



Výzkum vlivů technologie přípravy a složek třífázových polymerních kompozitů plněných přírodními vlákny na zpracovatelnost a kinetiku fázových přechodů prvního řádu

Disertační práce

Studijní program: P2303 – Strojírenská technologie
Studijní obor: 2303V002 – Strojírenská technologie

Autor práce: **Ing. Martin Seidl**
Vedoucí práce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld





Research of technological process impact and effect of individual components presence in three-phase polymeric composites filled with natural fibers on processability and kinetics of first order phase transitions

Dissertation

Study programme: P2303 – Engineering Technology
Study branch: 2303V002 – Engineering Technology

Author: **Ing. Martin Seidl**
Supervisor: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Disertační práce

ve studijním oboru
2303V002 Strojírenská technologie

se zaměřením na
Zpracování plastů

na

Katedře strojírenské technologie
Oddělení tváření kovů a plastů

**Výzkum vlivů technologie přípravy a složek třífázových
polymerních kompozitů plněných přírodními vlákny na
zpracovatelnost a kinetiku fázových přechodů prvního
řádu**

Dissertation thesis

**Research of technological process impact and effect of
individual components presence in three-phase
polymeric composites filled with natural fibers on
processability and kinetics of first order phase
transitions**

Autor: Ing. Martin Seidl

Vedoucí katedry: Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.

Školitel: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 225

Počet obrázků: 101

Počet tabulek: 10

Počet příloh: 2

Anotace

Téma práce: **Výzkum vlivů technologie přípravy a složek třífázových polymerních kompozitů plněných přírodními vlákny na zpracovatelnost a kinetiku fázových přechodů prvního řádu**

Předložená disertační práce se zabývá posouzením vlivů přítomnosti jednotlivých fází třífázových polymerních kompozitů plněných vybranými přírodními vlákny na proces jejich přípravy a výslednou zpracovatelnost kompozitních systémů technologií injekčního vstřikování, s čímž jsou spojené procesy tání a tuhnutí, které se řadí mezi přechody prvního řádu. Kritickou fází, která je určující pro výběr dalších složek třífázových polymerních materiálů, jsou přírodní vlákna, která jsou velmi citlivá na zvýšené teploty působící během procesu kompaundace a následného injekčního vstřikování. Za účelem sledování dopadů jejich implementace do vícefázových polymerních systémů na výslednou zpracovatelnost kompozitů byla charakteristika přírodních vláken vymezena především prostřednictvím jejich průměru, povrchového profilu a délkové distribuce.

Interakce všech přítomných složek má přímý dopad na tekutost taveniny polymerního systému, vzniklou nadmolekulární strukturu (především u systémů založených na semikrystalických maticích) a výsledné mechanické vlastnosti při různorodém tepelném zatěžování, které jsou rozhodující při hodnocení aplikovatelnosti daných kompozitů. Tyto parametry byly sledovány a hodnoceny s využitím analýz DSC, HDT a indexu toku taveniny.

Klíčová slova: polymerní kompozity, přírodní vlákna, fázové přechody, analýza DSC, analýza HDT, analýza ITT

Annotation

Subject of thesis: **Research of technological process impact and effect of individual components presence in three-phase polymeric composites filled with natural fibers on processability and kinetics of first order phase transitions**

Submitted dissertation thesis deals with the effect assessments of the individual phases presence in the three-phase polymeric composites filled with selected natural fibers on the preparation process and processability of resulting composite systems using injection moulding technology, where processes of melting and solidification are invoked. These processes present the phase transitions of the first order. The critical component which is decisive for the choice of other elements of the three-phase polymeric materials are natural fibers, which are very sensitive to elevated temperatures applied during the compounding and subsequent injection moulding. In order to monitor the impact of their implementation into multiphase polymer systems on the final processability of the resulting composites the characteristic of natural fibers was defined primarily through their diameter, surface profile and length distribution.

The interaction of all the components has a direct impact on the viscosity of molten polymeric system, resulting morphology structure (especially for systems based on semi-crystalline matrices) and the resulting mechanical properties under various heat load conditions that are critical for evaluating the applicability of the composites. These parameters were monitored and evaluated using the DSC analysis, HDT analysis and melt flow index analysis.

Keywords: Polymeric composites, natural fibres, phase transitions, DSC analysis, HDT analysis, MFI analysis

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména, § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/200 Coll. Applies to my dissertation in full, in particular Section 60, School work.

I am fully aware that the Technical University of Liberec is not interfering in my copyright by using my dissertation for the internal purposes of TUL.

If I use my dissertation or grant a license for its use, I am aware of the fact that I must inform TUL of this fact; in this case TUL has the right to seek that I pay the expenses invested in the creation of my dissertation on the full amount.

I compiled the dissertation on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultations with the adviser and the consultant.

At the same time I honestly declare that the printed version of the Ph.D. thesis corresponds with the electronic version inserted into the IS STAG system.

Datum / Date:

Podpis / Signature:

Poděkování

V první řadě bych tímto chtěl poděkovat vedoucímu disertační práce prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi za cenné rady a drahocenný čas strávený konzultacemi řešené problematiky. Dále sým kolegům z Katedry strojírenské technologie, kteří mi pomohli při realizaci a vyhodnocování jednotlivých kroků předložené disertační práce a to především Ing. Luboš Běhálek, Ph.D., Ing. Jiří Bobek Ph.D. a Ing. Jiří Habr.

Poděkování patří rovněž celé mé rodině, která mne během studia podporovala.

Disertační práce vznikla za finanční podpory projektu studentské grantové soutěže /SGS 21005/ ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

OBSAH

1	Úvod.....	13
1.1	Cíle disertační práce	16
2	Teoretická analýza přípravy kompozitních materiálů.....	18
2.1	Polymery	18
2.1.1	Vazebné síly v polymerech	18
2.1.2	Tranzitní teploty	19
2.1.3	Nadmolekulární struktura	20
2.1.3.1	Amorfní termoplasty	20
2.1.3.2	Semikrystalické termoplasty	21
2.1.3.3	Morfologie reálných výrobků.....	23
2.2	Přírodní vlákna	24
2.2.1	Živočišná vlákna	26
2.2.2	Rostlinná vlákna.....	27
2.2.2.1	Chemické složení rostlinných vláken.....	28
2.2.2.2	Vlastnosti rostlinných vláken.....	30
2.2.2.3	Extrakce rostlinných vláken	33
2.2.3	Modifikace interakcí mezi maticí a plnivem.....	34
2.2.3.1	Účel modifikace	34
2.2.3.2	Typy modifikací.....	36
2.2.3.2.1	Fyzikální metody	36
2.2.3.2.2	Chemické metody	36
2.3	Kompozitní materiály	40
2.3.1	Rozdělení kompozitních materiálů	41
2.3.2	Polymerní kompozity.....	43
2.3.2.1	Polymerní matrice.....	44
2.3.2.2	Plnivo.....	45
2.3.2.2.1	Mechanické vlivy plniva.....	47
2.3.2.2.2	Fyzikální vlivy plniva.....	48
2.3.2.2.3	Rozměry částic plniva	49
2.3.2.2.4	Vliv tvaru plniva a distribuce.....	49
2.3.2.2.5	Vliv měrné hmotnosti plniva	49
2.3.2.2.6	Vliv objemového podílu plniva	50
2.3.2.2.7	Vliv plniva na viskozitu polymerní matrice	51
2.3.2.2.8	Vliv přítomnosti plniva na průběh zprac. kompozitu ...	55
2.3.2.3	Morfologie kompozitního materiálu	57
2.3.3	Mezifázové rozhraní.....	59
2.3.3.1	Mezifázové rozhraní u kompozitů s polymerní maticí.....	59



2.3.3.2	Typy mezifázového rozhraní.....	60
2.3.3.3	Jevy na mezifázovém rozhraní	60
2.3.3.4	Navlhavost na mezifázovém rozhraní.....	61
2.3.3.5	Faktory ovlivňující mezifázové rozhraní.....	62
2.3.4	Predikce vlastností kompozitních materiálů s polymerní matricí .	63
2.4	Technologie přípravy plněných polymerních kompozitů	64
2.4.1.1	Kompaundační zařízení.....	64
2.4.1.1.1	Výběrová kritéria	65
2.4.1.1.2	Typy kompaundérů	65
2.5	Vstupní materiály pro tvorbu kompozitů	70
2.5.1	Zvolená polymerní matrice	70
2.5.2	Aplikované chemické kompatibilizátory	71
2.5.2.1	Fusabond.....	71
2.5.2.2	Smart.....	71
2.5.3	Analyzované typy vyztužujících plniv přírodního původu	72
2.5.3.1	Vlákna bavlny	72
2.5.3.2	Vlákna kokosu	72
2.5.3.3	Vlákna lnu.....	73
2.5.3.4	Vlákna konopí.....	74
2.5.3.5	Vlákna juty	76
2.5.3.6	Celulózová vlákna	77
2.5.3.6.1	Strukturní modifikace	77
2.5.3.6.2	Deriváty celulózy	78
2.5.3.7	Vlna	79
2.6	Rozbor vybraných metod hodnotících strukturu, zpracovatelnost a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitních materiálů.....	80
2.6.1	Reologie polymerních materiálů.....	80
2.6.1.1	Hodnocení viskozity taveniny polymeru.....	82
2.6.1.2	Stanovení indexu toku taveniny	84
2.6.1.2.1	Rotační viskozimetry	85
2.6.1.2.2	Kapilární viskozimetry	86
2.6.2	Termické analýzy	88
2.6.3	Termogravimetrická analýza	89
2.6.4	Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)	90
2.6.4.1	Faktory ovlivňující měření.....	94
2.6.4.2	DSC polymerních kompozitů	95
2.6.5	Teplota průhybu při zatížení.....	96
2.6.5.1	HDT polymerních kompozitů	97

2.6.6	Analýza distribuce velikosti částic (PSA).....	100
2.6.6.1	Metody měření.....	102
2.6.6.2	Vyhodnocení výsledků rozměrové analýzy.....	104
2.6.7	LCA analýza.....	105
3	Příprava kompozitních materiálů a analýza jejich vlastností	109
3.1	Příprava přírodních vláken	109
3.2	Výchozí charakteristika plniva přírodního původu (PSA, SEM, TGA)	109
3.2.1	SEM, distribuce velikosti částic (PSA) a termogravimetrická analýza (TGA).....	110
3.2.1.1	Analýza výsledků SEM, PSA a TGA.....	111
3.2.1.2	Diskuse výsledků SEM, distribuce velikosti částic (PSA) a termogravimetrické analýzy (TG).....	122
3.3	Kompaundace kompozitních materiálů s přírodními vlákny a příprava zkušebních těles vláken	124
3.4	Hodnocení indexu toku taveniny kompozitů s přírodními vlákny	125
3.4.1	Analýza výsledků indexu toku taveniny.....	126
3.4.2	Diskuse získaných výsledků indexu toku taveniny	134
3.5	Zkouška teploty průhybu při zatížení kompozitů s přírodními vlákny.	138
3.5.1	Analýza výsledků zkoušky teploty průhybu při zatížení	139
3.5.2	Diskuse výsledků zkoušky teploty průhybu při zatížení	146
3.6	Diferenční snímací kalorimetrie kompozitů s přírodními vlákny	150
3.6.1	Analýza výsledků diferenční snímací kalorimetrie	151
3.6.2	Diskuse výsledků diferenční snímací kalorimetrie	192
4	Shrnutí výsledků disertační práce	198
4.1	Shrnutí výsledků SEM, distribuce velikosti částic (PSA) a termogravimetrické analýzy (TG).....	198
4.2	Shrnutí výsledků indexu toku taveniny	199
4.3	Shrnutí výsledků zkoušky teploty průhybu při zatížení	201
4.4	Shrnutí výsledků diferenční snímací kalorimetrie.....	202
5	Přínosy disertační práce	203
6	Doporučení pro další výzkum.....	205
7	Závěr.....	206
8	Seznam použité literatury	209
9	Přehled publikací k dané problematice	218
10	Seznam příloh.....	223

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

ABS	Acrylonitrile-butadiene-styrene
CMC	Kompozity s keramickou maticí
CO	Karboxylová skupiny
CO ₂	Oxid uhličitý
D	Průměr vlákna
DLS	Dynamický rozptyl světla
DMA	Dynamicko-mechanická analýza
DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
DTG	Derivační termogravimetrie
EP	Epoxidová pryskyřice
G	Volná entalpie
GF	Skelná vlákna
GMC	Kompozity se sleněnou maticí
H	Entalpie
ΔH^0_m	Entalpie polymeru se 100 % krystaliniku
ΔH_m	Zjištěná entalpie polymeru
HDT	Teplota průhybu při zatížení
ΔH	Změna entalpie
Hm. %	Hmotnostní procenta
L, l	Délka vlákna
l _c	Kritická délka vlákna
LCA	Analýza životního cyklu výrobku
MAH-PP	Maleic-anhydride polypropylén
MA-g-PP	Maleic-anhydride polypropylén
MAPP	Maleic-anhydride polypropylén
MFI, ITT	Index toku taveniny
MMC	Kompozity s kovovou maticí
MPF	Zlomek maximálního stěsnání plniva
NH	Amidová skupiny
OH	Hydroxilová skupina
PA 6,6	Polyamid
PBT	Polybutylen tereftalát



PC	Polykarbonát
PE	Polyetylén
PEEK	Polyetheretherketon
PES	Polyethersulfon
PMC	Kompozity s polymerní matricí
POM	Polyoxymetylén
PPO	Polyfenylenoxid
PS	Polystyrén
PSA	Analýza distribuce velikosti částic
PTP	Triglycerid polykarbonát
PVC	Polyvinilchlorid
S	Entropie
SEM	Rastrovací elektronová mikroskopie
σ	Tahové napětí
σ_{UV}	Pevnost vlákna v tahu
τ	Smykové napětí
T	Absolutní teplota
T_c	Doba průběhu procesu krystalizace
T_c	Teplota krystalizace
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie
T_{efc}	Teplota konce krystalizace
T_{efm}	Teplota konce tání
T_{eic}	Teplota iniciace krystalizace
T_{eim}	Teplota iniciace tání
T_f	Teplota ukončení
T_f	Teplota viskózního toku
TG, TGA	Termogravimetrická analýza
T_g	Teplota skelného přechodu
T_i	Teplota iniciace
T_m	Teplota tání krystalitů
t_m	Doba průběhu procesu tání
TMA	Termicko-mechanická analýza
T_{pm}	Teplota maxima píku tání
T_{pc}	Teplota maxima píku krystalizace



θ_m	Šířka teplotního intervalu procesu tání
θ_c	Šířka teplotního intervalu procesu krystalizace
UP	Nenasycené polyestery
w_t	Hmotnostní podíl vyztužujícího plniva v polymerní matrici
X_c	Stupeň krystalinity



