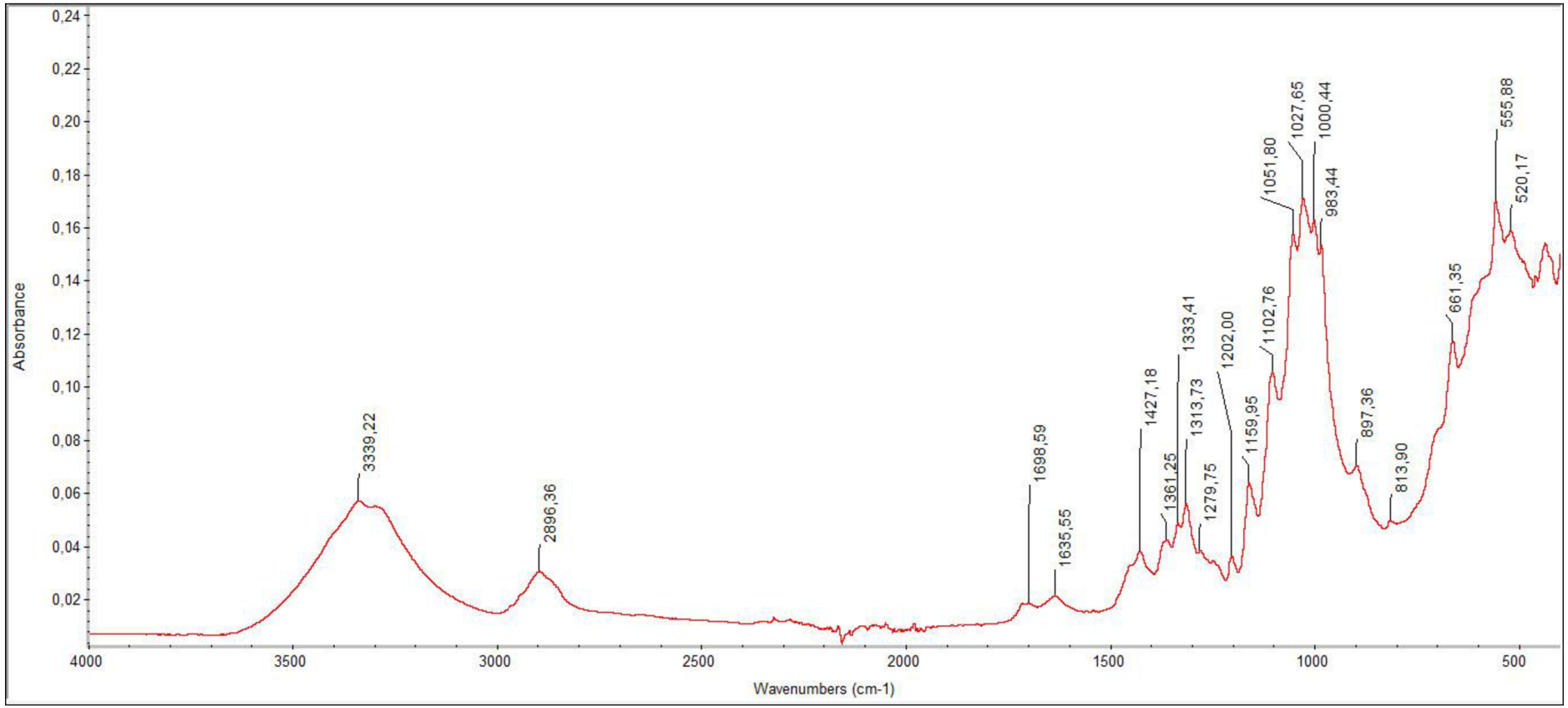
Infračervená spektroskopie neodhalila výrazný rozdíl mezi upravenými a neupravenými vlákny. U tohoto typu je nesmírně obtížné rozlišit absorpční pásy charakteristické pro silany. Vazby Si-O-Si a Si-O-C jsou obecně detekovány v oblasti vlnočtu od 1030 cm^{-1} do 1200 cm^{-1}. V této oblasti však také absorbují různé vazby, které se nachází ve struktuře celulózy. Analýzu stěžuje navíc typ vybraných silanů, které obsahují ve svých funkčních skupinách podobné vazby, jaké můžeme nalézt v některých složkách tvořících přírodní vlákno. Přibližné hodnoty charakteristických vlnočtů některých detekovaných vazeb jsou uvedeny v Tab. 6,

Tabulka 6 Charakteristické funkční skupiny přírodních vláken

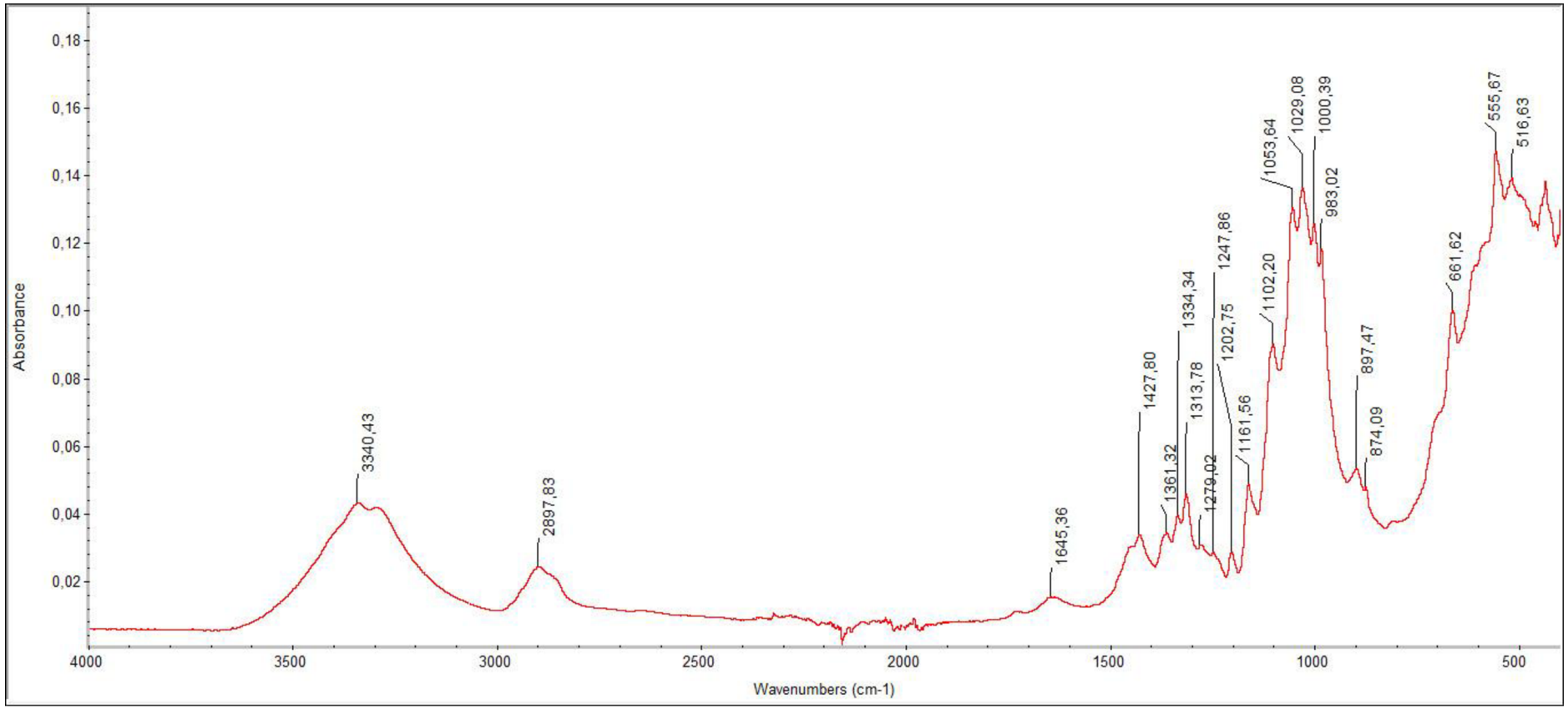
Vlnočet (cm^{-1})	Odpovídající funkční skupina
3340	Vibrace OH skupin
2917, 2850	Symetrické a asymetrické vibrace CH_2 skupin
1732	Valenční vibrace C=O vazeb
1610-1645	Vibrace OH skupin vázané vody
1425	Valenční vibrace vazeb H-C-H a O-C-H skupin
1361	Deformační vibrace C-H vazeb
1314	Deformační kyvadlová vibrace CH_2 skupin
1247	Vibrace vazeb C-C, C-O a C=O
1203	Symetrická deformační vibrace vazeb C-O-C
1159	Asymetrická deformační vibrace vazeb C-O-C
1050	Vibrace vazeb C-C, C-OH a C-H na aromatickém jádře
1027	Vibrace vazeb C-C, C-OH a C-H na aromatickém jádře
1000	Vibrace vazeb C-C, C-OH a C-H na aromatickém jádře
897	Deformační vibrace vazeb C-O-C, C-C-O a C-C-H.
661	Deformační vibrace vazeb C-OH



Obrázek 31 FTIR spektrum neupravených vláken



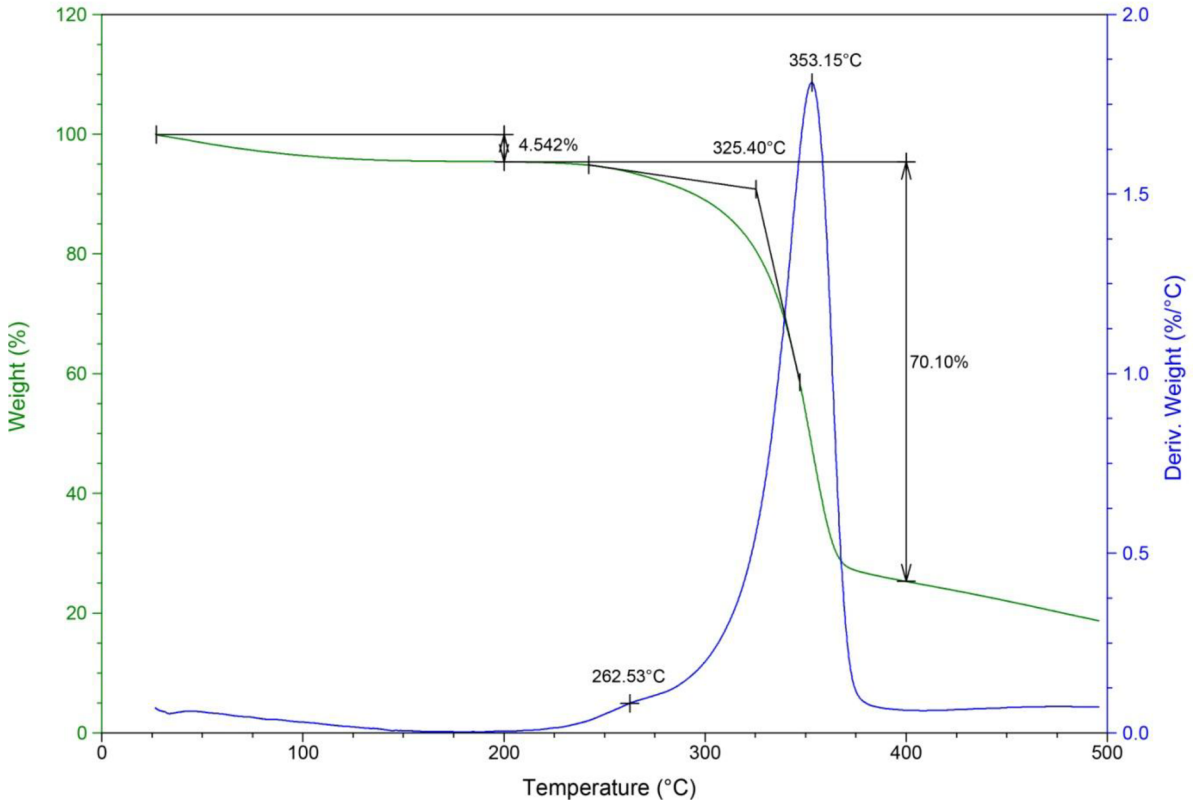
Obrázek 32 FTIR spektrum vláken upravených roztokem MS