1 ÚVOD

Nejvýznamnějšími představiteli polymerních kompozitů jsou makromolekulární látky vyztužené vláknitými plnivými, které vzhledem k výborným mechanickým vlastnostem a nízké hmotnosti nalézají stále větší uplatnění, a to nejen v automobilovém průmyslu. Široká základna použitelných polymerních maticí a plniv poskytuje v současnosti možnost tvořit materiály „na míru“, tedy kompozity s velmi úzce specifikovanými vlastnostmi pro konkrétní aplikace. Většina vláken určená k vyztužení kompozitních materiálů, která byla vyvíjena a široce aplikována koncem 20. století, byla extrahována z ropy. Syntetické polymery jsou rovněž deriváty ropy a použití těchto produktů má dvě hlavní nevýhody. První je skutečnost, že nepatří mezi obnovitelné zdroje. Některé prameny uvádějí, že při současné spotřebě zdroje ropy dojdou za 50 až 60 let. Druhou nevýhodou je jejich velmi špatná rozložitelnost ve volné přírodě, což zhoršuje jejich odbouratelnost z ekologického a environmentálního hlediska, a proto je na začátku 21. století kladen důraz na vývoj a maximální využití tzv. zelených materiálů. Stále více výrobců, zpracovatelů a především koncových zákazníků se zajímá o celkový ekologický dopad a to jak výroby, tak i likvidace plastových produktů a s velkým přispěním vědeckého pokroku, který zdokonalením mezifázového rozhraní umožnil rozšíření aplikovatelnosti přírodních vláken, mohou vznikat nová odvětví biomateriálů. Hlavním cílem je maximální využití velmi rychle se obnovujících přírodních zdrojů a to

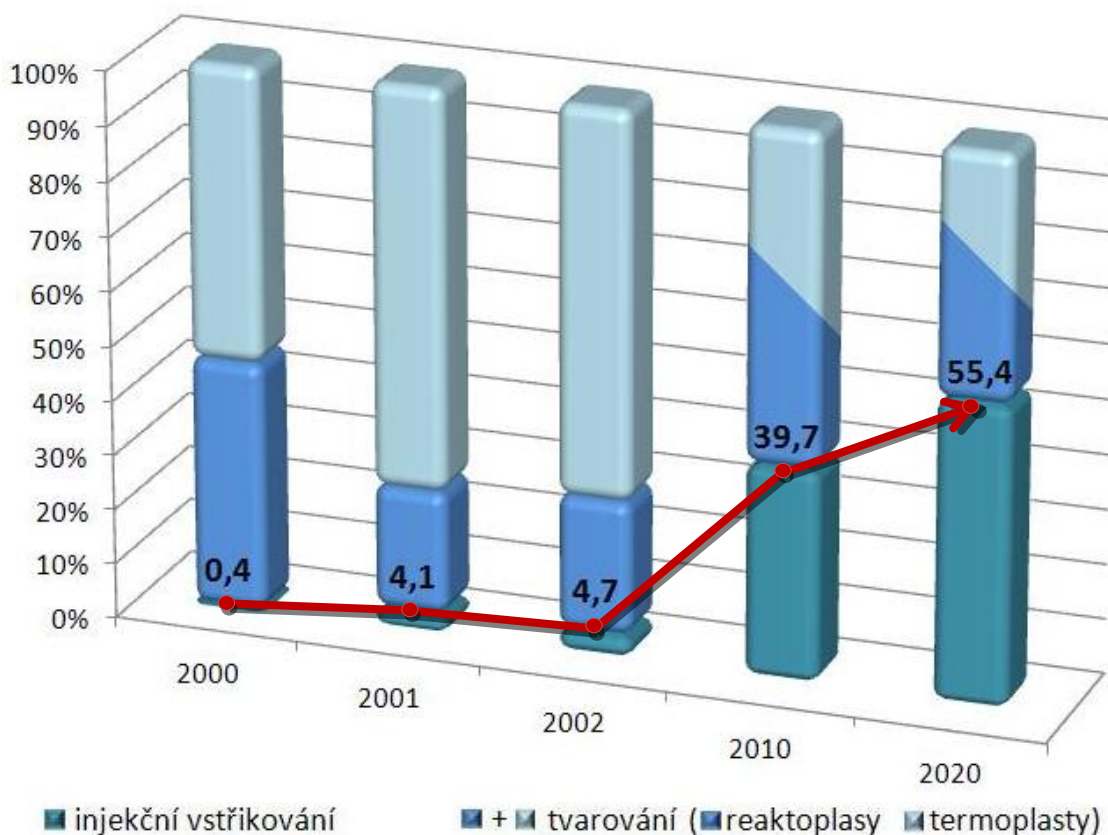
Tabulka č. 1: Odhadovaná produkce kompozitních materiálů s přírodními plnivými v EU (v tunách) [1]

		2010	2020
tvarování	kompozity plněné lnem, konopím, jutou, kokosem, sisálem apod.	40 000	120 000
	kompozity plněné bavlnou	100 000	100 000
	kompozity plněné dřevem	50 000	150 000
inj. vstříkovaní	kompozity plněné lnem, konopím, jutou, kokosem, sisálem apod.	5 000	100 000
	kompozity plněné dřevem	120 000	360 000
Biokompozity celkem		315 000	830 000
Kompozity celkem (se skelnými, karbonovými i přírodními vlákny)		2 400 000	3 000 000
Obsažené množství biomasy		cca. 13%	cca. 28%

především vedlejších produktů zemědělské výroby, čímž je rovněž podporován globální agrikulturní rozvoj. [1, 2, 3]

V roce 2010 bylo v Evropě zpracováno přes 315 000 tun kompozitů plněných přírodními vlákny a do roku 2020 se předpokládá zdvojnásobení tohoto množství (viz tabulka 1). Kompozity vyztužené dřevem aplikované ve vozech, v konstrukčních aplikacích a ve spotřebním průmyslu tvoří přibližně 60 % této produkce a mezi biomateriály jsou nejrychleji rostoucím odvětvím. Celosvětová roční produkce bioplastů (plně nebo částečně biodegradabilních) je mezi 700 000 a 800 000 tunami a stále roste. [1]

Roční produkce plastů včetně kompozitů je v celosvětovém měřítku přibližně 130 milionů tun a očekávaný nárůst bude činit každoročně přibližně 5 %. Termoplastické materiály tvoří přibližně 80 % produkce, ale pouze 1-2 % těchto materiálů prochází procesem recyklace. Vzhledem k velké pružnosti rostlinných a živočišných vláken jsou biokompozity s termoplastickou maticí mnohem vhodnější pro proces recyklace než křehká skelná vlákna. S přibývajícím cykly však dochází ke zhoršení vlastností, což je zapříčiněno kromě klesající odolnosti vláken i možnou



Obrázek č. 1: Odhad zastoupení technologií určených pro zpracování polymerních kompozitů s přírodními vlákny [1, 4]

oxidační degradací matrice. Zbývající plastový odpad je buďto spalován a slouží tak jako zdroj tepelné energie nebo je uložen na skládkách. Spalování syntetických materiálů s sebou však nese i velkou ekologickou zátěž spojenou především s emisí skleníkových a toxických plynů. [2, 3]

Nejrozšířenější technologií pro zpracování kompozitních materiálů s přírodními vyztužujícími vlákny bylo tvarování extrudovaných profilů. V posledních letech se jí však ve výrobním objemu stále více vyrovnává technologie injekčního vstřikování (viz obr. 1), která se řadí mezi bezodpadové technologie a umožňuje výrobu tvarově mnohem komplikovanějších a rozměrově přesnějších dílů. Výsledný výběr matrice a plniva závisí především na výsledné aplikaci výrobku a požadovaných užitných vlastnostech. Při zaměření na automobilový průmysl to jsou kompozitní materiály s krátkými vlákny určené, vzhledem ke své hydrofilní povaze, pro interiérové aplikace (dveřní výplně, loketní opěrky, střední konzole, přihrádky, palubní a přístrojové desky atd.) tedy mechanicky minimálně exponované díly. [5]

Obecně se přírodní vlákna přidávají do plastů především pro zlepšení mechanických vlastností při snížení nebo zachování nízké hustoty materiálu a pro zvýšení tvarové a rozměrové stability výrobků a to i za zvýšených teplot. Rozmanitost vlastností těchto vláken i výsledných kompozitních systémů vychází z velmi široké základny jejich původu a možností jejich modifikací. Přírodní vlákna mají dutý charakter, takže pokud neabsorbují vodu, tak mají i dobré izolační vlastnosti. Vlákna rostlinného a živočišného původu mají dále neabrazivní charakter a jsou tak velmi šetrná ke zpracovatelskému a mlecímu či drtícímu zařízení. Další významnou předností těchto vláken je velmi nízká cena, a to především ve srovnání s produkty petrochemického průmyslu. Ropa se stává vlivem omezených zdrojů strategickou surovinou a její cena neustále tendenčně kolísá. Přírodní vlákna naopak vynikají svou dostupností a nízkými náklady a spotřebě energie potřebné pro jejich extrakci, s čímž je spojeno i snížení sekundárních emisí CO₂ unikající právě při jejich přípravě a zpracování. [2, 6]

1.1 Cíle disertační práce

Předkládaná disertační práce je zaměřena především na stanovení optimálního procesního pole kompozitů vyztužených přírodními plnivými rostlinného a živočišného původu pro technologii injekčního vstřikování. Rozsah aplikovatelných technologických parametrů je výrazně omezen přítomností tepelně citlivých přírodních vláken, což je limitní výběrové kritérium pro zvolení vhodné polymerní matrice. Následně bude hodnocen vliv přítomnosti vyztužující fáze a modifikace mezifázového rozhraní prostřednictvím vybraných kompatibilizačních činidel na fyzikálně-mechanické vlastnosti a na kinetiku fázových procesů tání a krystalizace polymerní matrice, což má přímou spojitost s kvalitou vstřikovaného dílu a aplikovatelností kompozitních systémů. Disertační práce je rozčleněna do následujících dílčích etap:

1. Rešerše stávajícího stavu využitelnosti polymerních kompozitních materiálů plněných přírodními vlákny a nejrozšířenějších způsobů jejich zpracování;
2. Popis a charakteristika vybraného vyztužujícího plniva přírodního původu z hlediska geometrie, povrchového profilu, délkové distribuce a teplotní odolnosti především ve vztahu k technologiím kompaundace a injekčního vstřikování;
3. Vymezení kritických teplot, a to jak z hlediska sušení přírodních vláken, tak limitujících rozsah použitelných polymerních maticí ohledem na zpracovatelnost kompozitu technologií injekčního vstřikování;
4. Volba polymerní matrice a následné technologie kompaundace a přípravy granulátu třífázových kompozitních systémů ve vztahu k technologii injekčního vstřikování;
5. Výzkum a hodnocení vlivu zvolených typů kompatibilizačních činidel na zpracovatelnost, průběh fázových přechodů 1. řádu a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitních materiálů;
6. Výzkum a hodnocení vlivu typu přírodních vláken na zpracovatelnost, průběh fázových přechodů 1. řádu a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitních materiálů;



7. Výzkum a hodnocení vlivu koncentrace zvolených typů přírodních vláken na zpracovatelnost, průběh fázových přechodů 1. řádu a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitních materiálů.

Výstupy disertační práce budou aplikovatelné jako obecně platné technologické principy umožňující zpracovatelnost polymerních kompozitů vyztužených přírodními vlákny a to především technologií injekčního vstřikování. U technologií jako je vytlačování či vyfukování nejsou na zpracovávané materiály kladeny již tak vysoké nároky, a proto materiály a limitní technologické parametry vhodné pro injekční vstřikování mohou být aplikovány i u těchto technologií. Dále získaná data a závěry umožní predikovatelnost zpracovatelnosti daného kompozitního systému již na základě znalosti geometrické charakteristiky přírodního plniva a specifikace zamýšlené polymerní matrice, případně charakteristiky kompatibilizačních činidel.

2 TEORETICKÁ ANALÝZA PŘÍPRAVY KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

2.1 Polymery

Polymery jsou označovány jako organické makromolekulární látky s molekulovou hmotností vyšší než 10^4 . Je možné je rozlišovat dle mnoha kritérií a jedním ze základních dělení je např. dle původu na přírodní a syntetické, nebo dle chování za zvýšených teplot na termoplasty a reaktoplasty atd. [7]

Chemické, fyzikální a mechanické vlastnosti makromolekulárních látek vycházejí především z jejich chemického složení a jejich struktury (molekulové, nadmolekulové a makroskopické), což je určeno velikostí a tvarem makromolekul (rozdílný počet monomerních jednotek v makromolekule atd.) a každý polymerní materiál lze popsat pomocí distribuce velikostí makromolekul (jejich molekulových hmotností). V neposlední řadě jsou vlastnosti závislé i na okolních podmínkách. Mechanické a tepelné vlastnosti závisí také na molekulárních vazebných silách, a to jak na primárních, tak i na sekundárních. [8]

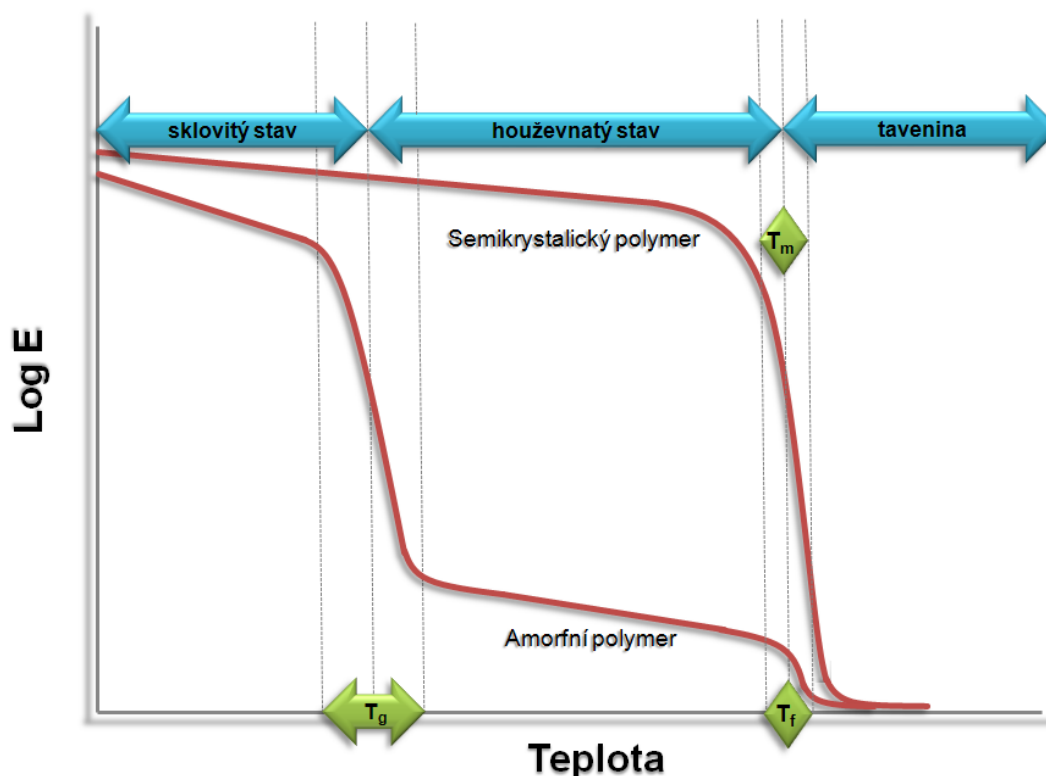
2.1.1 Vazebné síly v polymerech

Z chemického hlediska jsou polymery složeny především z uhlíku a vodíku, které jsou vázány spolu s dalšími prvky primárními a sekundárními vazbami do vyšších nadmolekulárních celků. Ve srovnání s anorganickými látkami je však u organických makromolekulárních systémů mnohem složitější působení sil zajišťujících soudržnost materiálu. Do základního dělení patří dva druhy vazeb, a to primární vazebné síly, které jsou u polymerů tvořeny hlavně silnou kovalentní (homopolární) vazbou, pro jejíž destrukci je potřeba velké množství energie. V menší míře se potom vyskytuje i iontová (heteropolární) vazba. Sekundární vazebné síly, které mají nižší obsah energie, jsou dispersní, dipólové, indukční a iontové dipolové síly, přičemž nejpočetnější zastoupení mají u polymerů vodíkové můstky a van der Waalovy síly. Vlivem rozdílné energie se primární a sekundární vazebné síly svou pevností řádově liší. Primární vazby jsou základem pro stavbu molekul (tzv. intramolekulární síly) a sekundární vazebné síly (tzv. intermolekulární síly) zajišťují vzájemnou soudržnost

makromolekul v tuhé fázi. Výrazný vliv na celkovou kohezi má i tvar makromolekuly, propletení řetězců makromolekul a vzájemné zaklesnutí bočních řetězců. To vše způsobuje posun tranzitních teplot a změnu velikosti celého intervalu těchto přechodových oblastí. Sekundární síly dále ovlivňují například interakci daného polymeru s jinými chemikáliemi, stupeň krystalinity, tepelné vlastnosti, jako je tepelná roztažnost, měrné teplo, tepelná vodivost atd. a tím komplexní mechanicko-fyzikální chování polymeru. [8, 9]

2.1.2 Tranzitní teploty

Z aplikačního hlediska je nejvýznamnějším fyzikálním aspektem, který ovlivňuje výsledné chování polymerů, teplota, což plasty znevýhodňuje ve srovnání s ocelí. Prostřednictvím termické analýzy (viz kapitola 2.6.2) byly detekovány tři teplotní oblasti, pokud nezapočítáváme teplotu degradace polymeru, které způsobují výraznou změnu chování makromolekulárních látek. Fyzikálně-chemické interakce mezi molekulami způsobují, že změny na tranzitních teplotách neprobíhají při jedné teplotě, ale v jejich určitém intervalu. [8, 9]



Obrázek č. 2: Tranzitní teploty pro amorfnní a semikrystalické polymery [7]

S rostoucí teplotou polymery postupně procházejí několika stádii a to od velmi pevné, tvrdé a křehké hmoty až po vysoce viskózní kapalinu (viz obr. 2). Existují dvě teplotní hranice, na kterých se vlastnosti polymerů mění skokově, a tyto jsou označovány jako tranzitní nebo přechodové teploty. První z nich je teplota skelného přechodu T_g a druhou je teplota tání krystalitů T_m nebo teplota viskózního toku T_f , dle nadmolekulární struktury (viz kapitola 2.1.3). Toto rozdělení teplotních oblastí je charakteristické pro zahřívání polymerů. Při jejich ochlazování je u semikrystalických látek patrná ještě oblast krystalizace charakterizovaná teplotou krystalizace T_c , která je adekvátní T_m při ohřevu, je však nižší než teplota tání krystalitů. [7, 8, 10]

V odborné literatuře jsou všechny přechodové teploty označovány jako body zvratu nebo fázové přechody. Teploty, při kterých dochází k exotermickým nebo endotermickým dějům (T_m a T_c), jsou souhrnně nazývány jako body zvratu / fázové přechody prvního řádu a teplota skelného přechodu je potom bodem zvratu druhého řádu.

Obecně jsou termoplasty pod T_g ve stavu podchlazené kapaliny a je v nich vázáno poměrně hodně volné entalpie, proto při zahřívání dochází především u semikrystalických látek k přesunům makromolekul do energeticky výhodnějších stavů, s čímž je spojen jejich fyzický pohyb a to v závislosti na teplotě od postupně rostoucího pohybu atomů kolem jejich rovnovážných poloh, přes přeskupení segmentů makromolekul (mikropohyby), až po pohyb makromolekul vůči sobě navzájem (makropohyb) nad teplotami T_m a T_f . [8, 11, 12]

2.1.3 Nadmolekulární struktura

Předkládaná disertační práce je zaměřena na kompozitní materiály se syntetickou termoplastickou maticí, a proto další popis bude věnován především této skupině polymerů. Termoplasty představují přibližně 85 % celosvětové produkce plastů a podle nadmolekulární struktury se dále dělí na semikrystalické a amorfní. [10]

2.1.3.1 Amorfní termoplasty

Termoplasty bez jakéhokoliv vnitřního uspořádání makromolekul jsou označovány jako amorfní. Základním morfologickým útvarem je globula, což je zjednodušeně makromolekula stočená do klubíčka. Pro vlastnosti

amorfních termoplastů je mimo chemického složení a uspořádání zásadní teplota skelného přechodu T_g (viz obr 2). Hluboko pod T_g je znemožněn veškerý pohyb makromolekul, a to jak vůči sobě navzájem, tak jejich jednotlivých elementů a termoplasty se nacházejí v tzv. sklovitém stavu. V okolí T_g se již projevuje mikropohyb jednotlivých elementů makromolekul a nad T_g se rozsah tohoto mikropohybu neustále zvětšuje. Druhou tranzitní teplotou amorfních termoplastů je teplota viskózního toku T_f . Mezi T_g a T_f je polymer v tzv. kaučukovitém stavu. V okolí T_f potom mikropohyb elementů makromolekul přechází v posun makromolekul vůči sobě navzájem a hmota se mění ve vysoce viskózní kapalinu, aniž by docházelo k jakýmkoliv strukturním změnám vlivem nulové uspořádanosti. Při dalším zvyšování teploty se dostáváme do oblasti zpracovatelnosti polymerů technologiemi injekčního vstřikování a extruzí. [10, 13] Obecně je možné říci, že při pokojové teplotě (23°C , což je pod T_g) jsou amorfní termoplasty pevné, tvrdé, málo houževnaté a čiré, pokud jejich zbarvení není korigováno aditivy. Typickými představiteli jsou ABS, PVC, PS atd. [7]

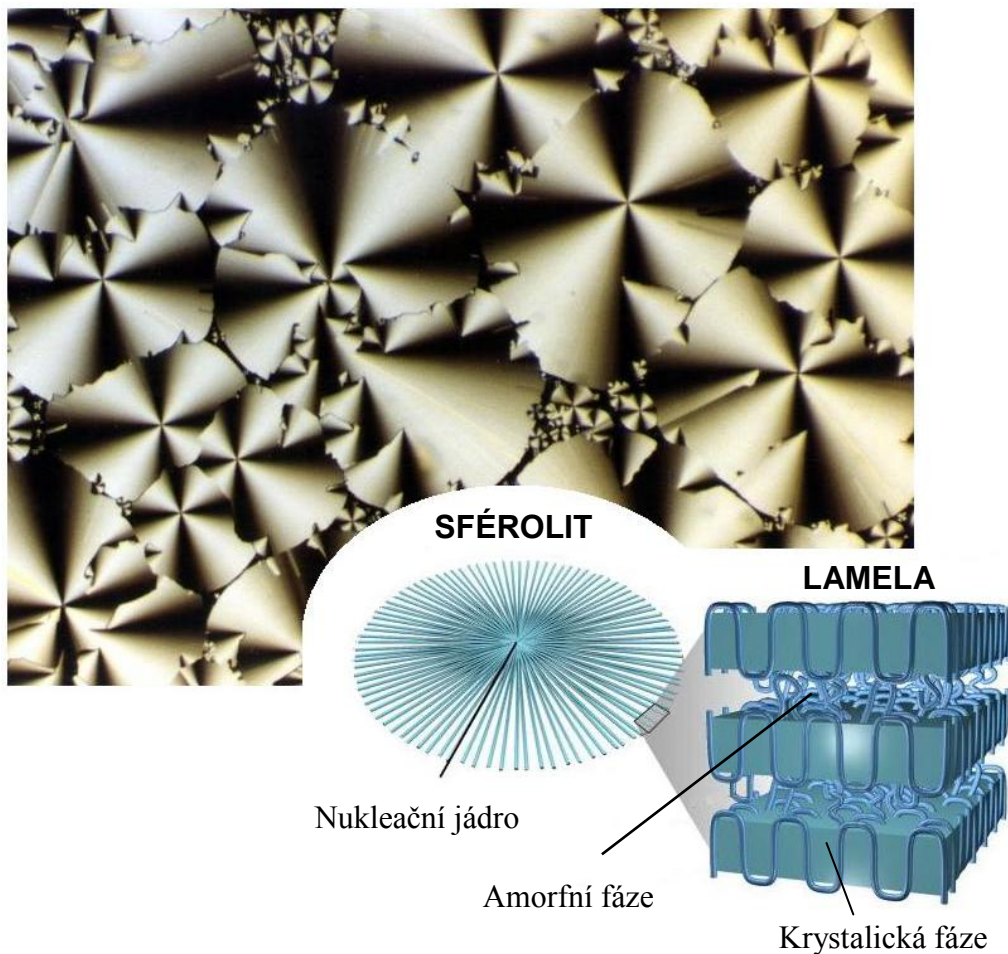
2.1.3.2 Semikrystalické termoplasty

Semikrystalické termoplasty jsou tvořeny jak amorfní, tak krystalickou fází. Od amorfních se semikrystalické polymery liší určitým uspořádáním makromolekul a pravidelnou strukturou. Jako nejpřesnější morfologické uspořádání byl vytvořen model, ze kterého vyplývá, že jedna makromolekula prochází jak amorfní, tak semikrystalickou fází a může být součástí i více krystalitů. [9]

Základním morfologickým útvarem vznikajícím za běžných zpracovatelských podmínek je sférolit (viz obr. 3). Za těchto podmínek však není nikdy dosaženo 100 % uspořádanosti makromolekul. Aby bylo možné porovnávat vlastnosti a chování polymerů v závislosti na poměru objemu uspořádané části struktury a amorfní fáze, byl zaveden pojem stupeň krystalinity, který vypovídá o poměru obou fází v semikrystalickém polymeru. Čím vyššího stupně krystalinity může určitý polymer dosáhnout, tím lepší mechanické a fyzikální vlastnosti následně vykazuje a tím menší je význam teploty skelného přechodu, která ovlivňuje pouze amorfní fázi. Způsoby

měření krystalinity jsou například rentgenová difrakce, hustota, jaderná resonance a metody termické analýzy. [14]

Uspořádaná (krystalická) struktura vzniká při pozvolném ochlazování vysoce viskózní taveniny a zásadním faktorem je rychlost odvádění tepla. Proces probíhá ve dvou fázích. Nejdříve dochází k nukleaci (vznik zárodků), která je nejintenzivnější v okolí určité teploty charakteristické pro každý semikrystalický termoplast. Druhou fází je růst vzniklých nuklidů, který probíhá opět v určitém intervalu teplot pod teplotou nukleace. Technologické podmínky zpracování semikrystalického termoplastu tedy výrazně ovlivňují jeho výslednou nadmolekulární strukturu a vlastnosti, které vycházejí ze strukturálních parametrů semikrystalických termoplastů, jsou řízeny rychlostí chlazení ze zpracovatelských teplot na teplotu okolí. Pro maximalizaci stupně krystalinity je nutné přesné řízení procesu chlazení, což je ale velmi často opomíjeno a upřednostněna je ekonomičnost výroby. Čím rychleji bude



Obrázek č.3: Sférolitická nadmolekulární struktura [15, 16]

materiál ochlazován (čím rychleji projde teplotní oblastí vzniku a růstu krystalitů), tím nižšího stupně krystalinity daná struktura ve výsledku dosáhne. Rychlost ochlazování může být i tak vysoká, že vzniknou pouze zárodky, u nichž již nedojde k dalšímu růstu a výsledná struktura se bude jevit jako amorfni. Tato „potlačená“ krystalinita se však projeví dodatečnými změnami zvanými sekundární krystalizace, ke kterým dochází v okolí a nad teplotou skelného přechodu. Tento jev způsobuje tvarové a rozměrové změny, které za běžných teplot probíhají velmi pomalu. Pod teplotou T_g je již pohyb segmentů makromolekul (vznik nových konformací) minimalizován. Se zvýšením okolní teploty dochází k nárůstu rychlosti těchto procesů. [10, 12]

Za pokojové teploty (23°C , což je nad T_g) jsou semikrystalické termoplasty houževnaté a mléčně zakalené. Transparentnost je ovlivněna lomem světla, ke kterému dochází na hranicích mezi sférolity. Druhou přechodovou teplotou je teplota tání krystalitů T_m (viz obr 2). Nad T_m je polymer opět ve stavu vysoce viskózní tekutiny, ale na rozdíl od T_f zde dochází ke strukturním změnám zapříčiněným rozpadem sférolitů na shluk makromolekul bez jakéhokoliv uspořádání. Typickými představiteli semikrystalických termoplastů jsou polyolefiny PE a PP, dále pak PA nebo POM. [7]

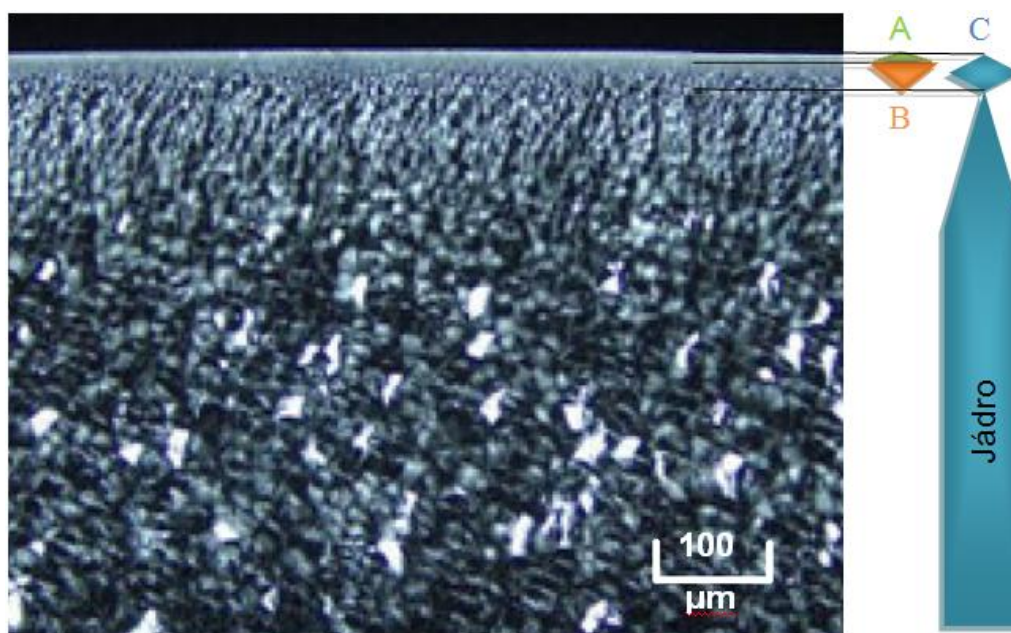
2.1.3.3 Morfologie reálných výrobků

Jak bylo již dříve zmíněno, rozhodujícím faktorem pro tvorbu uspořádané nadmolekulární struktury u semikrystalických materiálů je teplotní gradient, což je rychlost, jakou je teplo z polymerního výrobku odváděno. Vzhledem k odlišným tepelným poměrům v různých úrovních tloušťky výrobku se tento gradient mění, což zapříčiňuje vznik hladin s různým nadmolekulárním uspořádáním, které je zachyceno na příčném řezu dílu na obr. 4. Tento jev známý pod názvem skin-core efekt popisuje vznik dvou morfologicky zcela odlišných oblastí, které v průřezu tvoří povrchovou vrstvu a jádro. Strukturní nehomogenita nabývá na významu s rostoucí tloušťkou stěn výrobku a výsledné zastoupení obou složek ovlivňuje konečné vlastnosti výrobku. Povrchová vrstva (obr. 4, oblast A) vzniká v oblasti, která je v kontaktu s výrobním nástrojem, a proto zde dochází k velmi intenzivnímu odvodu tepla. Důsledkem je vznik velkého počtu krystalických zárodků

v povrchové vrstvě, které již nemají dostatek tepelné energie pro další růst sférolitů. Tato oblast se potom jeví a je i chybně označována jako amorfní.