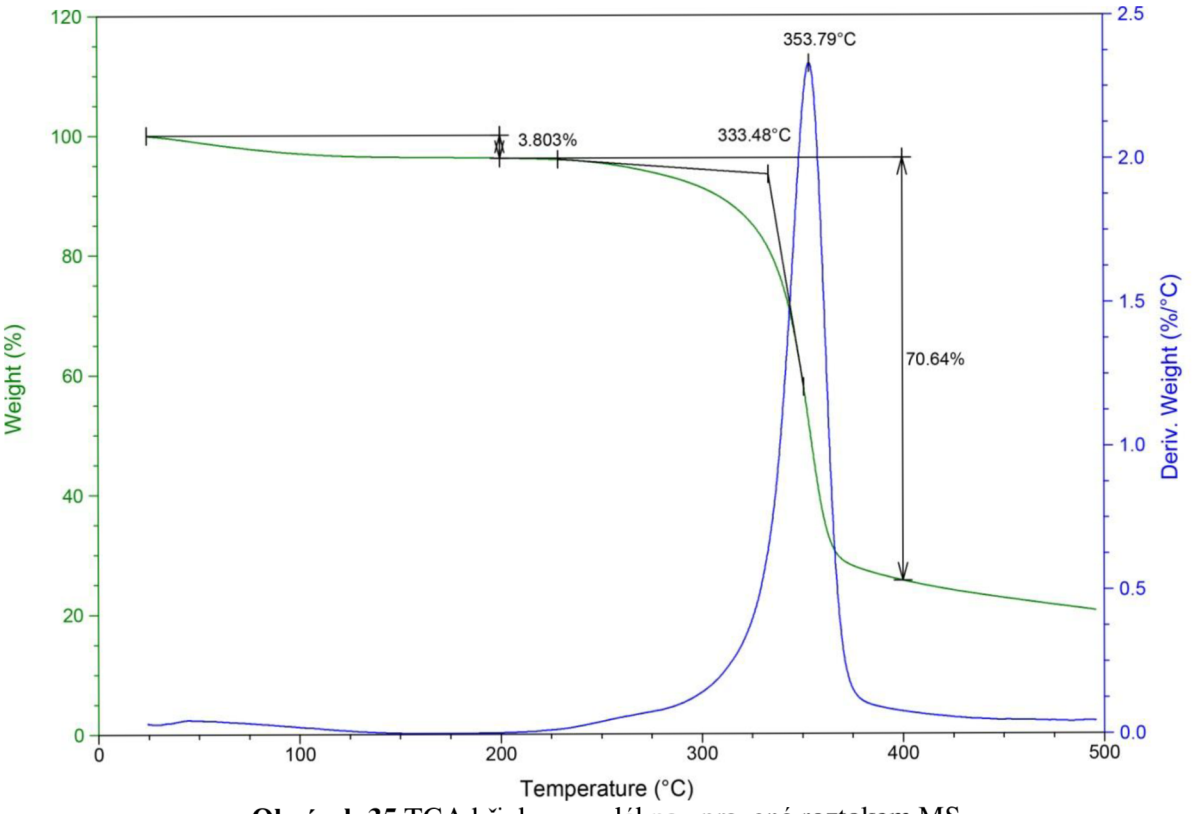
Obrázek 33 FTIR spektrum vláken upravených roztokem GS

4.2.2 Termogravimetrická analýza (TGA)

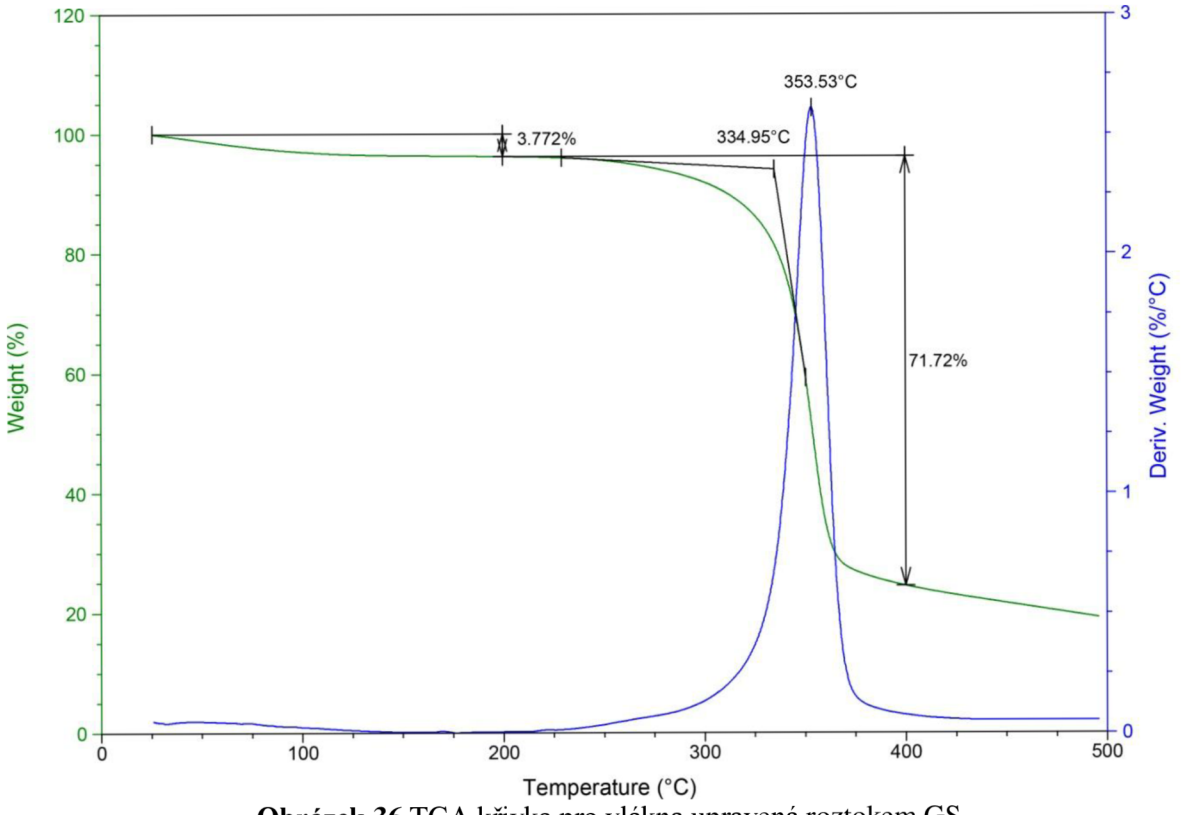
Termogravimetrická analýza prokázala vliv úprav silanizačními roztoky na termické vlastnosti přírodních vláken. Na všech TGA křivkách je znatelný pokles hmotnosti okolo teploty 100 °C, kde dochází k desorpci molekul vody vázaných ve struktuře vláken. Na křivce pro derivaci změny hmotnosti u neupravených vláken lze zhruba při 262 °C spatřit malý pík, který s největší pravděpodobností odpovídá rozkladu zbytků hemicelulózy. U upravených vláken není tento pík tak výrazný. Lze tedy předpokládat, že během úpravy došlo k vymytí zbytků látek přítomných ve struktuře vlákna, jako je právě hemicelulóza. Na TGA křivkách pro upravená vlákna lze rovněž zaznamenat posun začátku hlavního poklesu hmotnosti ("onset" rozkladu) zhruba o 10 °C pro obě úpravy. Tento posun by mohl být způsoben vytvořením vrstvy polysiloxanu na povrchu vlákna, která ho chrání před rozkladem. V rozmezí teplot 200 a 400 °C lze také v případě upravených vláken zaznamenat vyšší pokles hmotnosti (zhruba o 1 %). Rozdíl oproti neupraveným vláknům by mohl být způsoben přítomnosti polysiloxanu.



Obrázek 34 TGA křivka pro neupravená vlákna



Obrázek 35 TGA křivka pro vlákna upravená roztokem MS



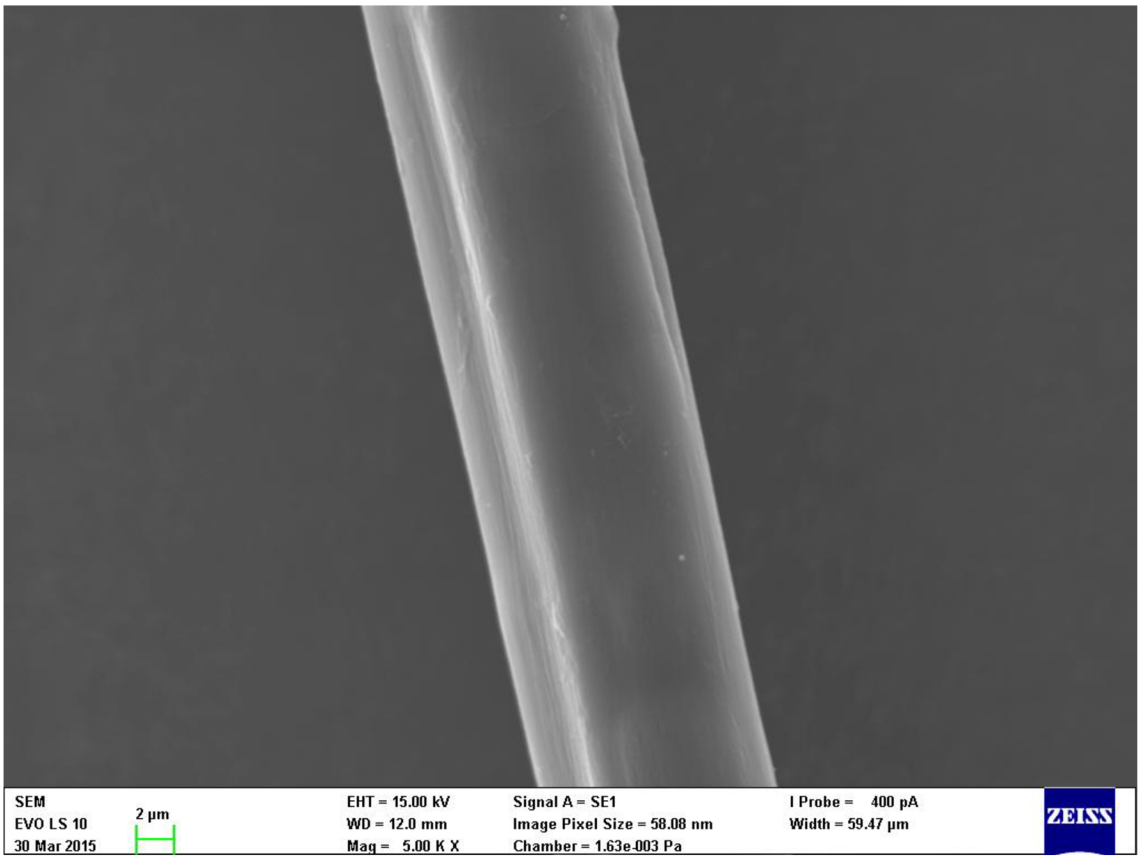
Obrázek 36 TGA křivka pro vlákna upravená roztokem GS

4.2.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

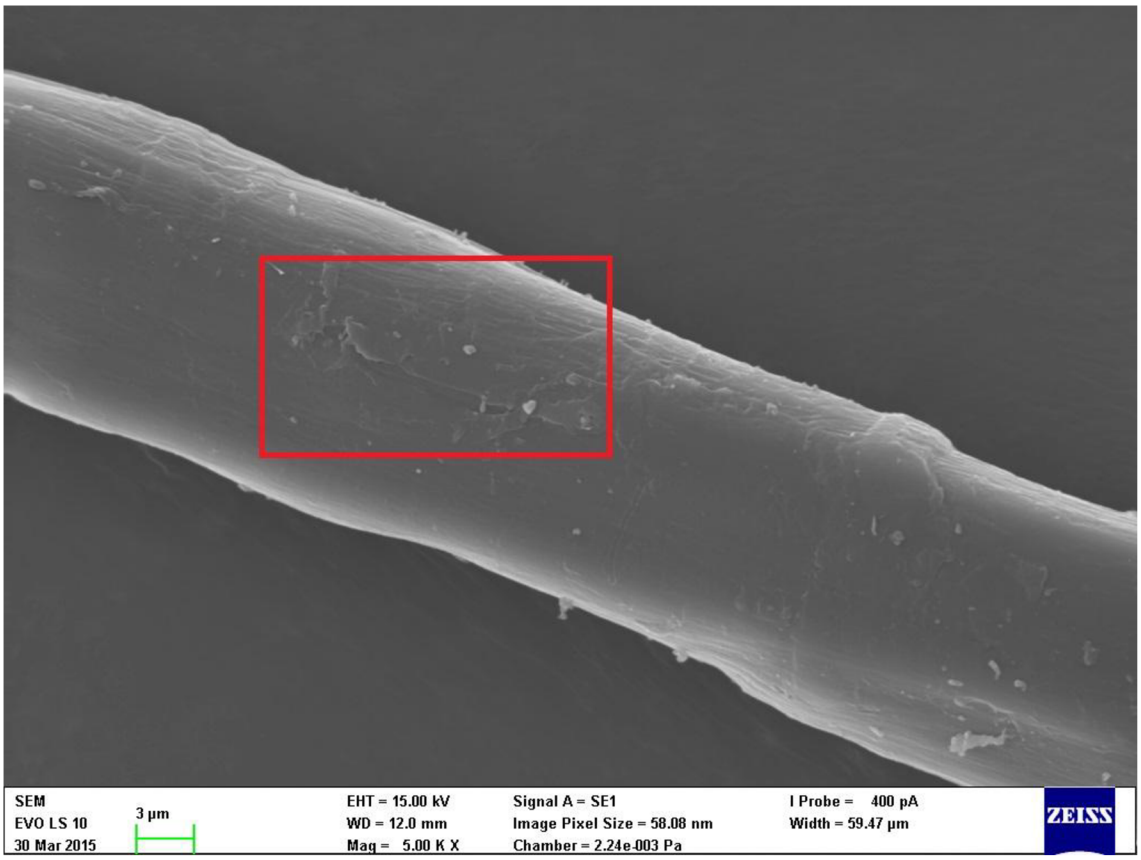
Elektronová mikroskopie byla použita k posouzení homogenity úpravy vlákna a míry mechanického poškození vláken v průběhu silanizace. Ze snímků upravených přírodních vláken nelze pochopitelně sledovat monomolekulární vrstvu silanu, ale lze vyloučit ostrůvky polysiloxanu, které by ukazovaly na nehomogenní úpravu vláken. Ze snímků upravených vláken lze konstatovat, že úprava měla vliv na homogenitu povrchu (vyznačeno červeně). Tyto nerovnosti byly nejspíše způsobeny agresivním reakčním prostředím, ve kterém byla úprava provedena. Během ní mohlo dojít k narušení povrchu odstraněním některých látek přítomných ve struktuře vlákna. Zajímavější výsledky byly získány prvkovou analýzou povrchu za pomocí EDS detektoru, který je součástí zařízení (Tab. 7). U obou typů upravených vláken byl zaznamenán v malém množství křemík, který je součástí molekul silanu. V případě GS byl navíc zaznamenán vyšší obsah kyslíku v porovnání s MS. Tento rozdíl je pochopitelný, protože molekula GS obsahuje ve své struktuře více atomů kyslíku.