Zcela opačný jev nastává v jádře, ve středu výrobku, kde pomalým odvodem tepla vzniká menší počet krystalických zárodků, ale ty již mají dostatek času pro následný růst sférolitických útvarů.

Na rozhraní obou oblastí se nachází přechodová vrstva (viz obr. 4, oblast B), která je výsledkem sdruženého působení různých teplotních gradientů a společně s vrstvou povrchovou tvoří celkovou povrchovou vrstvu (viz obr. 4 oblast C). [17, 18]

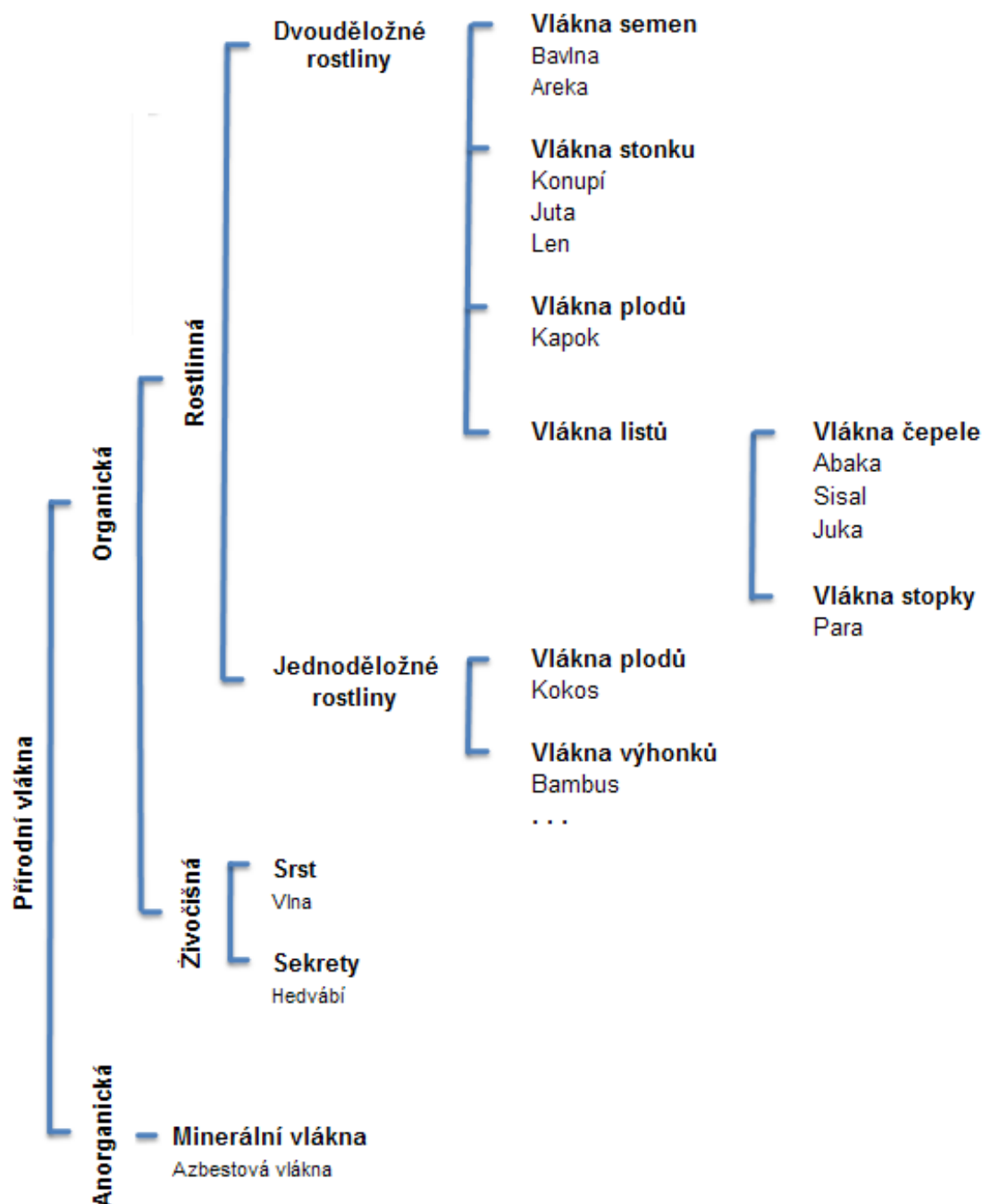


Obrázek č. 4: Mikrostruktura povrchových vrstev dílu z PP [18]

2.2 Přírodní vlákna

Obecně lze pod termínem přírodní vlákna nalézt organické i anorganické typy plniv. Hlavními třemi kategoriemi jsou plniva rostlinného, živočišného nebo minerálního původu, viz obr. 5. Výsledná implementace rostlinných a živočišných plniv je buď přímo ve formě vláken, nebo jsou do kompozitu začleněna např. jako rohože.

Rostlinná a živočišná vlákna patří mezi obnovitelné zdroje a jsou zcela biologicky odbouratelná. Jako vyztužující plnivo jsou určena především pro ekologicky šetrné kompozity, které tak splňují globální trendy směřující k udržitelnému rozvoji. Cílem výzkumu jejich potenciálu je snaha o rozšíření přírodních vláken i do jiných než pouze textilních průmyslových odvětví. Tyto materiály jsou středem pozornosti hlavně vzhledem k většímu ekologickému citění a snaze o dosažení maximální možné recyklovatelnosti a možnosti jejich likvidace způsobem šetrným k životnímu prostředí. Vedlejším přínosem



Obrázek č. 5: Příklad rozdělení přírodních vláken [19]

použití přírodních vláken je podpora zemědělských odvětví a obecné zvyšování životní úrovně. Začleněním do kompozitů je sledován i zájem snížení hmotnosti kompozitu materiálem s nízkou pořizovací hodnotou. [20, 21, 22]

Extrakce přírodních vláken není tak energeticky náročná jako je tomu u vláken syntetických. Jejich výsledné aplikace jsou na rozdíl od prozatím rozšířenějších vláken syntetických limitovány zejména svou hydroskopičností a na ní závislých změnách vlastností. Proto jedním z aspektů, který je nutné řešit ve spojení s přírodními vlákny, je jejich uskladnění, zajištění jejich dostatečného množství pro celoroční produkci kompozitů a zároveň jejich ochrana před škůdci, vlhkostí a dalšími vlivy, které by mohly mít negativní dopad na jejich kvalitu. [2, 10]

Živočišná a rostlinná vlákna však vykazují podobně jako ostatní polymerní materiály časově proměnlivé deformační chování. Hlavními nevýhodami jejich použití jsou především špatná smáčivost, málo kompaktní mezifázové rozhraní a vysoká absorpce vlhkosti, což výrazně snižuje užitnou hodnotu kompozitů. Tyto vlastnosti mohou být modifikovány povrchovými úpravami vláken nebo je kvalita mezifázového rozhraní polymerní matrice / přírodní vlákna řízena přidáváním chemických kompatibilizátorů. Další nevýhodou rostlinných a živočišných vláken je jejich fotochemická degradace při působení UV záření. Teplotní odolnost jednotlivých přírodních vláken se liší dle chemického složení. Aby se předešlo jejich teplotní degradaci, tak by technologické parametry zpracovatelského procesu by neměly přesáhnout teplotu 230 °C. Biologická odbouratelnost je zajištěna jejich štěpením na jednodušší prvky, které je vyvolané působením enzymů. [10, 23, 24]

2.2.1 Živočišná vlákna

Vlákna jsou získávána ze srsti živočichů, ze zvířecích sekretů (hedvábí), z ptačích per a mohou být rovněž extrahována ze zvířecích bílkovin (viskóza, lyocell). Dominantním proteinem ve zvířecích vláknech je keratin, který má velmi nízký stupeň krystalinity, což ve srovnání s rostlinnými vlákny způsobuje jejich horší mechanické vlastnosti. Dalšími složkami jsou tuky a sacharidy. [25]

Vlastnosti živočišných vláken jsou dány původem (druhem) daného zvířete, prostředím, kterému je uzpůsobeno, a dále jeho výživou a metabolickými procesy, kterými potrava prochází. Délka a vlastnosti vláken srsti jsou dány délkou aktivní růstové fáze (zvané anagen) z folikulu a obdobím, ve kterém je srst ze zvířete odebírána. Povrchový profil, pigmentace a průřezová charakteristika jsou dalšími důležitými parametry, které se mohou v rámci jednoho vlákna měnit. [26, 27]

Živočišná vlákna se obecně skládají z kutikuly, která tvoří ochrannou vrstvu na povrchu vlákna. Vnitřní struktura je nazývána kortex. Rozsah všech oblastí je opět různý pro různé druhy zvířat. Mezi buňkami kortexu a kutikulou je kontinuální mezibuněčná fáze, která tvoří membránu, a tak má hlavní vliv na pronikání vody do vlákna. Hydrofobní chování vláken je dáno mastnými kyselinami, které jsou vázány na povrchu vlákna. Chemická či mechanická modifikace povrchové vrstvy (membrány zvané epikulikula, která má proteinovou bázi) ovlivňuje tření a smáčivost vlákna. [26, 28]

Kortikální buňky jsou protáhlé ve směru osy vlákna a jejich uspořádání je různé pro různé zvířecí druhy. U hrubších vláken je možné pozorovat ještě centrální vrstvu (medula). Intercelulární spojení jsou pak tvořena hlavně bílkovinami. Vlivem slunečního záření dochází k chemickým změnám a tím i ke křehnutí a ztrátě pevnosti vláken. Zvýšenou teplotu vlákna snášejí lépe pokud není přítomna vlhkost. [24]

Vlákna srsti jsou dále dělena na svrchní srst, kde se nacházejí lesklá a tuhá vlákna, která zajišťují ochranu před vlivy prostředí, ve kterém dané zvíře žije. Vlákna podsady mají přibližně třetinovou délku ve srovnání s vlákny svrchní srsti, jsou v přímém kontaktu s pokožkou zvířete a zajišťují tepelnou izolaci organismu. U některých druhů se může svrchní srst dělit i do více vrstev. [27, 28]

2.2.2 Rostlinná vlákna

Z přírodních plniv jsou prozatím upřednostňována rostlinná vlákna, která jsou dělena dle oblastí jejich odběru na vlákna z lýka, stonku, listů, semen či plodů. Další vlákna je možné získat z dřevě rostlin, ze slupek semen či z květenství. Nejjemnější a nejpružnější jsou obecně vlákna z lýka, zatímco vlákna listu jsou hrubší a méně flexibilní kromě ligninocelulózových

vláken mohou být jako plnivo použity i rostlinné bílkoviny (např. pšeničný lepek). [19]

Hlavní složkou všech živých organismů je voda, ale po jejím odstranění jsou rostlinné buněčné stěny složeny hlavně z polymerů na bázi cukru (celulóza a hemicelulóza) v kombinaci s ligninem a menším množstvím proteinů, polysacharidů a anorganických látek. Chemické látky jsou distribuovány podél buněčné stěny, která se dělí na primární a sekundární vrstvu. Přesné složení je různé v různých částech rostliny. [25]

Cesta k získání výsledných vláken použitelných jako plnivo pro plastové komponenty zahrnuje sklizeň rostlin nebo jejich částí, ze kterých se vlákno extrahuje, separuje (rozvlákňování) a dále zpracovává, dokud není dosaženo požadované kvality a čistoty. Zvláknit se dá v podstatě celá rostlina, čímž je možné získat jak krátká, tak dlouhá vlákna. Touto cestou se dá zpracovat veškerý odpad z bioprodukce, což je dalším ekonomickým a ekologickým přínosem využívání přírodních materiálů pro výrobu biokompozitů. Na strukturu vláken i jejich chemické složení má vliv mnoho parametrů. Jsou jimi klimatické podmínky, etapa růstu, ve které se rostlina nachází během sklizně, případně degradační procesy. [2, 23, 25]

2.2.2.1 Chemické složení rostlinných vláken

Mezi základní stavební složky obsažené v rostlinném vláknu patří celulózy, hemicelulóza, lignin, pektin apod., viz tabulka 2. Obecně vlákna obsahují 60-80 % celulózy, 5-20 % ligninu, a až 20 % vlhkosti.