Tabulka 7 Prvkové složení povrchu přírodních vláken

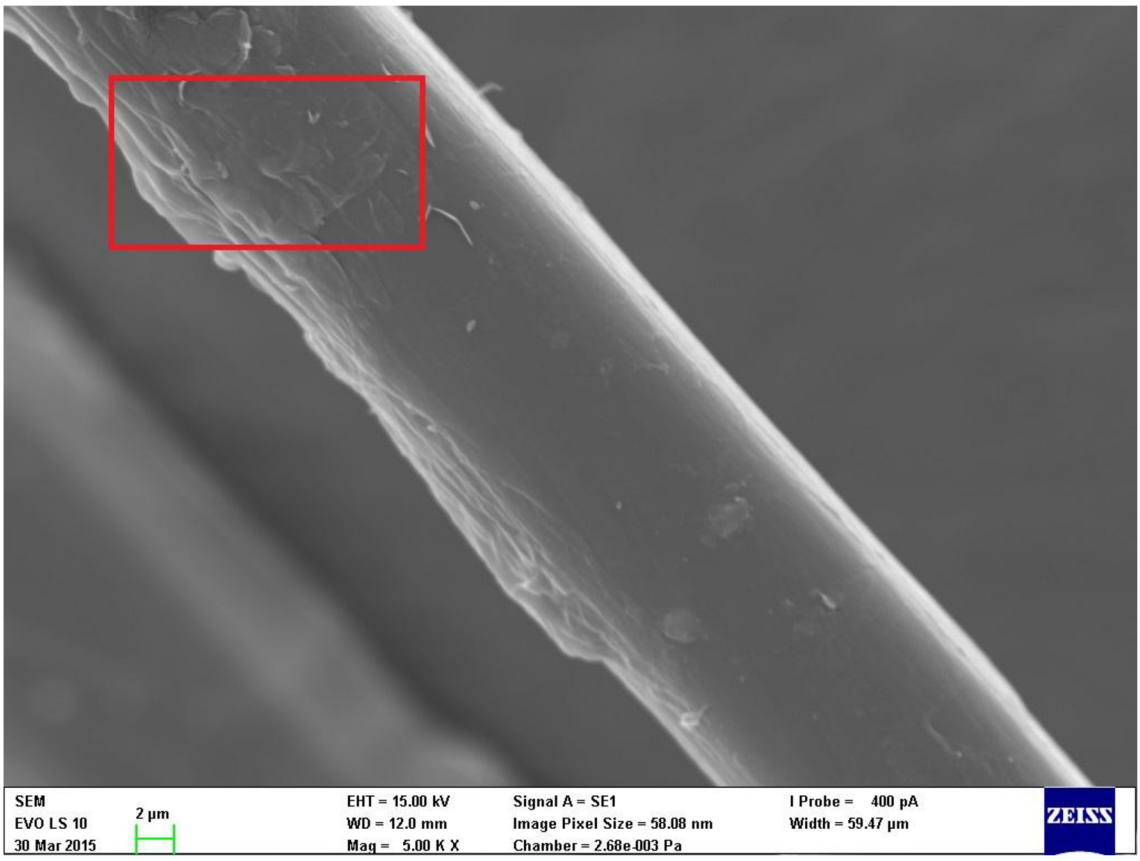
Vzorek vláken	**Obsah prvku v hm. %**				
	C	**O**	**Si**	**Ca**	**Na**
Reference	74,58	25,25	–	0,08	0,09
Úprava MS	74,24	23,21	1,33	0,69	0,52
Úprava GS	68,56	29,10	2,17	0,11	0,06



Obrázek 37 Snímek neupraveného lněného vlákna



Obrázek 38 Snímek lněného vlákna upraveného roztokem MS



Obrázek 39 Snímek lněného vlákna upraveného roztokem GS

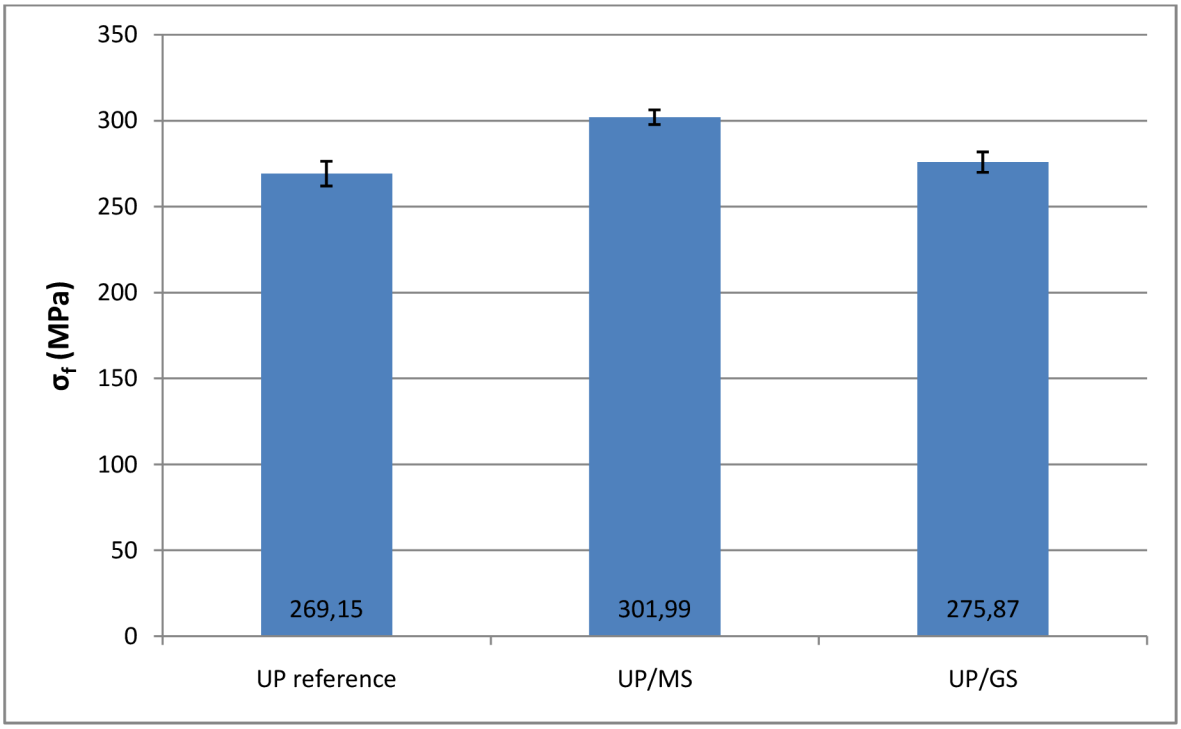
4.3 Vliv úprav silany na vlastnosti kompozitních materiálů

Vzhledem k různým mechanickým vlastnostem a strukturám použitých matric jsou výsledky diskutovány pro obě matrice zvlášť.

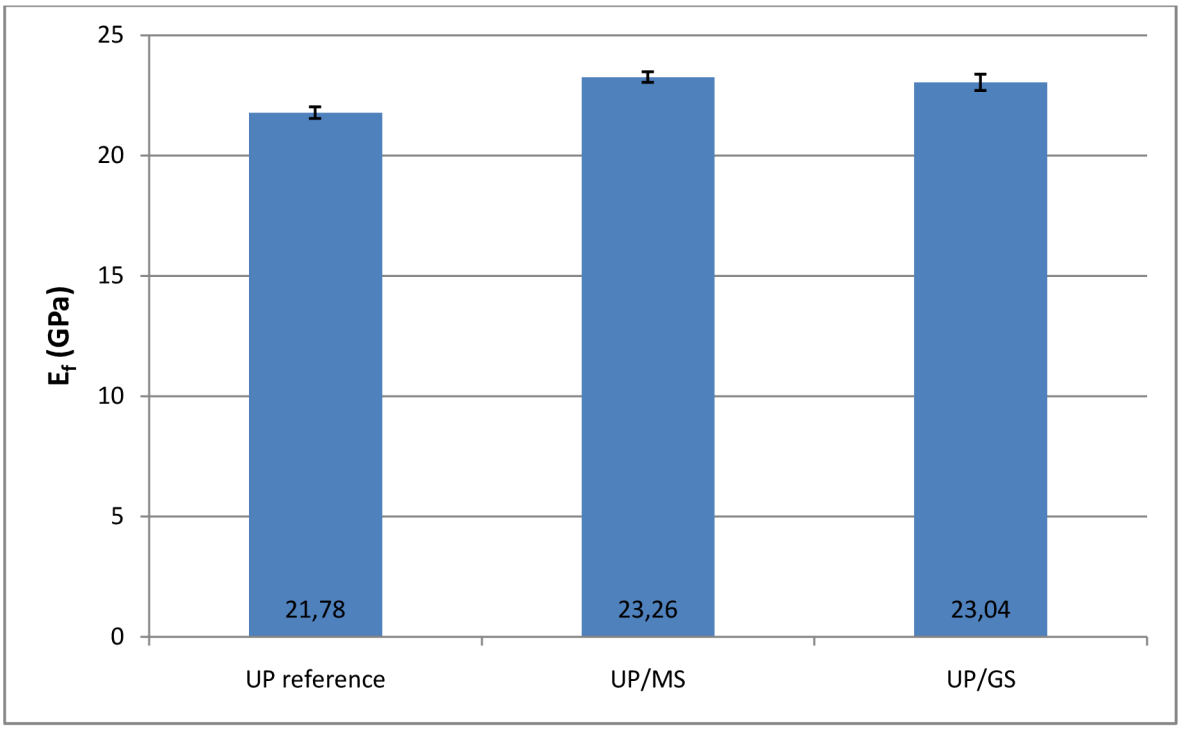
4.3.1 Ohybová zkouška

Nenasycená polyesterová pryskyřice

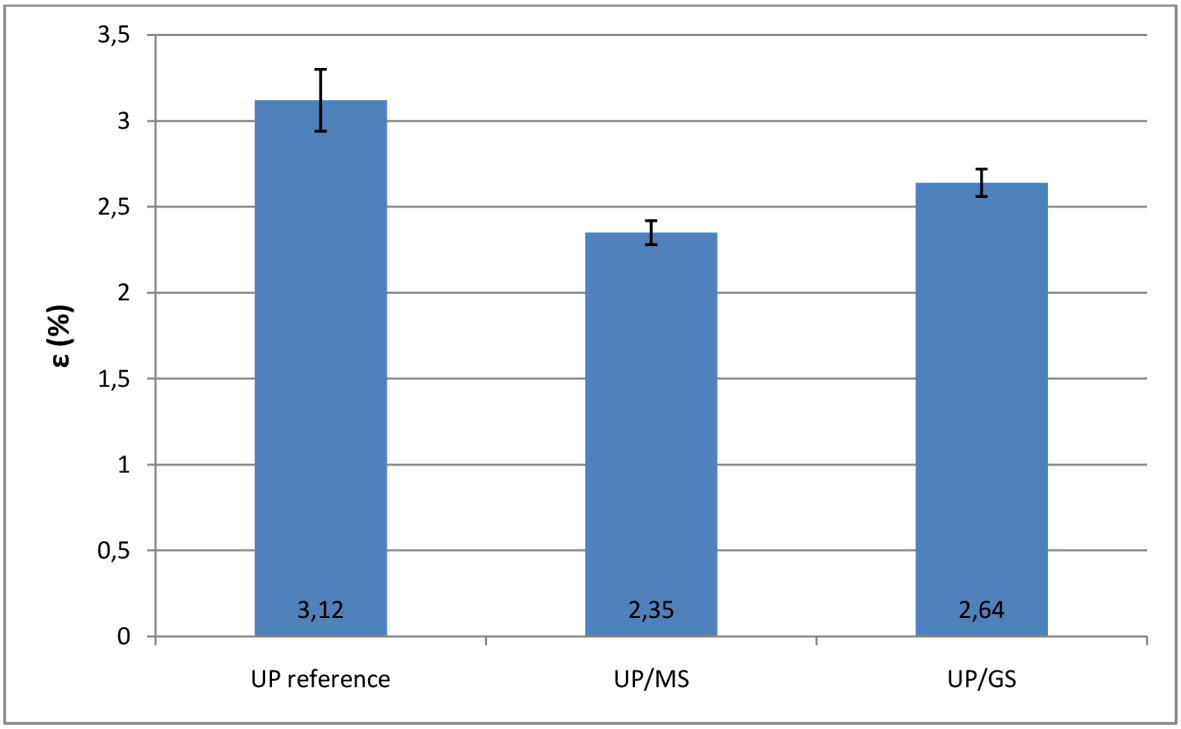
Ohybová zkouška kompozitů s nenasycenou polyesterovou pryskyřicí prokázala pozitivní vliv silanové úpravy na mechanické vlastnosti materiálu, přičemž jako účinnější se jeví úprava MS. Ta zvýšila pevnost zhotoveného kompozitu (Obr. 40) o necelých 11 %, což je výrazný rozdíl oproti úpravě GS, kde došlo k nárůstu pouze o 2,4 %. Podobný trend, ale již ne tak výrazný, lze pozorovat u modulu pružnosti v ohybu (Obr. 41). Úpravou prvním ze jmenovaných silanů bylo dosaženo vyšších hodnot o 6,4 %, u druhého se jednalo o posun 5,5%. Zajímavý je také vliv obou úprav na tažnost materiálu (Obr. 42), kde došlo až o 33% respektive 18% pokles. Tento posun dokazuje účinnou interakci mezi matricí a funkčními skupinami obou silanů, materiál se stal křehčím. Lepší mechanické vlastnosti kompozitu s vlákny upravenými MS jsou zcela jistě způsobeny lepší kompatibilitou zvoleného silanu s polymerní matricí. Lze předpokládat, že v případě MS, došlo k vytvoření chemické vazby mezi metakrylovou skupinou a nenasycenými vazbami polyesterové pryskyřice. Druhou možností je pak tvorba chemické vazby prostřednictvím styrenového můstku. V případě GS lze tvorbu chemické vazby vyloučit, protože řetězec nenasycené polyesterové pryskyřice neobsahuje funkční skupinu, která by byla schopna otevřít oxiranovou skupinu na molekule silanu. Lze se tak domnívat, že vazba mezi GS a polyesterovou pryskyřici byla spíš na bázi fyzikálních vazeb nebo zapletenin polymerních řetězců do struktury vlákna.