Tabulka č. 2: Chemické složení vybraných rostlinných vláken a jejich celosvětová produkce v roce 2005 [23]

	Len	Juta	Konopí	Ramie	Sisál	Bavlna	Kokos
Celulóza [hm. %]	71	61,1-71,5	70-74	68,6-76,2	66-78	85-90	32-43
Hemicelulóza [hm. %]	18,6-20,6	13,6-20,4	17,9-22,4	13,1-16,7	10-14	5,7	0,15-0,25
Lignin [hm. %]	2,2	12-13	3,7-5,7	0,6-0,7	10-14	x	40-45
Pektin [hm. %]	2,3	0,2	0,9	1,9	10	0-1	3-4
Obsah vlhkosti [hm. %]	8-12	12,5-3,7	6,2-12	7,5-17	10-22	7,8-8,5	8
Mikrofibrilární úhel [Deg]	5-10	8	2,6	7,5	10-22	x	30-49
Tuky a vosky [hm. %]	1,5	0,5	0,7	0,3	0,3	0,6	x
Produkce [1000 tun]	810	2500	215	100	380	x	100

- *Celulóza* je nejrozšířenější přírodní polymer a je hlavní stavební složkou všech rostlinných organismů. Molekuly celulózy mají velkou tendenci k tvoření inter- a intra-molekulových vodíkových můstků, kterých se účastní především reaktivní hydroxilové skupiny. Z nadmolekulární struktury vychází poměrně vysoká hustota, kterou zajišťuje až 80-ti procentní krystalinita. V sušině většina rostlin obsahuje 60 až 80 % celulózy. Lineární makromolekuly celulózy svojí snadnou krystalizací vytváří nadmolekulární útvary zvané mikrofibrily, které jsou orientované pod určitým úhlem k ose vlákna. Tento úhel je charakteristický pro každý rostlinný druh. Vázání vlhkosti na celulózu je omezené pevnými intramolekulárními silami krystalitů. Tabulka 2 dále znázorňuje kromě chemického složení vybraných vláken spolu s jejich mikrofibrilárním úhlem i obsah vlhkosti a přibližnou celosvětovou produkci za rok 2005. Mikrofibrilární úhel a množství obsažené celulózy určují mechanické vlastnosti rostlinných vláken. Čím menší mikrofibrilární úhel, a větší obsah celulózy, tím lepší mechanické vlastnosti. Z hlediska tepelné odolnosti je celulóza látkou, která v rostlinných vláknech odolává nejvyšším teplotám. [19, 24, 26]
- *Lignin* patří také mezi přírodní polymery, ale má amorfni strukturu a jako uhlovodíkový polymer, je tvořen jak alifatickou, tak aromatickou složkou. Vylučuje se hlavně na sekundárních stěnách, kde působí jako adhezní činidlo obklopující celulózové a hemicelulózové struktury. Lignin je charakteristický vysokou molekulovou hmotností a jeho přesné složení se liší dle rostlinných typů. Lignin kromě funkce pojiva působí i jako ochranný obal vláken. [19, 24]
- *Hemicelulóza* není forma celulózy, ale směs polysacharidů připojených k celulóze. Jde o velmi rozvětvený polymer, který proto nedosahuje takového stupně krystalinity jako lineární řetězce celulózy. Hemicelulóza zapřičiňuje biologickou rozložitelnost, mikroabsorbci vody a je velmi náchylná k tepelné degradaci, zatímco lignin jako první podléhá degradaci od UV záření. [19, 23, 25]

- Minoritní podíl v přírodních vláknech tvoří i *další látky*. Obsah anorganických složek v rostlinných organismech se definuje jako obsah popela ve vláknech, který je ukazatelem minerálních solí a dalších anorganických látek.

Proteiny (bílkoviny) jsou polymery na bázi aminokyselin, které se v rostlinách ve vyšších koncentracích vyskytují především u mladých rostoucích buněk.

Další látky vyskytující se v buněčných stěnách se skládají hlavně z tuků, mastných kyselin, fenolů, steroidů, vosků, pryskyřic a pektinů, tedy heteropolysacharidy, které jsou rozpustné ve vodě. [19]

2.2.2.2 Vlastnosti rostlinných vláken

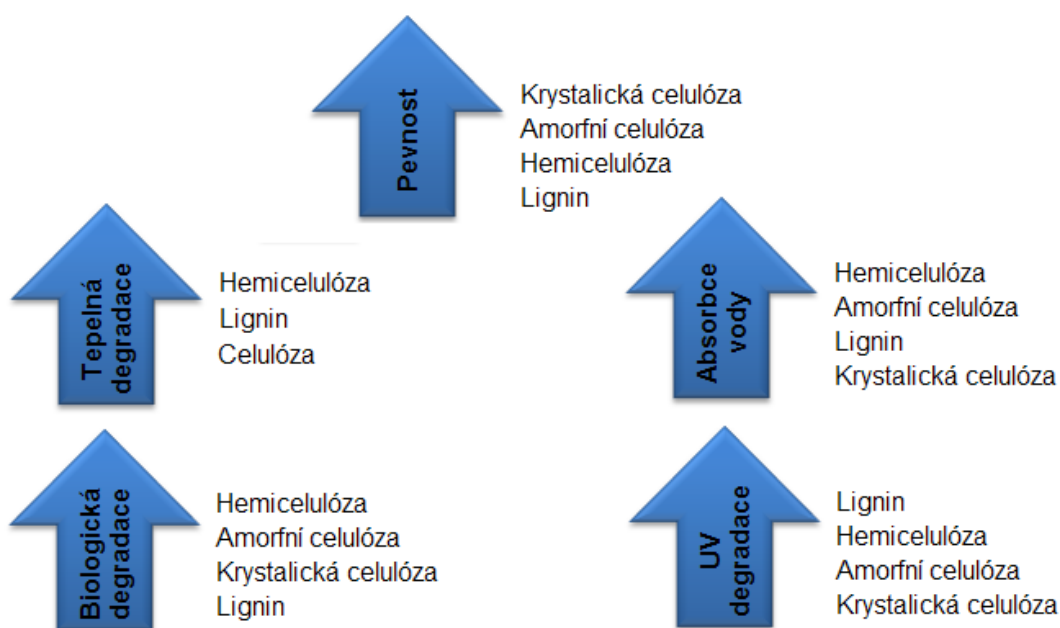
V rámci přirozené variability rostlinných a živočišných druhů (různorodé zastoupení jednotlivých chemických složek) zapříčiněné rozdíly v podnebí, ve kterém rostliny žijí, a strukturními změnami v průběhu různých vegetačních období a samozřejmě i způsobu jejich zpracování je možno u přírodních vláken nalézt velkou diferenciaci vlastností a geometrických struktur. Obecně mají výrazně nižší hustotu než anorganické částice, ale rovněž mechanické vlastnosti jsou ve srovnání se syntetickými a anorganickými plnivými horší, viz tabulka 3. [10]

Tabulka č. 3: Rozměry a mechanické vlastnosti vybraných organických a anorganických vláken [19, 29]

Vláknó	Hustota [g/cm ³]	Youngův modul [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]	Protažení ve zlomu [%]
Sklo	2,49	70	2700	x
Kevlar	1,44	124	2800	2,5
Polyamid 6	1,14	1,8-2,3	503-690	17-45
Polypropylén	0,91	1,6-2,4	170-325	80-100
Polyester	1,38	1,5-2,1	270-730	12-55
Bavlna	1,5-1,6	5,5-12,6	287-800	2-10
Celulóza	x	15-32	540-1000	x
Juta	1,3-1,5	3-64	393-773	0,2-3,1
Kokos	1,15-1,5	2,8-6	95-270	15-40
Konopí	1,4-1,6	3-90	310-1100	1,3-6
len	1,4-1,52	8-100	345-1500	1,2-4
vlna	1,3-1,32	4-5	250-390	28-48
Dřevo	1,4	10-70	90-180	x

Výsledné fyzikální, mechanické a chemické vlastnosti jsou dány objemovým zastoupením jednotlivých složek, které se pro jednotlivá vlákna liší, viz obr. 6. [23]

- Určujícím faktorem *fyzikálních vlastností* je především molekulové a nadmolekulové uspořádání, rozměry vláken a přítomnost defektů. Rozdíly v hustotě a tloušťce buněčných stěn způsobují rovněž rozdíly ve výsledných fyzikálních vlastnostech. Jinou strukturu mají také rostliny vodní a suchozemské. Velký vliv má i schopnost vláken vyplňovat prostor a jejich případné větvení. S výslednými fyzikálními vlastnostmi je úzce spojen i stupeň krystalinity, který se liší u jednotlivých složek i podle stupně vývoje rostliny. Nejvyššího stupně krystalinity je dosaženo u mladých rostlin, ale v každé části rostliny je krystalinita různá. [19]



Obrázek č. 6: Vliv jednotlivých strukturních složek na vybrané vlastnosti rostlinných vláken [2]

- *Vlhkost*
Hydroskopičnost se projevuje změnami fyzikálních a chemických vlastností vláken, čímž je ovlivněno i výsledné chování kompozitu, a to jak během procesu zpracování, tak výsledné vlastnosti a vzhled výstupního produktu. V přírodních vláknech je voda vázána chemicky a fyzikálně. Obecně je obsah vlhkosti závislý především na obsahu

nekrytalických složek a velikosti volného objemu. Chemické složky přírodních vláken obsahují velké množství hydroxylových skupin a dalších skupin obsahujících kyslík, který na sebe váže vlhkost. Vzhledem k velmi pevným vazbám v krystalitech se na celulózu poměrně špatně váže voda. Lignin

Tabulka č. 4: Rovnovážný obsah vlhkosti při 21°C a relativní vlhkosti vzduchu 65% pro vybraná přírodní vlákna [24]

	Absorbovaná vlhkost [%]
Abaka	9,5
Sisál	11
Bavlna	7-8
Konopí	8
Juta	12
Kapok	10
Ramie	6
Kokos	10
Vlna	15,2

má hydrofobní charakter, ale z majoritně zastoupených chemických složek nejvíce zvyšuje navlhavost vláken hemicelulóza. Kromě chemické struktury, která tvoří stavbu vlákna, má velký vliv na celkovou sorpci vlhkosti i zpracovatelský proces, kterým procházejí. S vlhkostí se vlákna mohou dostat do styku téměř všude, a proto univerzálním řešením jejich hydroskopičnosti je sušení před každým stupněm zpracování (od extrakce vláken, přes granulaci až po finální zpracování kompozitního materiálu). Dalšími metodami snižování navlhavosti vláken v kompozitním materiálu je rovnoměrné rozptýlení částic plniva v polymerní matici, zlepšení vazby mezi maticí a plnivem nebo chemická modifikace vláken, která eliminuje reaktivitu OH skupin na povrchu vláken. Obsah vlhkosti pro vybraná vlákna je znázorněn v tabulce 4. [19, 20, 24, 26]

- **Bobtnání**

Přítomností vody dochází k rozrušení vodíkových můstků a na hydroxylové skupiny se začnou vázat atomy vody, čímž dochází k růstu objemu. Na celkový stupeň bobtnání má vliv zatížení kompozitu, orientace vláken, přítomnost dalších chemických sloučenin, či rozměry a tvar vláken a geometrie dílu. [3, 23, 24]

2.2.2.3 Extrakce rostlinných vláken

Máčení je nejpoužívanější způsob extrakce vláken z rostlinných partií. Enzymatickými procesy je tak odbouráváno pojivo, které zajišťuje soudržnost celulozových vláken tvořících vyšší morfologické útvary. Dle typu vláken se doba máčení může pohybovat od několika dnů až po několik týdnů a kvalita výsledných vláken je závislá na přesnosti řízení celého procesu. Nedostatečná doba máčení neumožní kompletní odbourání pojiva (hlavně lignin a pektin) a naopak příliš dlouhá doba působení enzymů může zapříčinit degradaci vláken. Sledovanými parametry procesu jsou koncentrace enzymů, teplota, za které proces probíhá, hodnota pH a délka trvání procesu. Hlavními výhodami máčení je, že jde o proces šetrný k životnímu prostředí. Celý proces není nijak zvlášť náročný na technické vybavení a může být prováděno téměř kdekoli. Pro zpracování dřevin byla vyvinuta technika využívající působení přesycené páry, která vlákna změkčí a současně působící tlak páry zajistí samotné rozvláknění. [2, 6, 19]

- Máčení ve vodě

Proces je řízen bakteriemi v anaerobním prostředí, které rozkládají pektiny. Proces je energeticky náročný na ohřev vody a odpadní produkty z praní a máchaní zatěžují životní prostředí, proto se od něj ustupuje. [25]

- Máčení rosením

Nahrazuje máčení ve vodě. Místo bakterií pektin rozkládají plísně. Proces probíhá na dešti, tudíž je na rozdíl od vodní lázně aerobní. Pokud je proces ukončen příliš brzy, tak jsou vlákna hrubá a tuhá. Pokud trvá příliš dlouho, vlákna jsou slabá a rozpadají se do menších segmentů. Jak působením plísní, tak bakterií se uvolňují enzymy, které odbourávají pektin.

Další způsoby separace vláken jsou na bázi chemických nebo fyzikálních procesů. Po narušení soudržnosti stonku dochází k sušení a mechanickému oddělení jednotlivých vláken. [19, 25]

2.2.3 Modifikace interakcí mezi matricí a plnivem

Úprava povrchu částic by měla zajistit tvorbu dostatečně silné a houževnaté přechodové fáze. Konečná pevnost kompozitního systému je limitována kvalitou mezifázového rozhraní, která vychází z povahy vazeb mezi částicemi a matricí (charakteru adhezních a kohezních dějů). Pro maximální posílení vzájemných vazeb mezi plnivem a matricí především u nepolárních materiálů je povrch částic nutné modifikovat. Modifikátory jsou aplikovány přímo na vlákno (ve formě povrchových úprav) nebo se přimíchávají přímo do kompozitů (kompatibilizační činidla) a tam během zpracování přecházejí na mezifázové rozhraní. Kromě zvýšení homogenity mezifázového rozhraní by mělo být dalším přínosem modifikace zlepšení smáčivosti (korekce povrchového napětí matrice a plniva) a zvýšení tvarové stálosti a snížení absorpce vody plnivy. [2, 19, 30, 31]

Jednotlivé postupy není možné generalizovat. Jednotlivé metody modifikace mezifázového rozhraní jsou vhodné vždy pouze pro určité typy plniv a matricí a jsou voleny dle požadavků kladených na výsledné vlastnosti kompozitu. Zesílení vazeb mezi matricí a vláknitými plnivými sice zlepšuje pevnostní charakteristiku kompozitu, ale u částicových plniv dojde ke snižování houževnatosti a zhoršení zpracovatelnosti. [10]

2.2.3.1 Účel modifikace

Cílem těchto modifikací je buďto přímo zlepšit smáčivost povrchu částic plniva nebo vyplnit tvarové diference jejich povrchu, což obojí teoreticky vede ke zmenšení viskozity celého systému. To může být výsledkem zesílení vzájemných mezičásticových sil a je tak možno i snížit jejich tendenci k tvoření větších celků. Minimalizace vzájemných interakcí mezi částicemi může vést k vyšší orientaci vláken při menších smykových rychlostech, čímž je dosaženo snížení viskozity celého kompozitního systému. Na druhou stranu povrchová úprava, která zvýší přilnavost částic plniva k polymerní matrici až příliš silně (tvorbou velkého množství chemických vazeb), může zapříčinit naopak růst viskozity celého systému. Hlavními důvody modifikace částic plniva jsou: [10, 23, 26, 29, 31]

- *Usnadnění produkce plniva*

Tato úprava je důležitá především při získávání minerálních plniv, kdy je důležité co nejvíce omezit abrazivní charakter částic a zabránit vzniku ještě tvrdších složek na povrchu částic.

- *Ochrana částic*

Mnoho plniv, hlavně organického původu, je hydrofilních nebo kovová plniva mohou korodovat za přítomnosti atmosférické vlhkosti atd. Povrchová úprava takovýchto částic předchází těmto problémům, které mohou komplikovat zpracovatelnost daného kompozitu, nebo budou mít negativní dopad na výsledné vlastnosti výrobku.