Obrázek 40 Pevnost v ohybu pro kompozity s UP



Obrázek 41 Modul pružnosti v ohybu pro kompozity s UP

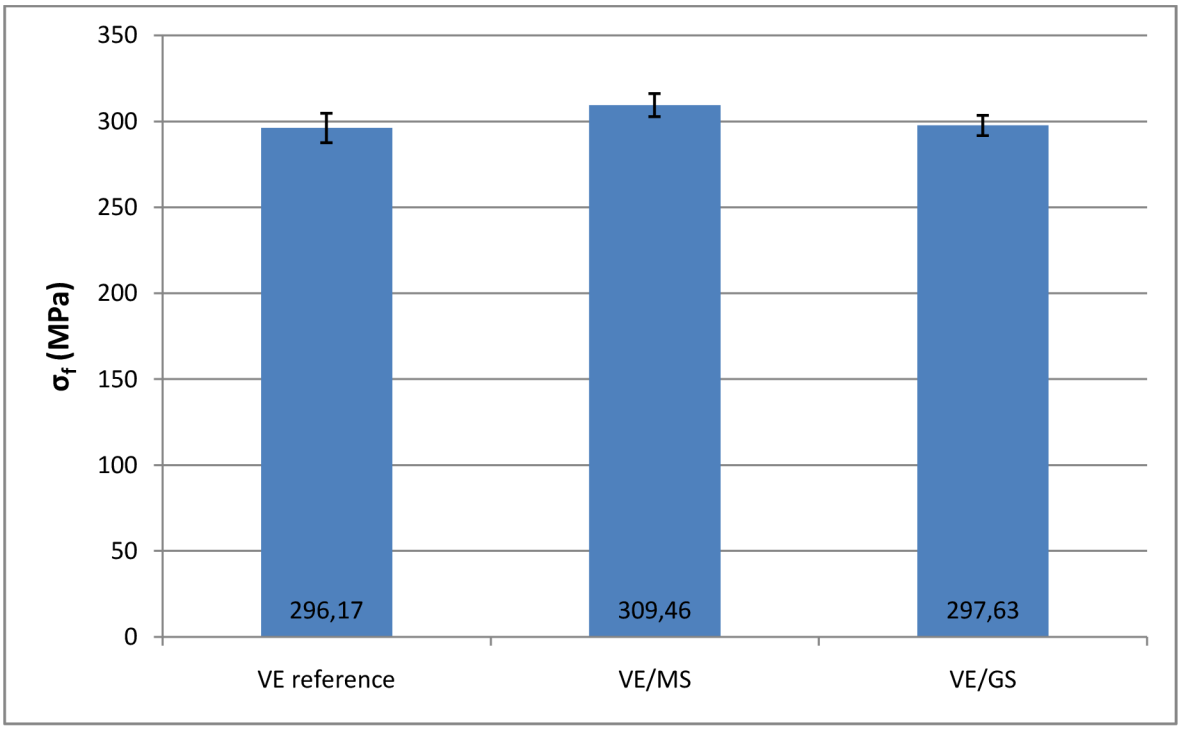


Obrázek 42 Tažnost při ohybové zkoušce pro kompozity s UP

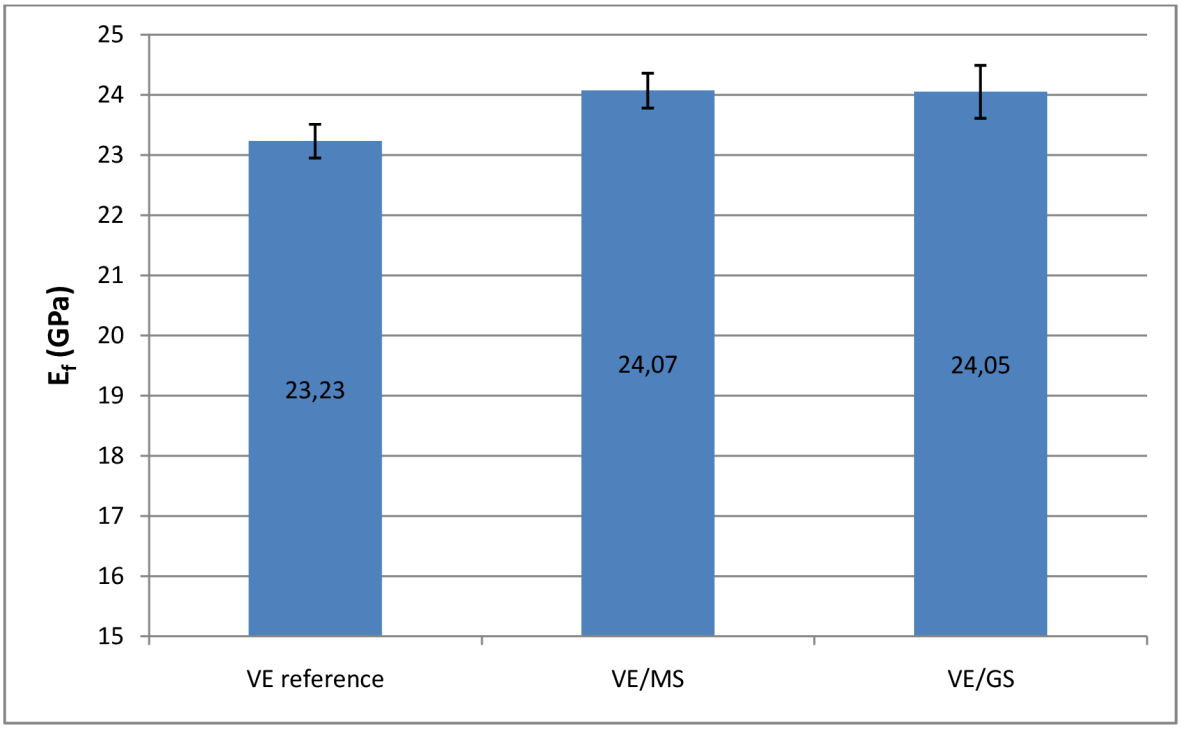
Vinylesterov pryskyřice

U VE se vliv chemických úprav projevil o něco méně. Jako účinnější se však opět jeví MS, který zvýšil pevnost kompozitu o 4,3 %, zatímco GS při zohlednění chyby měření neměl na pevnost materiálu vliv (Obr. 43). Oba silany měly v podstatě totožný vliv na modul pružnosti v ohybu, který se úpravami vláken zvýšil o 3,5 respektive 3,4 % (Obr. 44). Obě úpravy rovněž zapříčinily snížení

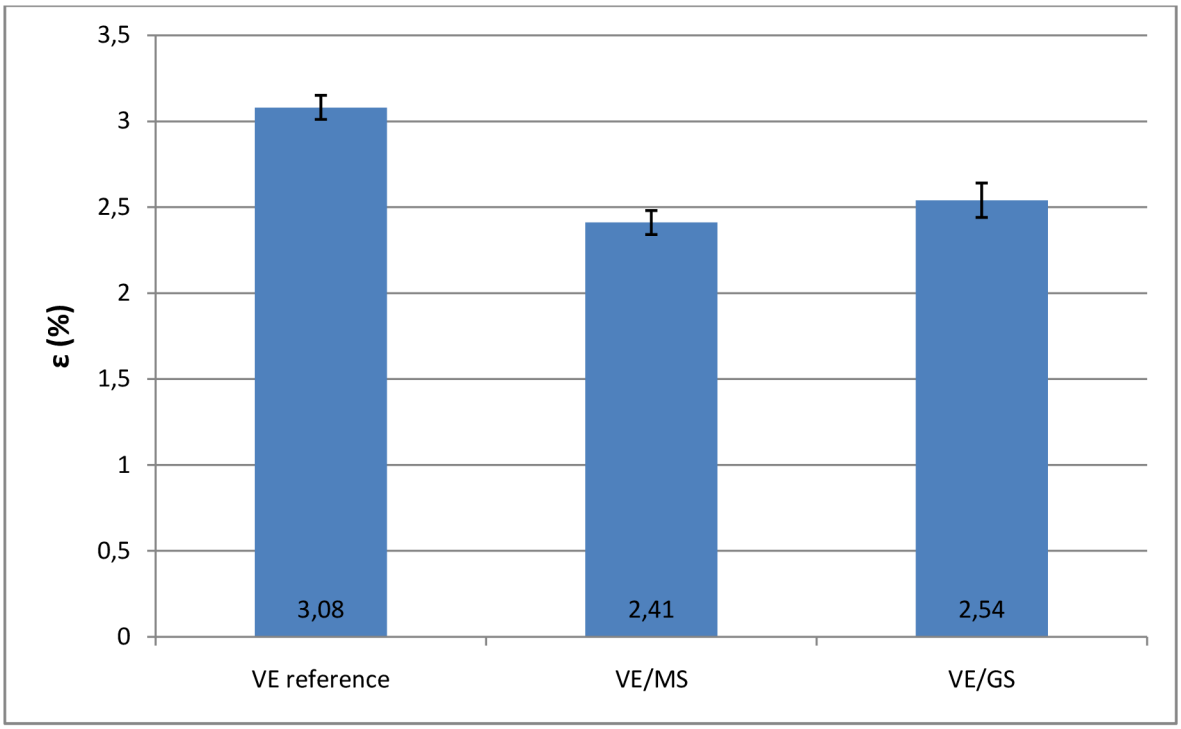
tažnosti v ohybu a to 28 respektive 21 % (Obr. 45). Snížená efektivita úpravy MS je pravděpodobně zapříčiněna nižším obsahem nenasycených vazeb ve struktuře VE. V případě úpravy GS byla očekávána reakce oxiranové skupiny s hydroxylovými skupinami na páteřním řetězci. Těch je však stejně jako dvojných vazeb v řetězci málo a navíc mohou být stíněny přítomnými aromatickými jádry.