- *Zlepšení míchání*

Některé modifikace povrchu vedou k tvorbě hladkého povrchového profilu částic plniva a ve výsledku jsou tyto částice vzájemně méně brzděny, když se po sobě pohybují. Je tak usnadněno jejich vmíchání do matrice a zlepšuje se celková zpracovatelnost kompozitu hlavně při větším obsahu plniva v materiálu. Pro tento druh úprav se používají mastné kyseliny a při vhodné modifikaci je takto možno snížit celkovou energetickou náročnost jak přípravy kompozitního materiálu, tak jeho zpracování. Eliminací povrchových vad je mimo zlepšení smáčivosti částic dosaženo i jejich zpevnění, aby během zpracování nedocházelo k další deformaci plniva a byla zachována jeho pevnost.

- *Snížení adsorpce nevytuzujících plniv*

Kromě výztuže se samozřejmě mohou do polymerní matrice přidávat i další plniva, jako retardéry hoření, světelné a UV stabilizátory, maziva, antioxidanty atd. Výztuže s velkou povrchovou plochou mohou tyto přísady vázat na sebe, a tím je deaktivovat a minimalizovat tak jejich funkčnost. Povrchová modifikace vyztuzujících plniv potom snižuje vzájemnou reaktivitu mezi oběma typy plniva (mezi vyztuzujícími a nevytuzujícími aditivami).

- *Zlepšení vlastností kompozitního materiálu*

Všechny úpravy plniva budou mít samozřejmě i dopad na výsledné vlastnosti kompozitu, čehož je dosaženo řízením interakcí na rozhraní polymer / plnivo a kontrolováním výsledného rozptylu částic. S použitím různých modifikátorů je tak možno ovlivňovat tvrdost, tuhost, tepelnou odolnost, rázovou houževnatost, elektrické a optické vlastnosti atd. Cílem výzkumů je proto najít ideální modifikaci, která zajistí vyvážené zlepšení požadovaných vlastností.

2.2.3.2 Typy modifikací

Nejčastější modifikace v sobě zahrnují čištění povrchu částic plniva a aplikaci prvků zajišťujících lepší vazbu na mezifázovém rozhraní. Typ modifikace je vždy dán typem plniva, které bude modifikováno. Existují dva typy metod, kterými lze povrch vláken modifikovat. První skupina zahrnuje úpravy fyzikální povahy a druhý způsob zvýšení adheze vychází z chemické reaktivity zúčastněných složek.

2.2.3.2.1 Fyzikální metody

Metody fyzikální modifikace jsou postaveny na mechanickém a tepelném zatěžování částic plniva. Fyzikální modifikace mění povrchovou strukturu a zvyšují počet volných radikálů, čímž zvyšují povrchové napětí částic. Důsledkem fyzikálních procesů dochází na povrchu vláken ke zvýšení polaritě, čímž je výrazně zlepšena smáčivost vláken taveninou polymeru a tím i adheze a výsledná kompaktnost mezifázového rozhraní. Mezi fyzikální úpravy povrchu patří například použití studené plazmy nebo korónového výboje, či radiační zesíťení. [19, 25]

2.2.3.2.2 Chemické metody

Chemické kompatibilizátory především zvyšují množství reaktivních polárních skupin v matrici. Roubováním (graftováním) chemických kompatibilizátorů na strukturní řetězce polymerů je možné zvýšit mezifázovou adhezi jednotlivých členů kompozitů nebo povrch plniva může být modifikován sloučeninou, která tvoří chemické můstky mezi vlákny a matricí. Tvorba chemických vazeb je iniciována volnými radikály celulózových molekul. K rozpadu celulózových molekul vedou její vodné

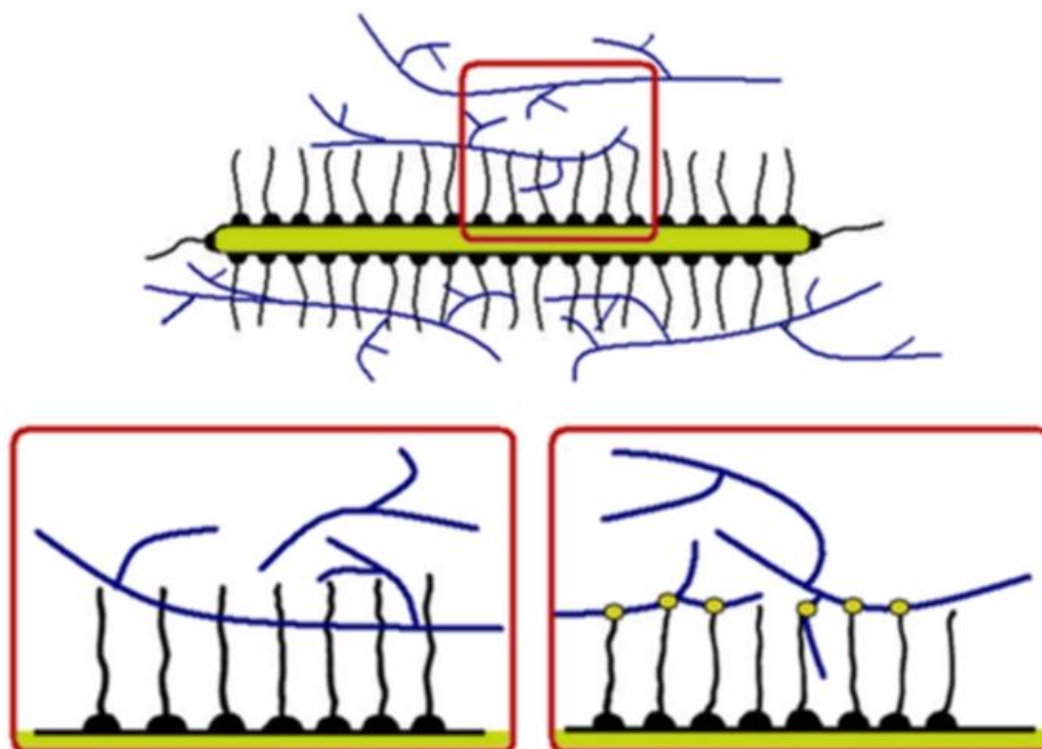
roztoky vystavené vysokoenergetickému záření. Takto reaktivní roztok je dále zředěn sloučeninami, které jsou kompatibilní s polymerní matricí a výsledný kopolymer vykazuje velmi dobrou adhezi k matrici. Po výše popsané modifikaci je povrchová energie vláken zvýšena na úroveň povrchové energie matrice, což zajišťuje mimo jiné i lepší vzájemnou smáčivost. Kromě lepších mechanických vlastností by měla chemická modifikace vláken zajistit i zvýšení jejich hydrofobičnosti. [19, 29, 32]

- *Typy chemických kompatibilizátorů*

Rozeznáváme dva typy činidel, která modifikují povrch plniva, a to činidla obsahující spojovací prvky (aktivní chemické kompatibilizátory) a bez těchto prvků (pasivní chemické kompatibilizátory). Činidla bez spojovacích prvků mají velkou interakci s povrchem plniva, ale nemají žádné silné vazby s matricí. Typickým představitelem této skupiny modifikátorů jsou mastné kyseliny. Činidla se spojovacími prvky naopak vytvářejí silné vazby jak s povrchem částice plniva, tak s matricí, viz obr. 7. Bez účinné modifikace a posílení mezifázového rozhraní má kompozit složený z hydrofilních vláken v hydrofobní matrici velmi slabé mechanické vlastnosti. [23, 32]

- 1) Modifikátory bez spojovacích prvků

Tento typ modifikátorů je poměrně široce používán, a to především pro nízké pořizovací náklady a poměrně velkou šíři výhod, které přinášejí. Nejčastěji jsou jako modifikátory bez spojkových prvků používány nasycené mastné kyseliny. Velmi silná vazba s povrchem mnoha vyztužujících prvků je zajištěna prostřednictvím karboxylové skupiny a uhlovodíková struktura je kompatibilní s polymerními matricemi. Obecně zajišťují větší stabilitu kompozitu, lepší provázanost matrice a plniva, zlepšují disperzi částic v matrici a omezují vázání jiných aditiv na vyztužující plniva. Mastné nasycené kyseliny netvoří vazby s plnivem s křemičitou bází (jako zeminy, sklo atd.). Do stejné skupiny lze řadit i činidla určená pro vyčištění povrchu, která zvyšují reaktivitu povrchu jen minimálně. Dle studie, kterou publikovali Maikambo a Ansell, je jím například 6-ti % roztok NaOH. Tato koncentrace stále ještě zajišťuje udržení vysokého stupně krystalinity přírodních vláken, a tím i jejich dobré mechanické vlastnosti. [23, 33, 34]



Obrázek č. 7: Schéma interakce makromolekul polymeru a chemických kompatibilizátorů bez spojovacích prvků (vlevo) a se spojovacími prvky (vpravo) [31]

2) Modifikátory se spojovacími prvky

Zatímco první skupina modifikátorů je reprezentována především jedním typem chemického činidla, tak modifikátory se spojovacími prvky můžeme rozdělit do více skupin. [19, 31, 35, 36]

a) Silanová kompatibilizační činidla

Silanové kompatibilizátory mají tepelnou stabilitu, která umožňuje jejich zpracování až do 350 °C, a proto také patří mezi nejrozšířenější na trhu. Na atom křemíku jsou z jedné strany navázány alkoxylové skupiny, které reagují s hydroxilovými skupinami vláken na povrchu a z druhé strany mají funkční skupiny, které reagují s organickou polymerní matricí. Vzniklé kovalentní vazby mezi kompatibilizačním činidlem a jednotlivými systémy kompozitu tak zesílí vzájemné interakce.

Organosilikáty jsou používány především pro lepší vázání hlavně skelných vláken v polymerní matrici kompozitu a mnoho dalších typů plniv,

hlavně silikátů. Spojení s plnivem je zajištěno rozštěpením alkylové skupiny a vzniklé prvky se navážou na povrch částice plniva.

b) Funkční polymery

Kompatibilita fázového rozhraní je zajištěna modifikovaným polymerem, většinou na bázi polybutadienu, polypropylénu a polyetylénu, na který jsou naroubovány reaktivní skupiny karboxylových kyselin nebo anhydridů (nejčastěji Maleic-Anhydride PP, MAPP). Reaktivní skupina vytvoří vazbu s plnivem a makromolekulární část funkčního polymeru je buďto propletena bočními řetězci s makromolekulami matrice, nebo jsou makromolekuly propojeny vazbami, anebo je jejich soudržnost zajištěna fyzikálními silami v krystalických fázích, kde se makromolekuly funkčního polymeru s polymerní makromolekulou matrice navzájem proplétají.

c) Titaničité sloučeniny a zirkonáty

Funkční koncept je obdobný organosilikátům, ale křemík je zde nahrazen titanem. Nevýhodou použití titanu je poměrně nestabilní spojení s organickými sloučeninami a v těchto případech jsou titaničité sloučeniny nahrazeny zirkonáty.

Kromě přímé aplikace modifikátorů lze použít také mnoho dalších metod pro zlepšení vazby mezi plnivem a matricí, které zahrnují komplexní souslednost operací:

- Zapouzdření

V podstatě se touto metodou vytvoří kolem částice plniva polymerní skořepina, aniž by musela vzniknout mezi touto obalovou vrstvou a částicí nějaká pevná vazba. Pro tento postup se používá především polyolefinových skořepin, do kterých jsou implementovány polyfunkční částice s nízkou molekulární hmotností, jako jsou polyakryláty, často i ve spojení s peroxidy. Tato metoda je však poměrně náročná na přísné dodržování podmínek zpracování. [31]

- Impregnace

Pro zvýšení kompatibility mezi polymerní matricí a vyztužujícím vláknem je na povrch vlákna nanášen disperzní polymerní roztok s nízkou viskozitou, který je kompatibilní s matricí. Tvorba roztoků je omezená, což je limitujícím faktorem této metody. Impregnovaná vlákna vykazují snížený odpor vůči tečení a zlepšují smáčivost vláken a tím i zpracovatelnost kompozitů. [19, 24, 32]

- Macerace

Dlouho známou metodou úpravy hlavně bavlněných vláken je macerace. Vlákna jsou louhována v zásaditém roztoku (např. hydroxid sodný), čímž je modifikována jejich struktura. Výsledné vlastnosti jsou dány typem a koncentrací roztoku, teplotou, dobou louhování, namáháním vláken a přítomností dalších aditiv. Macerací je možno dosáhnout lepší adheze. Vlivem zásaditého koncentrátu dochází ke smrštění vláken a zároveň ke zvýšení pevnosti v tahu a modulu pružnosti. Mechanické vlastnosti se zlepšují vlivem morfologických změn (orientace a zvýšení stupně krystalinity). [3, 6, 19]

2.3 Kompozitní materiály

Jako obecná definice kompozitních materiálů se v publikacích nejčastěji uvádí, že se jedná o heterogenní materiály, které se v makroměřítku skládají ze dvou a více fází nebo systémů. Tyto fáze se potom vzájemně výrazně liší svými mechanickými, fyzikálními a chemickými vlastnostmi. Od slitin se kompozity liší především přípravou, protože k výrobě kompozitního materiálu je nutné zajistit mechanické mísení složek, aby bylo dosaženo jejich rovnoměrného rozložení, zatímco u slitin je tento proces zajištěn difuzními pochody. Z mikrostrukturního hlediska je za kompozit považován materiál, který obsahuje nespojitou fázi o rozměrech větších, než je 10^{-8} m. [10, 23, 37]

Největší výhodou kompozitů a rovněž nejvýznamnějším důvodem jejich neustálého vývoje je tzv. synergismus, který je pro tyto materiály charakteristický. Jednoslovný výklad tohoto pojmu by mohl být součinnost

nebo spolupůsobení a pro kompozity to znamená, že vlastnosti výsledného kompozitu jsou lepší, než by bylo stanoveno pouhým sečtením vlastností jednotlivých složek. Synergismus potom vede například i k získání kvalitativně zcela nových vlastností kompozitních materiálů. Důvodem takového zlepšení vlastností a někdy i těžko predikovatelného chování kompozitů jsou především procesy a děje, ke kterým dochází na rozhraní mezi oběma (nebo více) systémy. [5, 6, 23]

2.3.1 Rozdělení kompozitních materiálů

Možností rozdělení kompozitů je poměrně mnoho. Základním členěním, které bude dále podrobněji popsáno, je dělení podle typu matrice a podrobnější členění bez závislosti na matrici podle původu a tvaru plniva.