Obrázek 43 Pevnost v ohybu pro kompozity s VE



Obrázek 44 Modul pružnosti v ohybu pro kompozity s VE

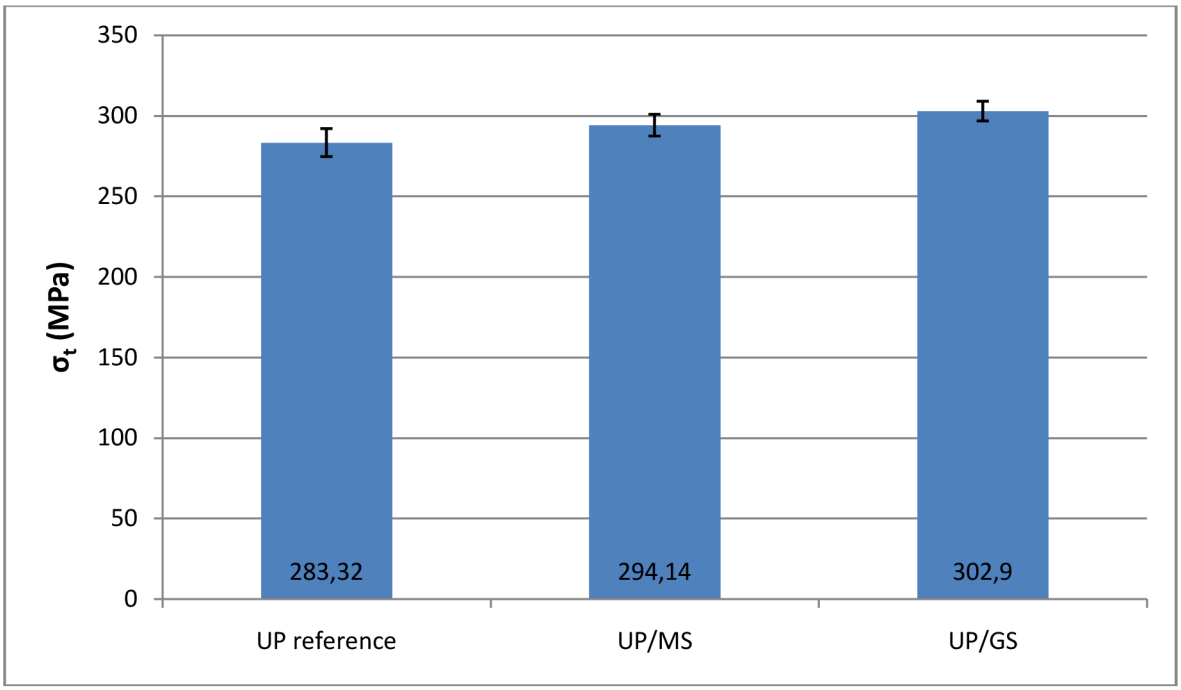


Obrázek 45 Tažnost v ohybu pro kompozity s VE

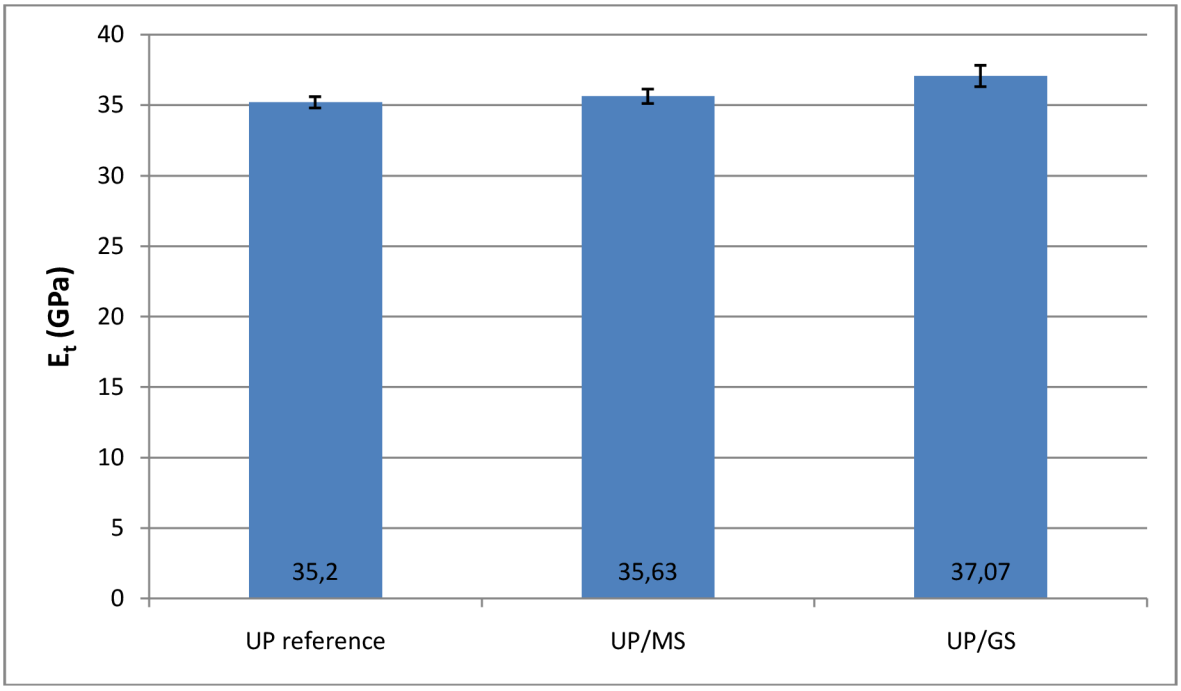
4.3.2 Tahová zkouška

Nenasycená polyesterová pryskyřice

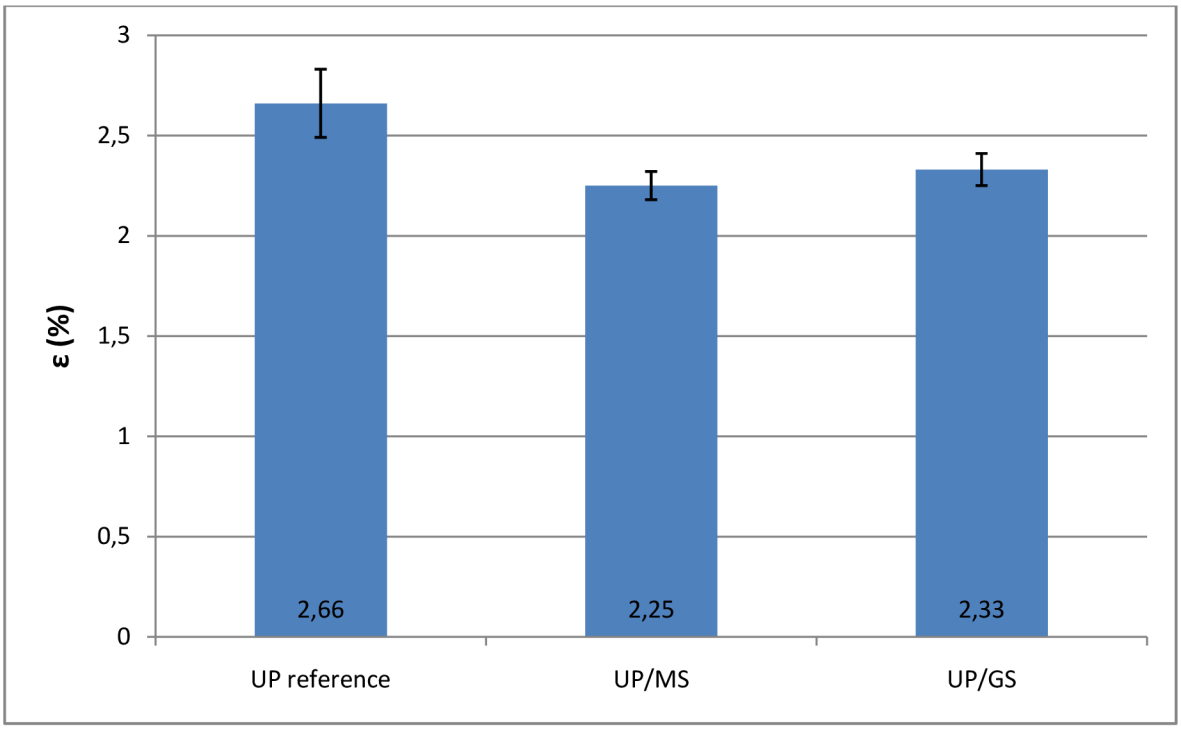
Testy mechanických vlastností pultrudovaných kompozitů nekorespondují s ohybovými testy. Na pevnost v tahu měla pozitivnější vliv úprava GS, u které došlo k 6,5% nárůstu (Obr. 46). U úpravy MS došlo ke zvýšení pevnosti v tahu o 3,7 %. Podobný trend lze spatřit i u hodnot modulu pružnosti v tahu, kde došlo k 5% zvýšení pro GS, úprava MS neměla na modul pružnosti výraznější vliv (Obr. 47). Tyto rozdíly jsou však v rámci chyby měření zanedbatelné. S ohybovými testy korespondují naměřené hodnoty tažnosti. U obou chemických úprav došlo k jejich poklesu a to o 14 % pro GS a 18 % pro MS (Obr. 48). Tento pokles by mohl být způsoben částečným poškozením přírodních vláken vlivem kyselého prostředí během úpravy. Za zmínku stojí, že hodnota modulu pružnosti v tahu pro úpravu GS dosáhla 96 % teoretické hodnoty spočítané pomocí směšovacího pravidla. Toto srovnání lze však brát pouze s rezervou, protože modul pružnosti pryskyřice v tahu se může lišit v závislosti na průběhu vytvrzování a použitých iniciátorech. Rovněž mechanické vlastnosti lněných vláken se mohou lišit v různých výrobních šaržích. Tento fakt byl již zmíněn v teoretické části.



Obrázek 46 Pevnost v tahu pro kompozity s UP



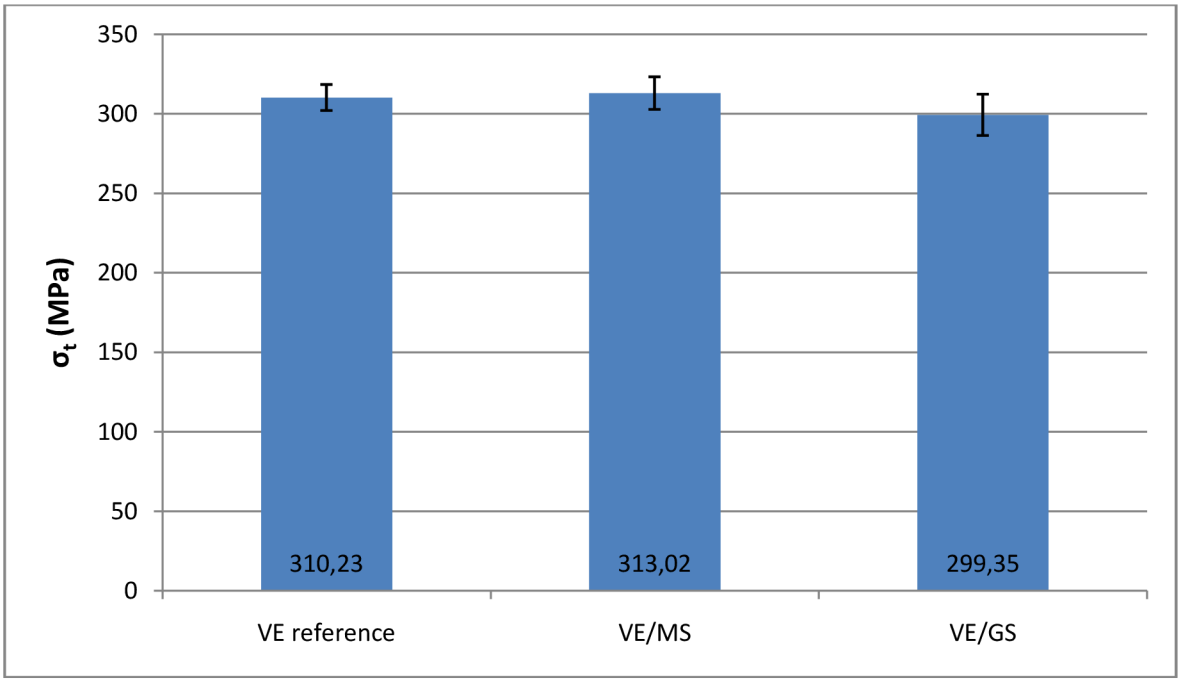
Obrázek 47 Modul pružnosti v tahu pro kompozity s UP