- Dle typu matrice: [10, 23]
 - 1) S kovovou maticí (metal matrix composites – MMCs),
Jako matrice u těchto kompozitů jsou voleny především hliník, hořčík a titan. Kovová matrice je vyztužována vlákny složenými především z uhlíku a karbidů křemíku a modifikují se jimi především mechanické vlastnosti a tepelná a elektrická vodivost kovů.
 - 2) S polymerní maticí (polymer matrix composites – PMCs),
Dnes pravděpodobně nejrozšířenější kompozitní materiály, jejichž matrice je tvořena termoplasty nebo reaktoplasty, které mohou být plněny přírodními nebo syntetickými vlákny. Výhodou jsou především poměrně nízká cena a dobré mechanické vlastnosti vzhledem k nízké hustotě. Vše v závislosti na použité matrici a plnivu.
 - 3) S keramickou maticí (ceramic matrix composites – CMCs),
Keramická matrice je tvořena hliníkem, vápníkem či hliníkokřemičitany a vlákna jsou na bázi karbidu křemíku. Výhodou těchto kompozitů je vysoká chemická a tepelná odolnost, pevnost a tvrdost i při velmi vysokých teplotách a zároveň nízká hustota. Do této skupiny matic jsou dále řazeny i skleněná matrice (glass matrix composites – GMCs) nebo cementová matrice.

4) S uhlíkovou maticí (carbon matrix composites);

Jde o použití uhlíkových vláken v uhlíkové matici. Tyto kompozity mají využití za velmi vysokých teplot a jsou dvacetkrát pevnější a třicetkrát lehčí než grafitová vlákna.

- Dle plniva (původu, geometrie či funkce) [26, 29, 30]

Vzhledem k rozsáhlosti členění a vzhledem k zaměření této práce budou dále rozepsána pouze plniva určená pro polymerní kompozity. Základní dělení dle původu plniva je na přírodní (dále na minerální, rostlinná a živočišná plniva) a syntetická, viz kapitoly 2.2.1 a 2.2.2. Geometrické hledisko dělí plniva na částicové (destičkové, kulovité, tyčinkovité a nepravidelné) a vláknenné (dlouho-vláknenná a krátko-vláknenná plniva), viz obr. 8.



Obrázek č. 8: Rozdělení částic plniva dle tvaru s charakteristickým poměrem stran [30]

Plnivo je běžně charakterizováno poměrem dvou rozměrových údajů (délka stran, strana k průměru atd.). U částicových elementů nepřesahuje jeden rozměr výztuže ostatní rozměry (pro minerální výztuže je charakteristický poměr stran roven přibližně 1), zatímco u vláknitých elementů je v jednom směru rozměr výztuže výrazně delší než ve směrech ostatních. U kontinuálních vláken je potom jejich délka srovnatelná s délkou celého výrobku, ale empiricky se udává poměr L/D (délka ku průměru vlákna) a teoretickou hranici tvoří hodnota 100, takže

pro krátko-vláknenné výztuže platí poměr $L/D < 100$ a pro dlouho-vláknenné je $L/D > 100$. [6, 10, 13, 38]

Z funkčního hlediska plnivo ovlivňuje všechny myslitelné vlastnosti výsledného kompozitu. Většinou má však jednu dominantní funkci, která je charakteristická pro vyztužující plniva, retardéry hoření, modifikátory elektrických a magnetických vlastností, modifikátory procesních parametrů atd. Vzhledem k zaměření této práce budou dále popsána hlavně vláknenná vyztužující plniva přírodního původu. [10, 13]

2.3.2 Polymerní kompozity

Polymerní kompozity jsou většinou dvousložkové až třísložkové systémy, přičemž spojitá fáze je nazývána maticí a je tvořena polymerním materiálem, v němž je dispergována fáze nespojitá obvykle nazývaná výztuží. Třetí složkou bývá kompatibilizátor, který zajišťuje kompatibilní rozhraní mezi spojitou a dispergovanou fází. Matrice má obvykle lepší houževnatost a primárně zajišťuje zpracovatelnost daného kompozitu a v tuhém stavu určuje vlastnosti jako je odolnost vůči korozi, kríp a elektrická či tepelná vodivost (ale tyto vlastnosti jsou rovněž výrazně ovlivněny i typem plniva). Výztuž má lepší mechanické vlastnosti jako je modul pružnosti, pevnost atd., a proto je směrodatná především pro konstrukční charakteristiku výsledného výrobku v závislosti na vnějších podmínkách, kterým bude vystaven. [10, 23, 38]

Polymerní kompozitní materiály jsou široce používané zejména pro nízkou hustotu a mechanické vlastnosti srovnatelné s ocelí. V literatuře můžeme najít jejich užší rozdělení na makrokompozity, které obsahují kontinuální plnivo a na mikrokompozity, které obsahují částice s podlimitní velikostí, které jsou rozptýleny v různých polohách. Tato hranice není pevně stanovená, ale nejčastěji je udávána hodnota přibližně 3 cm. Existuje i skupina kompozitů, které jsou naplněny částicemi v rozměrech nanometrů a ty tvoří třídu nanokompozitů. [20, 29]

Jedinečné vlastnosti kompozitu potom vycházejí z mikro a makrostruktury, která se mění nejen s typem polymeru a plniva, ale i s koncentrací, tvarovými a rozměrovými parametry plniva a jeho povrchovým reliéfem. Hlavními důvody vývoje polymerních kompozitů jsou modifikace

(zlepšení) požadovaných vlastností vymezených polymerní matricí a snížení ceny, čímž se zajišťuje i zvýšení dostupnosti kompozitních materiálů. Snahou je dosáhnout pokud možno obou těchto cílů. V posledních letech se při hodnocení nových materiálů stále více zdůrazňuje i hledisko ekologického dopadu výroby, zpracování, používání a likvidace (biologická odbouratelnost) kompozitů přírodního původu, což plasty v kombinaci s přírodními plnivými splňují alespoň z pohledu snížení objemu syntetické matrice v polymerním kompozitu. [6, 10, 20]

Kombinace dvou a více různých systémů s sebou přináší i řadu nevýhod. Patří mezi ně možnost zanesení nežádoucích látek (nečistot), které rovněž ovlivňují výsledné vlastnosti kompozitu. Dalším nežádoucím jevem je například zvýšení navlhavosti vlivem hydrofilních plniv, snížení tepelné a světelné stability a v extrémním případě (u nanoplniv nebo za přítomnosti i stopových množství azbestu) se může jednat až o materiály pro zdraví nebezpečné. [2, 31]

Přednostmi polymerních kompozitních materiálů jsou nízká hmotnost při srovnatelné pevnosti a ceně. V závislosti na použité matrici a plnivu mohou být i vysoce teplotně odolné. [10]

2.3.2.1 Polymerní matrice

Hlavní úlohou matrice ve vyztužených kompozitech je přenášení napětí na vlákna, ochrana vláken před vlivy okolí a před mechanickou abrazí jejich povrchu při zpracování. K plnému využití potenciálu vláken je však nutné zajistit, aby matrice odolávala větším deformacím, než výztuž. Tažnost matrice se potom uplatní především při působení zatěžující síly kolmo na orientaci vláken. Vlastnosti, pro které jsou plasty preferovány a které s sebou přenášejí i do kompozitních systémů, jsou především dobrá zpracovatelnost, odolnost vůči korozi a pohlcování rázů a vibrací. [7, 11, 13]

Matrice jako kontinuální fáze udává charakteristiku kompozitu svou molekulární hmotností, přechodovými teplotami, krystalinitou, hustotou zesítnění a samozřejmě silou interakcí s povrchem částic plniva. S rostoucí molekulovou hmotností matrice roste viskozita taveniny polymeru, ale také se zlepšují mechanické vlastnosti, tepelná stabilita a klesá rozpustnost

polymerů. Houževnatost kompozitů tvořených maticí s vyšší molekulovou hmotností je potom méně ovlivněna přítomností plniva.

Z hlediska aplikovatelnosti materiálu je nejdůležitějším bodem zvratu teplota skelného přechodu T_g (viz kapitola 2.1.2). Některá plniva mohou zapříčinit snížení T_g (změkčovadla), ale naproti tomu vyztužující plniva obecně teplotu skelného přechodu zvyšují, pokud nejsou příčinou zvýšení obsahu vody v kompozitu, která opět funguje jako změkčovadlo. Přítomnost plniva dále ovlivňuje hustotu nebo zjemňuje krystalickou fázi v kompozitu. [10, 13, 31]

V polymerních kompozitních systémech byly doposud nejčastěji používané matrice makromolekulární látky řazené mezi reaktoplasty, a to konkrétně především epoxidové pryskyřice nebo nenasycené polyesterové pryskyřice, které byly zpracovávány tvarovacími technologiemi. Z termoplastických polymerů jsou jako kompozitní matrice využívány např. PP, PE, PVC, PS, ABS a různé směsi (blends). Pro začlenění přírodních vláken jsou potom nejvhodnější polyolefiny, jejichž zpracovatelská teplota nepřekročí 230°C . Technické polymery (PA, PC atd.) jsou vyztužovány především syntetickými vlákny, které snášejí teploty mnohem vyšší. [10, 13]

2.3.2.2 Plnivo

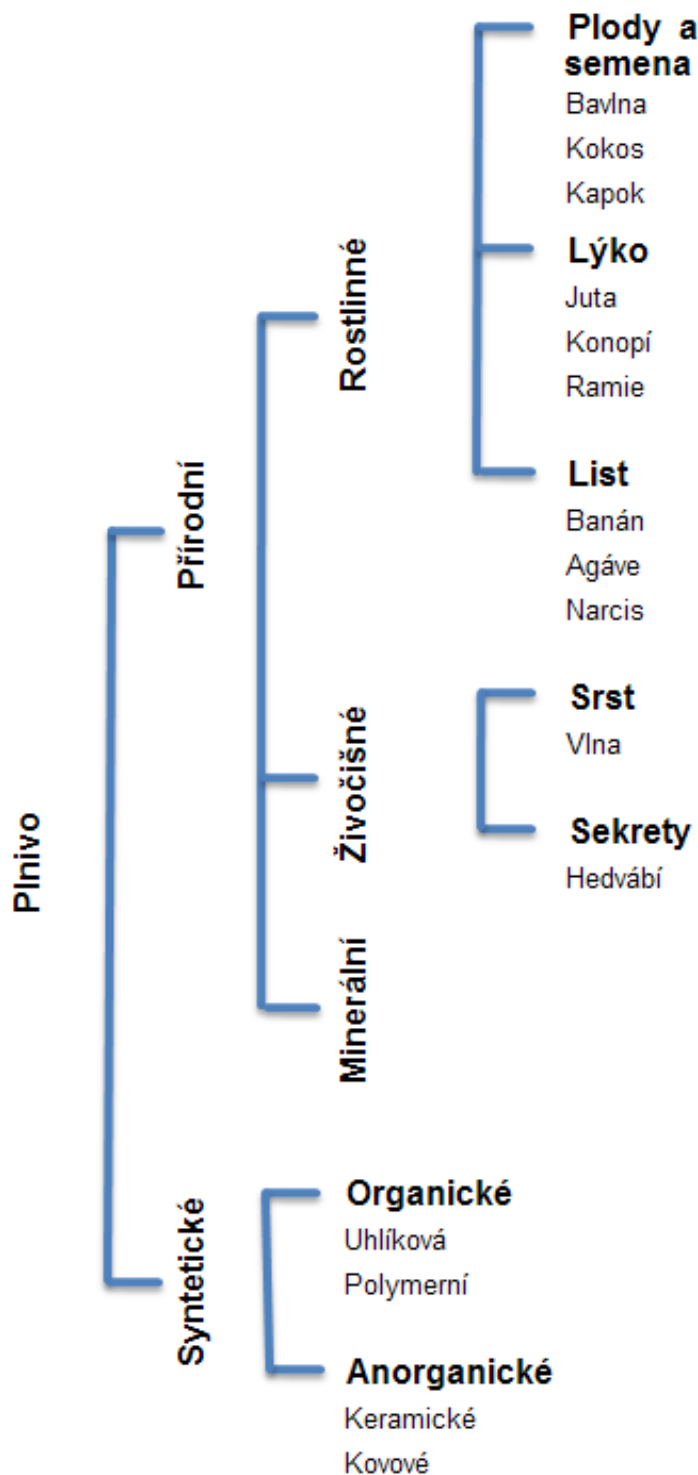
Aditiva pro polymerní kompozity jsou přírodního, nebo syntetického původu (viz obr. 9). Dalším možným dělením je na vyztužující a nevyztužující plniva. Z hlediska zlepšení mechanických a fyzikálních vlastností jsou jako vyztužující plnivo nejvíce využívána uhlíková, aramidová či skelná vlákna pro hi-tech aplikace. S 21. stoletím však přichází potřeba šetřit omezené přírodní zdroje a zaměřit se na zdroje obnovitelné, tudíž stále více jsou využívána plniva přírodního původu, která mohou nahradit syntetická plniva v běžných aplikacích. [10, 25, 39]

Přírodní plniva však ve srovnání se syntetickými nemají tak významný zpevňující efekt a tak výrazný dopad na mechanické vlastnosti, ale jsou využívána především kvůli snížení ceny výsledného kompozitního materiálu. Proto jsou přidávána do polymerní matrice ve velkém objemu, čímž přispívají k nízké hmotnosti kompozitního systému a omezení objemu syntetických složek. [29, 31, 38]

Výsledný vliv plniva se odvíjí od jeho charakteru, a to včetně jeho geometrie, distribuce tvarů a rozměrů, jeho koncentrace, orientace, profilu jeho povrchu a samozřejmě jeho fyzikálních, chemických a mechanických vlastností (a to jak uvnitř vlákna, tak na jeho povrchu). [3, 10, 29]

Aby mohl být určitý materiál aplikován jako plnivo, tak musí vyhovovat požadavkům jako je tepelná stabilita, chemická odolnost, minimální toxicita, recyklovatelnost, nízká tvrdost (snížení opotřebení zpracovatelských

zařízení), cena a dobrá dostupnost, dobrá smáčivost, a tím i kompatibilita s polymerem, malé dopady na reologické chování taveniny atd. [6, 30]

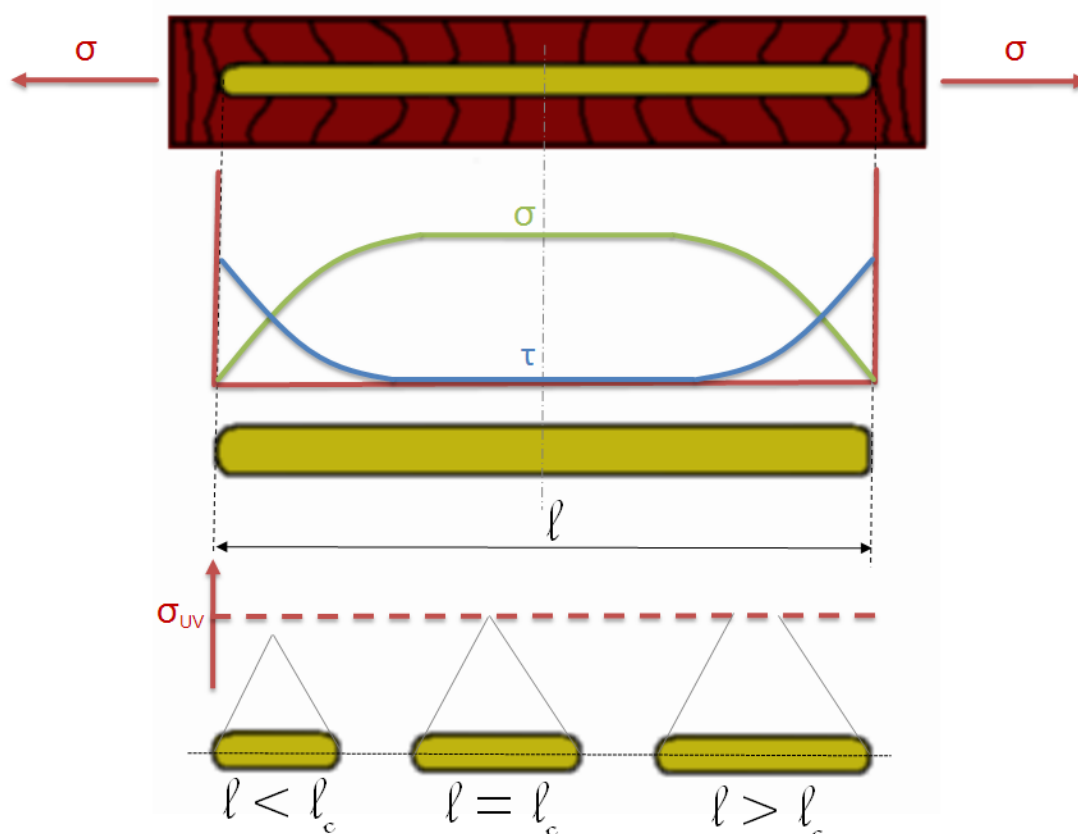


Obrázek č. 9: Rozdělení plniva dle původu [40]

2.3.2.2.1 Mechanické vlivy plniva

Obecně vlastnosti materiálů vycházejí z jejich chemické báze a uspořádání. Anorganická plniva jsou zpravidla tužší a pevnější než polymerní matrice, a proto výrazně přispívají i k celkové tuhosti výsledného kompozitu.