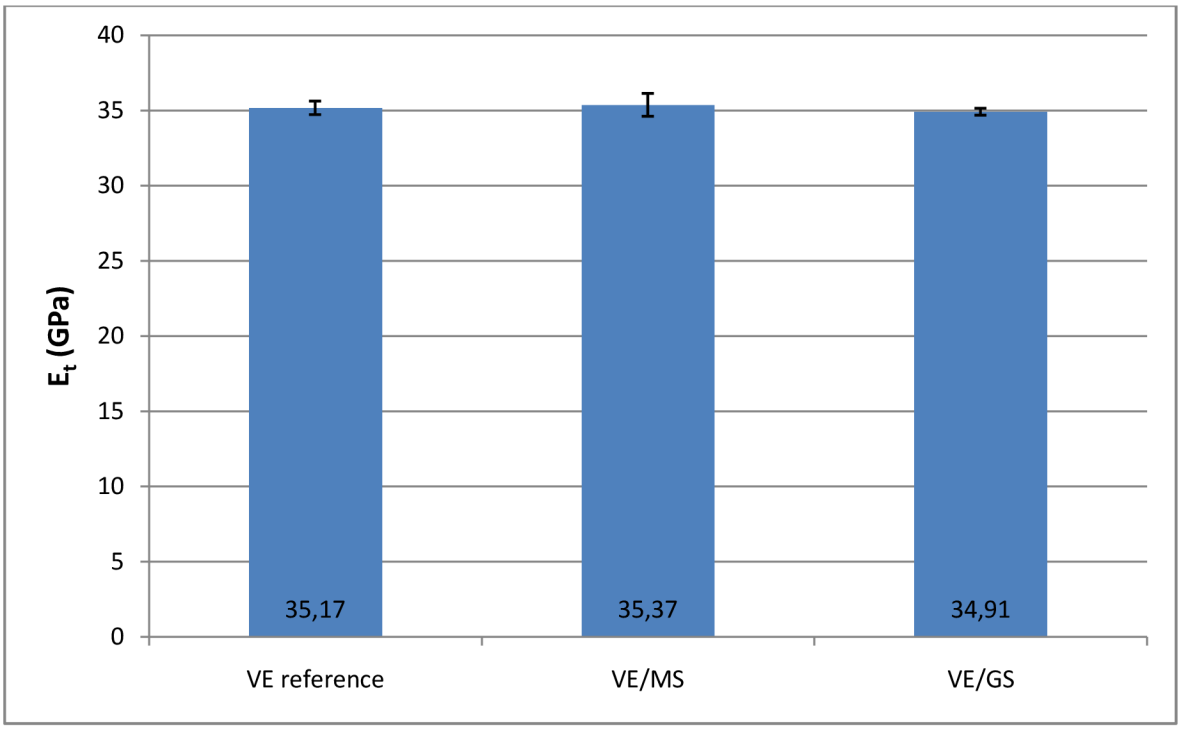
Obrázek 48 Tažnost pro kompozity s UP

Vinylesterová pryskyřice

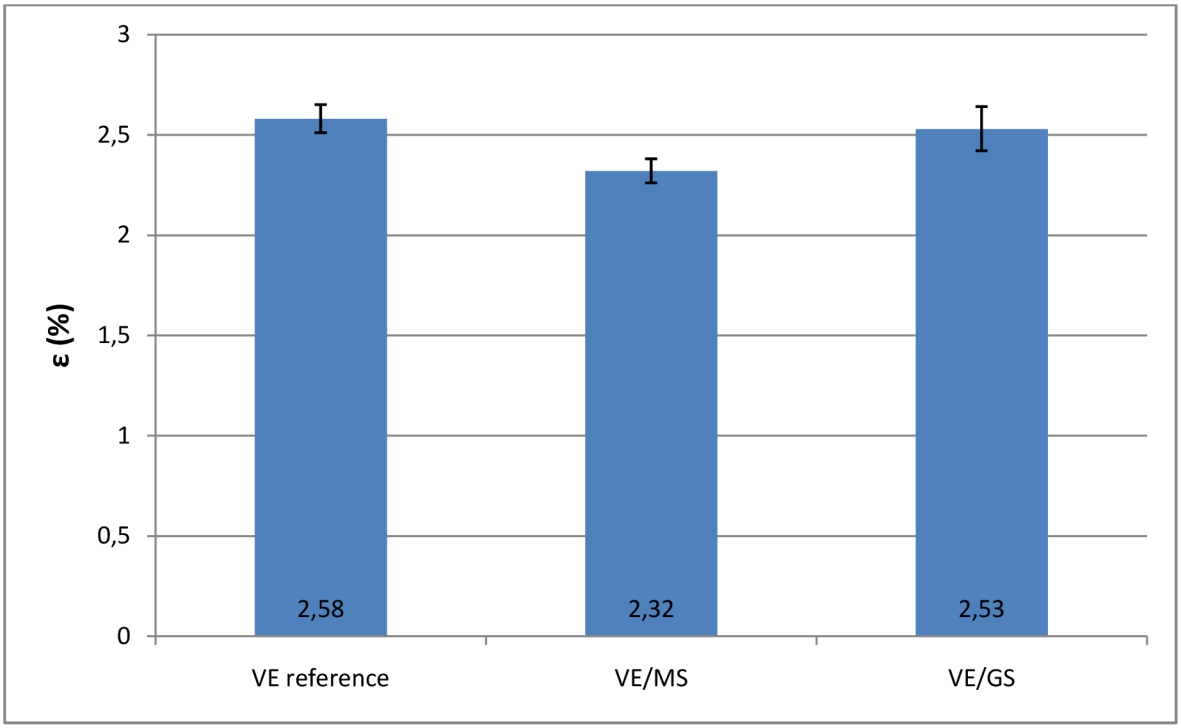
Pro kompozity s VE matricí měly úpravy minimální vliv. U úpravy GS byl dokonce zaznamenán pokles pevnosti o 3,5 % (Obr. 49). U modulu pružnosti v tahu při zohlednění chyby měření nedošlo k žádné změně (Obr. 50). Jediná výraznější změna nastala u tažnosti, kde byl zaznamenán větší pokles pro vlákna upravená MS, a to o 11 % (Obr. 51). Obecně lze říci, že jak pro ohybové,tak i tahové vlastnosti kompozitů s VE matricí měly úpravy vláken roztoky silanů menší vliv.



Obrázek 49 Pevnost v tahu pro kompozity s VE



Obrázek 50 Modul pružnosti v tahu pro kompozity s VE

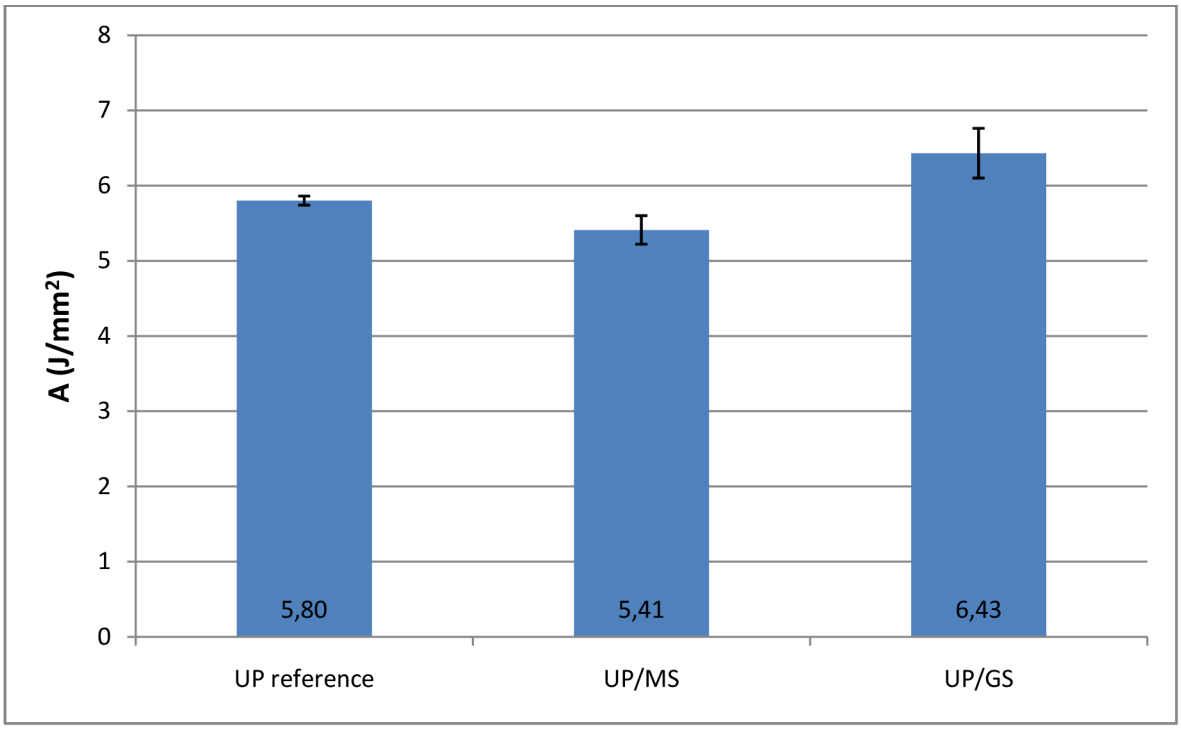


Obrázek 51 Tažnost pro kompozity s VE

4.3.3 Zkouška rázové houževnatosti

Nenasycená polyesterová pryskyřice

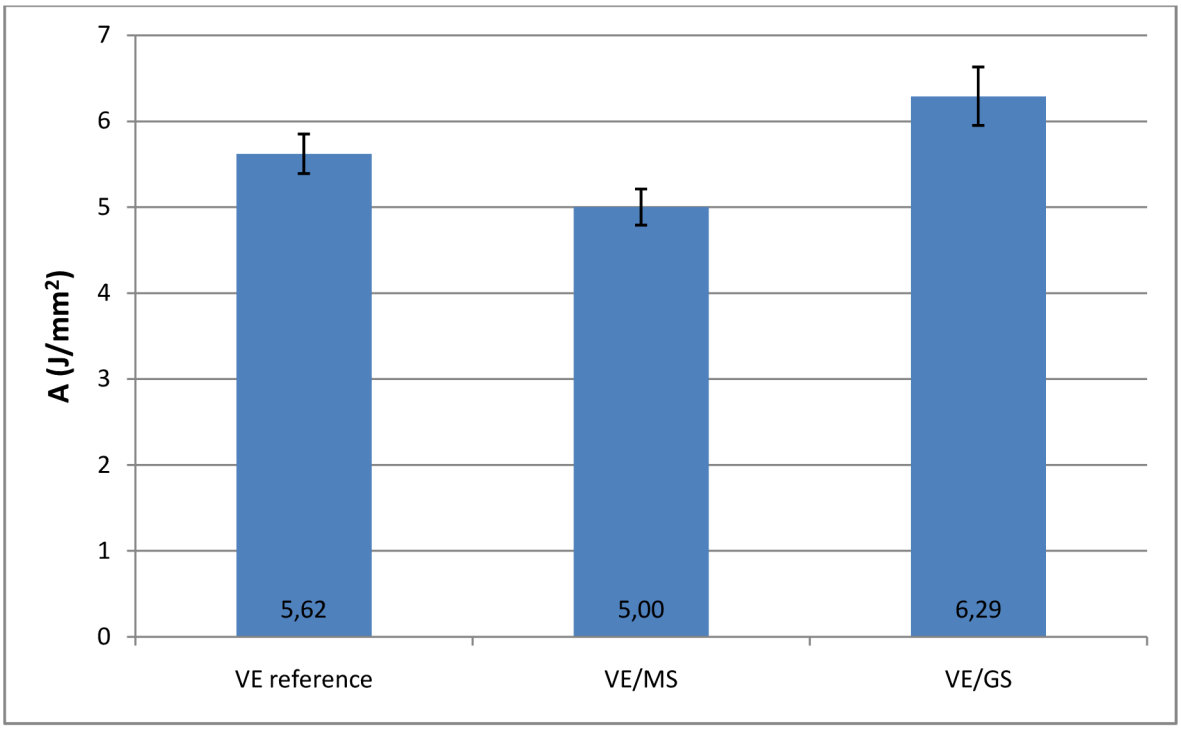
Obecně lze říci, že kompozity se slabou adhezí mezi vláknovou výztuží a polymerní matricí absorbují při zkoušce rázové houževnatosti větší množství energie díky rozsáhlé delaminaci materiálu. Na základě toho lze říci, že pomocí úpravy MS bylo dosaženo lepší adheze mezi vlákny a matricí. Vlivem úpravy totiž došlo ke snížení rázové houževnatosti materiálu (Obr. 52). Opačný vliv byl zaznamenán pro úpravu GS, kde byla naopak zaznamenána rázová houževnatost vyšší.



Obrázek 52 Rázová houževnatost pro kompozity s UP

Vinylesterová pryskyřice

Podobný trend lze spatřit pro VE, kde bylo opět dosaženo nejnižší rázové houževnatosti u kompozitu z vláken upravených MS (Obr. 53). Naopak vyšší hodnoty rázové houževnatosti byly zaznamenány pro kompozit s vlákny upravenými GS, což by potvrzovalo nižší kompatibilitu silanu s danou matricí.



Obrázek 53 Rázová houževnatost pro kompozity s VE

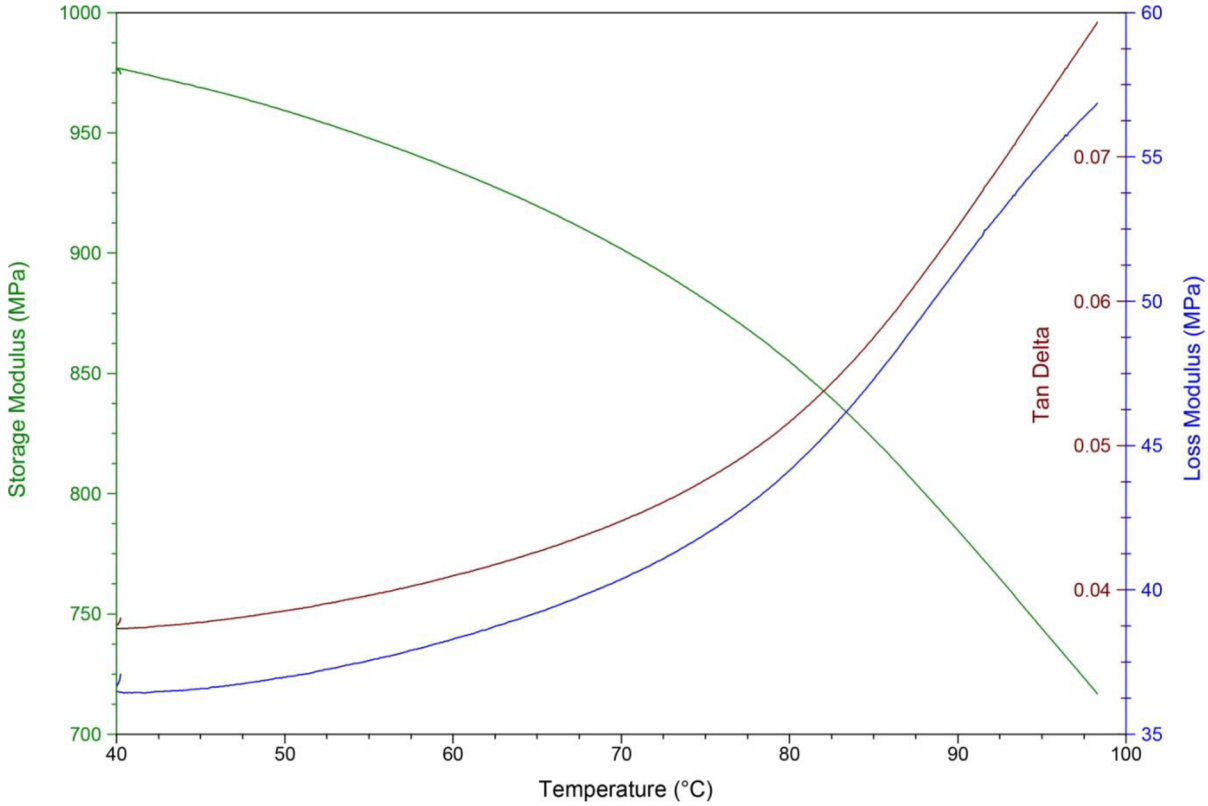
4.3.4 Dynamická mechanická analýza (DMA)

Nenasycená polyesterová pryskyřice

Pro úpravu MS byl pozorován 8% nárůst dynamického modulu pružnosti. V případě GS pak došlo k 10% zvýšení. Výsledky měření jsou číselně zpracovány v Tab. 8. Příklad grafického záznamu měření je uveden na Obr. 54.

Tabulka 8 Výsledky DMA pro kompozity z UP

Vzorek	Při 45 °C			Při 90 °C		
	G' (MPa)	**G'' (MPa)**	**Tan δ**	**G' (MPa)**	**G'' (MPa)**	**Tan δ**
UP Reference	968,8	36,57	0,03775	784,8	51,15	0,06517
UP/MS	1054	45,72	0,04339	815,2	57,83	0,07094
UP/GS	1078	43,32	0,04019	881,1	54,06	0,06135



Obrázek 54 Grafický záznam DMA pro kompozit s UP

Vinylesterová pryskyřice

Podobně jako u tahové zkoušky je vliv chemických úprav vláken na dynamický modul pružnosti kompozitu s VE nižší. Jednotlivé silanizační úpravy způsobily zvýšení dynamického modulu o 5,7 respektive 6,6 %. Při vyšší teplotě nedošlo k tak razantnímu poklesu dynamického pružnosti jak v případě polyesterové pryskyřice. To potvrzuje zvýšenou tepelnou odolnost VE, která je udávána výrobcem. Výsledky jsou shrnuty v Tab. 9.

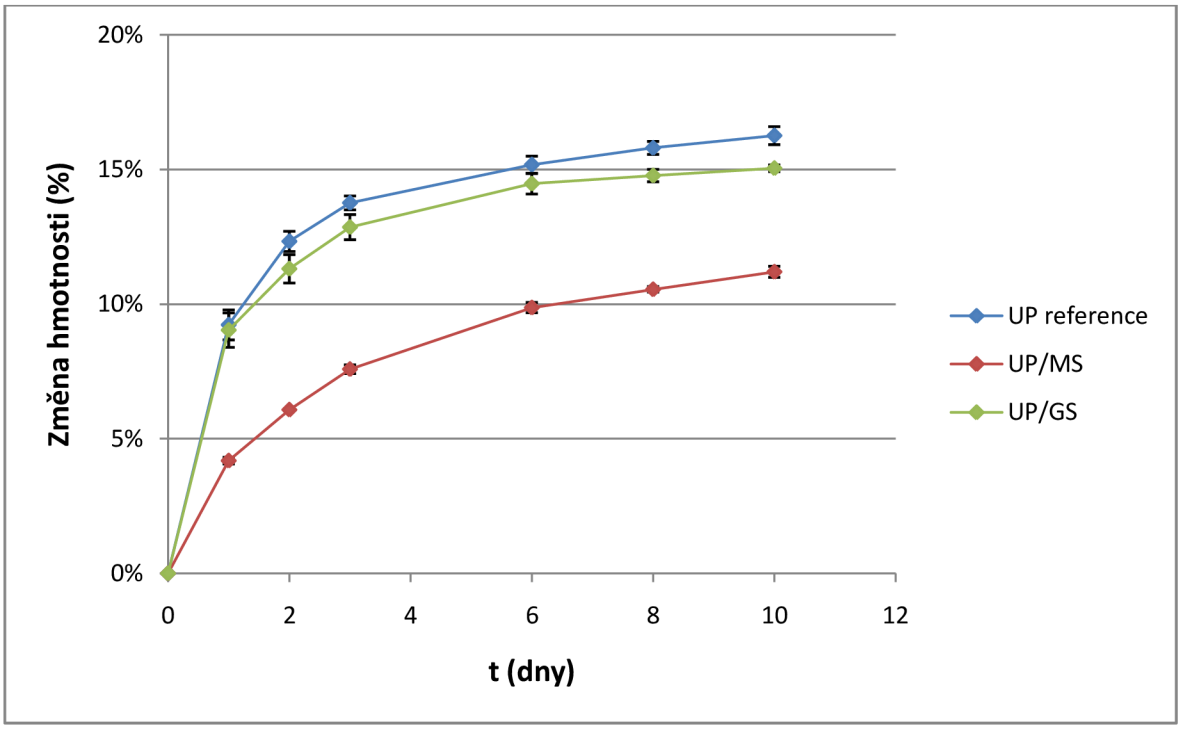
Tabulka 9 Výsledky DMA pro kompozity z VE

Vzorek	**Při 45 °C**			**Při 90 °C**		
	G' (MPa)	**G'' (MPa)**	**Tan δ**	**G' (MPa)**	**G'' (MPa)**	**Tan δ**
VE Reference	1002	32,47	0,03241	898,6	32,57	0,03624
VE/MS	1063	35,84	0,03372	948,5	34,25	0,03611
VE/GS	1073	36,32	0,03385	955,2	36,99	0,03873

4.3.5 Stanovení nasákavosti

Nenasycená polyesterová pryskyřice

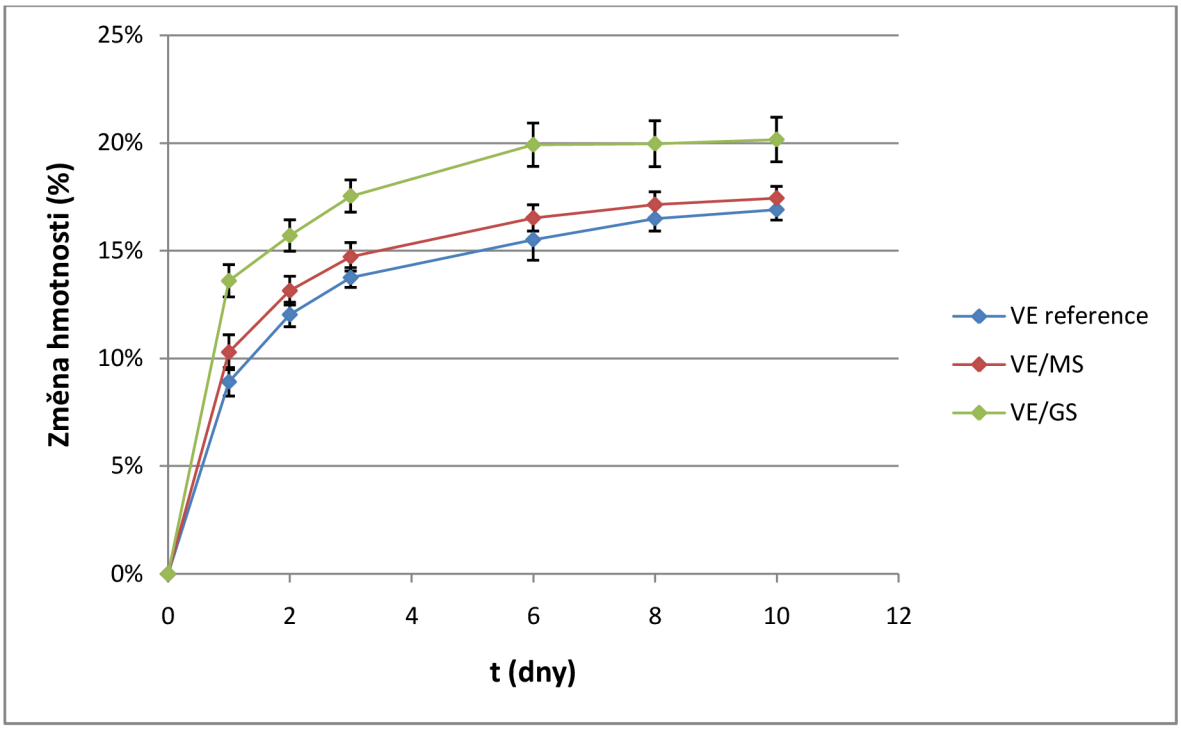
Z pohledu nasákavosti se jako nejvhodnější jevila úprava MS, která snížila nasákavost materiálu zhruba o 5 %. Tento pokles je pravděpodobně dán účinným navázáním molekul silanu na přírodní vlákna skrze reakci s hydroxylovými skupinami, které u neupravených vláken zapříčiňují jeho hydrofilní povahu. Účinným navázáním silanu mohlo dojít k vytvoření souvislé vrstvy polysiloxanu na povrchu vlákna, která brání prostupu vody do jeho struktury. V případě úpravy GS nebyla nasákavost materiálu příliš ovlivněna.



Obrázek 55 Nasákavost kompozitu s UP

Vinylesterová pryskyřice

U vinylesterové pryskyřice lze pozorovat opačný efekt chemických úprav. U obou silanů došlo k nárůstu nasákavosti. Hodnoty nasákavosti referenčního vzorku jsou srovnatelné s hodnotami pro referenci polyesterové pryskyřice. U ní však došlo vlivem chemických úprav vláken ke snížení nasákavosti. Rozdílný trend v případě VE si lze vysvětlit slabou adhezí mezi vlákny a matricí, což umožnilo rychlejší postup molekul vody do struktury vlákna.



Obrázek 56 Nasákavost pro kompozitu s VE

5 ZÁVĚR

Cílem této práce byla příprava kompozitních materiálů na bázi lněných vláken metodou pultruze. Teoretická část byla zaměřena na získání poznatků o základních vlastnostech přírodních vláken a jejich současných aplikacích v průmyslu, které jsou v dnešní době směřovány především do automobilového průmyslu. Materiály zhotovené metodou pultruze by mohly najít uplatnění při výrobě interiérových částí do autobusů. Jednou z nich jsou například přihrádky pro zavazadla, které jsou v současné době vyráběny také pultruzí, avšak s použitím skleněných vláken. Dále byly získány podrobnější poznatky o úpravě přírodních vláken silanovými reakčními činidly, která mají za úkol zlepšit adhezi mezi přírodním vláknem a polymerní matricí.

Úprava silany byla provedena na lněných vláknech speciálně určených pro technologii pultruze, která byla již samotným výrobcem ošetřena roztokem hydroxidu sodného. Z řady dostupných silanů byl vybrán 3-metakryloxypropyltrimetoxysilan a 3-glycidoxypropyltrimetoxysilan. První z uvedených silanů měl za úkol zlepšit adhezi mezi vinylesterovou a nenasycenou polyesterovou pryskyřicí díky přítomnosti metakrylové funkční skupině, u které byla očekávána reakce se styrenem za vytvoření můstku mezi molekulou silanu a polymerním řetězcem. Druhý silan byl vybrán pro použití vláken v kombinaci s epoxidovou pryskyřicí. Tento materiál se však nepodařilo připravit díky obtížné zpracovatelnosti pryskyřice metodou pultruze.

Úpravy přírodních vláken silanovými činidly byly provedeny způsobem uváděným v odborné literatuře. Pro zhodnocení jakým způsobem a jestli vůbec k navázání silanu na povrch vláken došlo, byla provedena měření na FTIR, SEM a TGA. Infračervená spektra neodhalila výrazný rozdíl mezi referenčním a upravenými vlákny, což bylo způsobeno překryvem absorpčních pásů příslušejícím silanům a funkčních skupin přítomných ve složkách tvořící přírodní vlákna. Pomocí EDS detektoru na SEM byla provedena prvková analýza povrchu vláken, která ukázala nárůst obsahu křemíku oproti referenci. Úspěšný průběh chemických úprav silany potvrdila i TGA, kde byla zaznamenána zvýšená teplota (onset point) rozkladu upravených vláken.

Z upravených a neupravených vláken byly metodou pultruze zhotoveny kompozity s 50% obj. plněním. Vliv upravených vláken byl ověřen prostřednictvím testů mechanických vlastností a nasákavosti kompozitů. O něco účinnější se jeví úprava MS, která dokázala vylepšit ohybové i tahové vlastnosti připravených kompozitů. Nejvýrazněji se úprava MS projevila u testu rázové houževnatosti a nasákavosti. U obou použitých matric došlo ke snížení rázové houževnatosti kompozitu, což naznačuje jejich zlepšenou adhezi k přírodním vláknům. V případě UP byl navíc pozorován razantní pokles nasákavosti. Objektivně však chemické úpravy vláken neměly výraznější vliv na mechanické vlastnosti kompozitů. Malá účinnost úprav mohla být způsobena řadou faktorů. Jedním z nich může být technické provedení samotné úpravy, která byla prováděna v reakční baňce, v níž nebylo možné zajistit optimální cirkulaci reakční směsi. Tato skutečnost mohla mít dopad na homogenitu úpravy a její účinnost. Vliv mohly mít také použité receptury obou matric. V obou byl přítomen separátor na bázi organických kyselin, esterů a aminů. Je možné, že během vytvrzování došlo k jeho interakci s molekulami silanu a tím byl snížen počet reaktivních míst připravených pro navázání polymerní matrice. Další z možností je poškození struktury vláken během jejich úpravy vlivem nízkého pH, což se mohlo odrazit na jejich finálních mechanických vlastnostech. Optimalizace chemické úpravy a použitých polymerních systémů by mohla vést k příznivějším výsledkům.

6 LITERATURA

[1] FARUK, Omar, Andrzej K. BLEDZKI, Hans-Peter FINK a Mohini SAIN. Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2014, vol. 299, issue 1, s. 9-26 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/mame.201300008. Dostupné z:http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201300008

[2] FARUK, Omar, Andrzej K. BLEDZKI, Hans-Peter FINK a Mohini SAIN. Progress Report on Natural Fiber Reinforced Composites. *Progress in Polymer Science* [online]. 2012, vol. 37, issue 11, s. 9-26 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003. Dostupné z:http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201300008

[3] KALIA, S., B. S. KAITH a I. KAUR. *Cellulose fibers: bio- and nano-polymer composites*. New York: Springer, 2011, p. cm. ISBN 978-3-642-17369-1.

[4] MENACHEM, L. Handbook of fiber chemistry. 3rd ed. Boca Raton: Taylor, 2007, 1044 s. ISBN 08-247-2565-4

[5] PLACET, Vincent, Frédérique TRIVAUDEY, Ousseynou CISSE, Violaine GUCHERET-RETEL a M. Lamine BOUBAKAR. Diameter dependence of the apparent tensile modulus of hemp fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect?. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2012, vol. 43, issue 2, s. 275-287 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.10.019. Dostupné z:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X11003587

[6] MCLAUGHLIN, E. C., R. A. TAIT, Ousseynou CISSE, Violaine GUCHERET-RETEL a M. Lamine BOUBAKAR. Fracture mechanism of plant fibres: A morphological, structural or ultrastructural effect?. *Journal of Materials Science* [online]. 1980, vol. 15, issue 1, s. 89-95 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1007/BF00552431. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/BF00552431

[7] BAAS P., BATTIPAGLIA G., De MICCO V., LENS F., a WHEELER E. Wood structure in plant biology and ecology. 509 pages. ISBN 978-900-4265-592.

[8] SHAH, Darshil U. Developing plant fibre composites for structural applications by optimising composite parameters: a critical review. *Journal of Materials Science* [online]. 2013, vol. 48, issue 18, s. 6083-6107 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1007/s10853-013-7458-7. Dostupné z:http://link.springer.com/10.1007/s10853-013-7458-7

[9] ZUGENMAIER, Peter. Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers: a critical review. *Progress in Polymer Science* [online]. 2001, vol. 26, issue 9, s. 1341-1417 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/S0079-6700(01)00019-3. Dostupné z:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670001000193

[10] ISHIKAWA, Atsuko, Takeshi OKANO a Junji SUGIYAMA. Fine structure and tensile properties of ramie fibres in the crystalline form of cellulose I, II, IIII and IVI. *Polymer* [online]. 1997, vol. 38, issue 2, s. 463-468 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/S0032-3861(96)00516-2. Dostupné z:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386196005162

[11] SCHELLER, Henrik Vibe a Peter ULVSKOV. Hemicelluloses. *Annual Review of Plant Biology* [online]. 2010-06-02, vol. 61, issue 1, s. 263-289 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1146/annurev-arplant-042809-112315. Dostupné z: http://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev-arplant-042809-112315

[12] MÜSSIG, Jörg. Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications. Hoboken, N.J.: Wiley, 2010, xxi, 538 p. ISBN 978-047-0695-081.

[13] MOHANTY, A. K., M. MISRA a L. T. DRZAL. Surface modifications of natural fibers and performance of the resulting biocomposites: An overview.*Composite Interfaces* [online]. 2001, vol. 8, issue 5, s. 313-343 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1163/156855401753255422. Dostupné z:http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/156855401753255422

[14] SATYANARAYANA, Kestur G., Gregorio G.C. ARIZAGA a Fernando WYPYCH. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview: An overview. *Progress in Polymer Science* [online]. 2009, vol. 34, issue 9, s. 982-1021 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2008.12.002. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670008001214

[15] FOWLER, Paul A, J Mark HUGHES a Robert M ELIAS. Biocomposites: technology, environmental credentials and market forces. *Journal of the Science of Food and Agriculture* [online]. 2006, vol. 86, issue 12, s. 1781-1789 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/jsfa.2558. Dostupné z:http://doi.wiley.com/10.1002/jsfa.2558

[16] NETRAVALI, Anil N., Xiaosong HUANG a Kazuhiro MIZUTA. Advanced 'green' composites. *Advanced Composite Materials* [online]. 2007, vol. 16, issue 4, s. 269-282 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1163/156855107782325230. Dostupné z:http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/156855107782325230

[17] *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. Editor Amar K Mohanty, Manjusri Misra, Lawrence T Drzal. Boca Raton: Taylor, 2005, 875 s. ISBN 08-493-1741-X.

[18] HU, R. a J.-K. LIM. Fabrication and Mechanical Properties of Completely Biodegradable Hemp Fiber Reinforced Polylactic Acid Composites.*Journal of Composite Materials* [online]. 2007-07-01, vol. 41, issue 13, s. 1655-1669 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1177/0021998306069878. Dostupné z: http://jcm.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0021998306069878

[19] DITTENBER, David B. a Hota V.S. GANGARAO. Critical review of recent publications on use of natural composites in infrastructure. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2012, vol. 43, issue 8, s. 1419-1429 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2011.11.019. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X11003903

[20] DHAKAL, H, Z ZHANG a M RICHARDSON. Effect of water absorption on the mechanical properties of hemp fibre reinforced unsaturated polyester composites. *Composites Science and Technology* [online]. 2007, vol. 67, 7-8, s. 1674-1683 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compscitech.2006.06.019. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0266353806002363

[21] CHAPPLE, S. a R. ANANDJIWALA. Flammability of Natural Fiber-reinforced Composites and Strategies for Fire Retardancy: A Review. *Journal of Thermoplastic Composite Materials* [online]. 2010-11-01, vol. 23, issue 6, s. 871-893 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1177/0892705709356338. Dostupné z: http://jtc.sagepub.com/cgi/doi/10.1177/0892705709356338

[22] AHMAD, Furqan, Heung Soap CHOI a Myung Kyun PARK. A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2015, vol. 300, issue 1, s. 10-24 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/mame.201400089. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201400089

[23] KALIA, Susheel, B.S. KAITH a Inderjeet KAUR. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites-A review. *Polymer Engineering* [online]. 2009, vol. 49, issue 7, s. 1253-1272 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/pen.21328. Dostupné z:http://doi.wiley.com/10.1002/pen.21328

[24] JOHN, Maya Jacob a Rajesh D. ANANDJIWALA. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. *Polymer Composites* [online]. 2008, vol. 29, issue 2, s. 187-207 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/pc.20461. Dostupné z:http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20461

[25] 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, vol. 43, issue 7, s. 2883-2892 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.04.053. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836812002922

[26] CASTELLANO, M., A. GANDINI, P. FABBRI a M.N. BELGACEM. Modification of cellulose fibres with organosilanes: Under what conditions does coupling occur?. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, vol. 273, issue 2, s. 505-511 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.09.044. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002197970300941X

[27] XIE, Yanjun, Callum A.S. HILL, Zefang XIAO, Holger MILITZ a Carsten MAI. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2010, vol. 41, issue 7, s. 806-819 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X10000850

[28] MILLER, A.C a J.C BERG. Effect of silane coupling agent adsorbate structure on adhesion performance with a polymeric matrix. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2003, vol. 34, issue 4, s. 327-332 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/S1359-835X(03)00051-4. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X03000514

[29] ABDELMOULEH, Mekki, Sami BOUFI, Abdelhamid BEN SALAH, Mohamed Naceur BELGACEM a Alessandro GANDINI. Interaction of Silane Coupling Agents with Cellulose. *Langmuir* [online]. 2002, vol. 18, issue 8, s. 3203-3208 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1021/la011657g. Dostupné z:http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la011657g

[30] DONATH, Steffen, Holger MILITZ a Carsten MAI. Wood modification with alkoxysilanes. *Wood Science and Technology* [online]. 2004, vol. 38, issue 7, s. 555-566 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1007/s00226-004-0257-1. Dostupné z: http://link.springer.com/10.1007/s00226-004-0257-1

[31] ARBELAIZ, A., B. FERNÁNDEZ, J.A. RAMOS a I. MONDRAGON. Thermal and crystallization studies of short flax fibre reinforced polypropylene matrix composites: Effect of

treatments. *Thermochimica Acta* [online]. 2006, vol. 440, issue 2, s. 111-121 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.tca.2005.10.016. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603105005289

[32] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.

[33] BOYNARD, C. A., S. N. MONTEIRO a J. R. M. D'ALMEIDA. Aspects of alkali treatment of sponge gourd (Luffa cylindrica) fibers on the flexural properties of polyester matrix composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2003-03-21, vol. 87, issue 12, s. 1927-1932 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/app.11522. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/app.11522

[34] EL-TAYEB, N.S.M. A study on the potential of sugarcane fibers/polyester composite for tribological applications. *Wear* [online]. 2008, vol. 265, 1-2, s. 223-235 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.wear.2007.10.006. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164807006801

[35] THAKUR, Vijay Kumar a Manju Kumari THAKUR. Processing and characterization of natural cellulose fibers/thermoset polymer composites.*Carbohydrate Polymers* [online]. 2014, vol. 109, s. 102-117 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.03.039. Dostupné z:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0144861714002719

[36] SYDENSTRICKER, Thais H.D a Sandro MOCHNAZ. Pull-out and other evaluations in sisal-reinforced polyester biocomposites. *Polymer Testing*[online]. 2003, vol. 22, issue 4 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/S0142-9418(02)00116-2.

[37] MEHTA, Geeta, Lawrence T. DRZAL, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. Effect of fiber surface treatment on the properties of biocomposites from nonwoven industrial hemp fiber mats and unsaturated polyester resin. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006-02-05, vol. 99, issue 3, s. 1055-1068 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/app.22620. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/app.22620

[38] ANDERSONS, J., E. SPĀRNIŅŠ a R. JOFFE. Stiffness and strength of flax fiber/polymer matrix composites. *Polymer Composites* [online]. 2006, vol. 27, issue 2, s. 221-229 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/pc.20184. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/pc.20184

[39] JOFFE, Roberts, Jānis ANDERSONS a Lennart WALLSTRÖM. Strength and adhesion characteristics of elementary flax fibres with different surface treatments. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2003, vol. 34, issue 7, s. 603-612 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/S1359-835X(03)00099-X. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X0300099X

[40] DU, Yicheng, Ning YAN a Mark T. KORTSCHOT. An experimental study of creep behavior of lightweight natural fiber-reinforced polymer composite/honeycomb core sandwich panels. *Composite Structures* [online]. 2013, vol. 106, s. 160-166 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compstruct.2013.06.007. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0263822313002833

[41] KADDAMI, Hamid, Alain DUFRESNE, Bertine KHELIFI, Abdelkader BENDAHOU, Moha TAOURIRTE, Mustapha RAIHANE, Nathalie ISSARTEL, Henry SAUTEREAU, Jean-François GÉRARD a Noureddine SAMI. Short palm tree fibers – Thermoset matrices composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2006, vol. 37,

issue 9, s. 1413-1422 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.compositesa.2005.06.020. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359835X05003350

[42] ALAMRI, H. a I.M. LOW. Mechanical properties and water absorption behaviour of recycled cellulose fibre reinforced epoxy composites. *Polymer Testing* [online]. 2012, vol. 31, issue 5, s. 620-628 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2012.04.002. Dostupné z:http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941812000669

[43] JOSEPH, Seena a Sabu THOMAS. Electrical properties of banana fiber-reinforced phenol formaldehyde composites. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2008-07-05, vol. 109, issue 1, s. 256-263 [cit. 2015-04-25]. DOI: 10.1002/app.27452. Dostupné z:http://doi.wiley.com/10.1002/app.27452

[44] PANDEY, Jitendra K., S. H. AHN, Caroline S. LEE, Amar K. MOHANTY a Manjusri MISRA. Recent Advances in the Application of Natural Fiber Based Composites. *Macromolecular Materials and Engineering* [online]. 2010-11-12, vol. 295, issue 11, s. 975-989 [cit. 2015-04-26]. DOI: 10.1002/mame.201000095. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/mame.201000095

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ASTM	American society for testing and materials
DMA	Dynamická mechanická analýza
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
GS	Silan obsahující glycidylovou skupinu
ISO	International standards organization
MS	Silan obsahující metakrylovou skupinu
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TGA	Termogravimetrická analýza
UP	Nenasycená polyesterová pryskyřice
VE	Vinylester

σ_f	Pevnost v ohybu
E_f	Modul pružnosti v ohybu
σ_t	Pevnost v tahu
E_t	Modul pružnosti v tahu
ε	Tažnost
A	Rázová houževnatost