Při použití organických plniv jako je kevlar se naopak zlepšuje houževnatost a roste i odolnost proti cyklické únavě. Z mechanického hlediska deformaci matrice při jejím zatížení snižují především vláknitá plniva, přičemž limitujícím faktorem je délka vyztužujícího vlákna. U krátkovláknenných kompozitů se v souvislosti s jejich rozměry v literatuře hovoří o kritické délce. Namáhání se v kompozitním materiálu přenáší z matrice na vlákna smykovými silami, které působí na povrchu vlákna. Při pozorování izolovaného vlákna je zjevné, že smykové napětí se směrem ke středu vlákna zmenšuje, což je způsobeno



Obrázek č. 10: Průběh tahového a smykového napětí podél krátkého vlákna
a) zakotveného v matrice, b) tahové napětí ve vláknech různé délky
 σ ... tahové napětí (přenášené vláknem), τ ... smykové napětí působící na povrchu vlákna v matrice, σ_{UV} ... pevnost vlákna v tahu, l ...délka vlákna, l_c ... kritická délka vlákna [13]

vznikem větší deformace matrice ve srovnání s vláknem, takže nejvyšších hodnot smykových napětí je dosaženo na koncích vláken (viz obr. 10). Tahové napětí ve vlákně vyvolané těmito smykovými silami je naopak největší ve střední části vlákna a od určité délky je tahové napětí již konstantní. Čím menší délka vlákna, tím menší celkové tahové napětí ve vlákně při použití stejného zatížení a tím menší využití potenciálu vlákna. Ideální případ by nastal, pokud by přenášené tahové napětí bylo rovno právě mezní pevnosti vlákna a to lze splnit jen u vláken s nadkritickou délkou, což je tedy minimální délka, při které ještě vlákna zlepšují mechanické vlastnosti kompozitu. Ve výsledném kompozitu se však pevnostní chování vláken, a tím i kritická délka, odvíjí od objemového podílu vláken a jejich orientace vzhledem k působící síle. [13, 20]

Shlukování vláken (flokulace) do svazků (aglomerátů) však snižuje efektivní kontaktní plochu mezi polymerem a výztuží, a tím ke zhoršení přenosu napětí z matrice na plnivo, čímž klesá jeho vyztužující účinek. Pokud je vlákno kratší než je kritická délka, tak již nefunguje jako výztuž, ale spíše pouze snižuje cenu kompozitu. [23, 29]

2.3.2.2 Fyzikální vlivy plniva

Stejně jako mechanické, tak i fyzikální vlastnosti plniv vycházejí z jejich původu a jsou přenášeny i do výsledného kompozitního materiálu. Celková míra vlivu plniva je dána především jeho objemovým podílem v kompozitu a jejich tvarem. U vláknitých plniv dochází vlivem jejich orientace ke směrovosti určitých vlastností, např. smrštění je větší ve směru kolmém na vlákna než ve směru vláken. Anorganická vlákna mají větší tepelnou stabilitu a ovlivňují elektrickou i tepelnou vodivost polymerní matrice (u minerálů o řád vyšší než u polymerů). S tím souvisejí i vlastnosti jako je měrné teplo (u minerálů asi poloviční než u polymerů) nebo součinitel tepelné roztažnosti (nižší než u polymerů). Výsledným efektem je u nevláknitých plniv rychlé zchlazení výrobku ve formě, menší a rovnoměrné smrštění tudíž celkově kratší výrobní cyklus a tvarově a rozměrově stabilnější výrobky. [10, 31, 38]

2.3.2.2.3 Rozměry částic plniva

Velmi často je používán pojem efektivní částice, ale její vymezení je velmi složité. Efektivní částice by měla mít velikost, a tedy i plochu, na které dochází ke styku částice s matricí, odpovídající průměrné hodnotě stanovené z částic, které se ve výsledném kompozitním systému nacházejí. Chování kompozitu by se pak mohlo zjednodušeně pomocí tohoto parametru (s ohledem na typ matrice a původ plniva) dále generalizovat, ale vzhledem k poměrně komplikovanému určení výsledné distribuce tvarů a velikostí částic má efektivní částice spíše jen teoretický význam. Jednou z možností, jak vůbec přiřadit efektivní částici jeden rozměr, aby bylo možné vzájemně porovnávat systémy s různými tvary částic, je použití tzv. sférického konceptu, kdy efektivní částice má tvar koule, která má objem rovný objemu pozorované částice, viz kapitola 2.6.6. Pro celkové hodnocení vlastností výsledného kompozitního materiálu však není zcela možné vyloučit tvar. Je zřejmé, že jiných výsledků bude dosaženo se sférickými částicemi a jiných s vláknitými. [23, 29, 31]

2.3.2.2.4 Vliv tvaru plniva a distribuce

V závislosti na metodě získávání plniva mohou mít částice různý tvar. Naměřená distribuce, a to jak tvaru, tak i velikosti, vypovídá pouze o zastoupení jednotlivých rozměrů v celkovém objemu plniva po procesu mletí. Během samotného míchání kompozitu, granulaci a následném zpracování (buď technologií injekčního vstřikování nebo vytlačování) jsou vlákna opět deformována a konečná distribuce se bude měnit v neprospěch zastoupení delších vláken. [29, 31]

S tvarem plniva je úzce spjata i výsledná orientace plniva v kompozitu, a to hlavně u vláknitých plniv. Při použití určitého plniva dosáhneme mnohem větší pevnosti u plniv vláknitých (při působení síly ve směru orientace plniva), než při aplikaci tohoto plniva ve formě částic. [13, 29]

2.3.2.2.5 Vliv měrné hmotnosti plniva

Nejrozšířenější polymery mají měrnou hmotnost v rozmezí 0,85 - 1,4 g/cm³ a většina vyztužujících plniv má měrnou hmotnost od 2,3 do 2,8 g/cm³, (přírodní vlákna mají měrnou hmotnost 1,2 až 1,6 g/cm³). O celkovém vlivu měrné hmotnosti plniva rozhoduje především jeho koncentrace v

kompozitu. Existují i dutá plniva, které snižují měrnou hmotnost kompozitů v maximální možné míře. [38, 39]

2.3.2.2.6 Vliv objemového podílu plniva

Celkové vlastnosti kompozitu jsou dány nejen typem matrice a kompozitu, ale zásadním kritériem je i celkový objemový podíl plniva v kompozitu (koncentrace). [3]

Schopnost částic vyplnit prostor přímo souvisí s jejich geometrií a velikostí a je velmi důležitá při vyšších koncentracích plniv v kompozitu. Maximální zlomek stěsnání nám potom dává údaj, kolik hmotnostních procent určitého plniva může být maximálně obsaženo v kompozitu, aby výtlačná plniva svoji funkci ještě efektivně, což znamená, že částice budou v kontaktu pouze s matricí a jen minimálně nebo vůbec se nebudou dotýkat navzájem. Při zjednodušených úvahách lze opět reálnou částici převést na sférický útvar o stejném objemu a při přesném uložení částic je možné dosáhnout efektivního vyztužení při obsahu až 74-ti hmotnostních procent. V reálných podmínkách je potom možno efektivně plnit kompozity do 60-ti až 65-ti hmotnostních procent. Vše ale samozřejmě vychází z geometrie a povrchového reliéfu částic. Vodítkem pro určení maximálního zlomku stěsnání (MPF) mohou být testy absorpce oleje. Proces míchání by měl být identický s procesem výroby konečného kompozitu. Vybraný olej by se měl svou viskozitou a polaritou co nejvíce blížit charakteru taveniny polymeru použitého pro matrici. V praxi se mohou výsledné vlastnosti zhoršovat ještě před dosažením maximálního zlomku stěsnání, proto se jako reálná hranice bere 90 % ze zjištěného MPF. Pokud je nutné naplnit kompozit co nejvyšším hmotnostním objemem částic, potom je nutné mít velmi přesně řízenou distribuci velikostí částic tak, aby jemné částičky co nejlépe vyplnily mezery mezi částicemi většími.

Jedinou výjimkou, kdy je naopak vyžadován vzájemný kontakt částic, je zvýšení vodivostních parametrů kompozitu, a to především zlepšení elektrické vodivosti. [10, 26, 39]

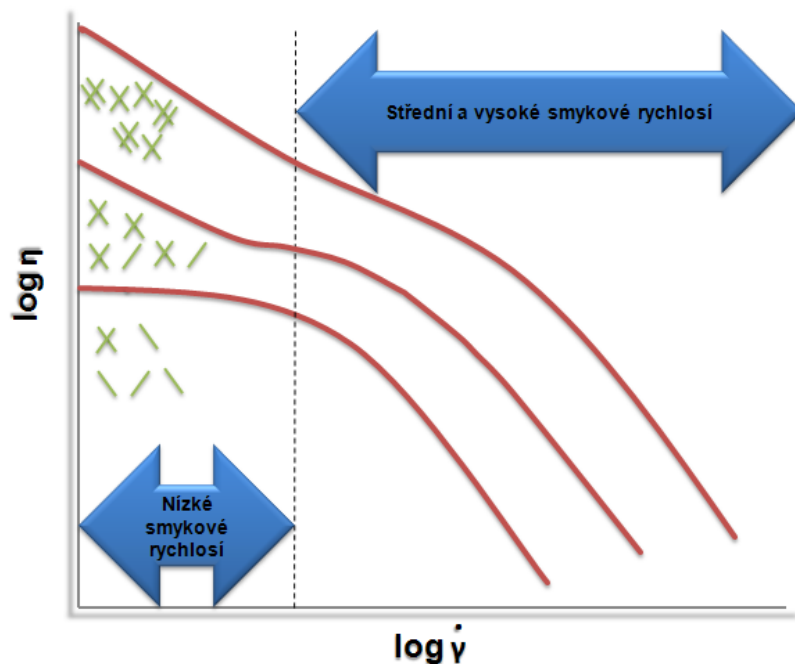
Z hlediska dosažitelného stupně plnění je důležitá délka a orientace vláken. Krátká náhodně orientovaná vlákna nedosáhnou v kompozitu

takového stupně koncentrace jako vlákna dlouhá nebo uspořádaná do rohoží. [13]

2.3.2.2.7 Vliv plniva na viskozitu polymerní matrice

Tavenina polymeru se řadí mezi neneutonské kapaliny a s rostoucí smykovou rychlostí její viskozita klesá. Na tomto základním fyzikálním procesu se nic nemění ani po přidání vyztužujících aditiv do základní polymerní matrice. [26]

Tavenina kompozitního systému se chová jako suspenze, kde jsou částice s větší hustotou distribuované v celém objemu tekutiny (taveniny polymeru) o menší hustotě. Pokud je matrice tvořená látkou s neneutonským chováním, potom přítomnost plniva ještě více komplikuje reologické chování celého systému. Z hlediska výplně je pro výslednou viskozitu nejdůležitější koncentrace plniva. Mezní hodnotou je tzv. kritická koncentrace, pod jejíž hranicí stoupá viskozita pomalu a lineárně s rostoucí koncentrací, ale nad kritickou koncentrací je nárůst viskozity mnohem rychlejší a nemá již lineární průběh. Tento jev je markantní především při menších smykových rychlostech.



Obrázek č. 11: Závislost viskozity na smykové rychlosti pro různě stupně obsahu aglomerátů [30]

Dále má nezanedbatelný vliv na interakci s taveninou povrchový reliéf částic plniva (který může být dodatečně modifikován), přítomnost shluků plniva a chemických činidel, která posilují vazbu

mezi maticí a plnivem nebo lubrikantů a změkčovadel. [10, 30]

Při malém smykovém namáhání má plnivo možnost tvořit primitivní strukturní síť, která výrazně omezuje tekutost taveniny. Po prolomení určité hranice smykové rychlosti je potom toto uspořádání plniva rozrušeno a ve výsledném ustáleném toku dominuje reologické chování matrice (plnivo se orientuje). S dalším růstem smykové rychlosti dále dochází k uspořádání plniva především v závislosti na jeho velikosti a tvaru (viz obr. 11) a rozdíl mezi tekutostí taveniny plněného a neplněného polymeru se zmenšuje. Obecně tedy platí, že tavenina polymerního kompozitu vykazuje mnohem větší odchylky od chování newtonských kapalin než tavenina neplněného polymeru. Jednou z těchto odchylek je i výrazné zploštění rychlostního profilu taveniny kompozitu v kruhovém kanálu. Tento jev spolu se změnou orientace vláken v kapiláře vlivem rostoucího smykového namáhání je dominantní při pohybu taveniny polymerního kompozitu plnicím systémem vstříkovací formy. [41]

Dalším znakem viskoelastických materiálů je tvarová paměť, jejíž nositelkou u polymerních kompozitů je hlavně matrice. Čím je větší koncentrace vyztužujícího plniva ve výsledném kompozitu, tím menší je zpětná deformace po uvolnění deformačního napětí, což znamená, že s rostoucím množstvím plniva se snižuje schopnost taveniny se elasticky deformovat. [30]

- Efekt tvaru částic plniva na viskozitu taveniny polymerní matrice
 - a) Kulovité

Při zvýšení koncentrace plniva dochází k nárůstům jevů, jako je zvyšující se objem částic plniva, které během tečení přicházejí do kontaktu, zvýšení interakcí mezi částicemi, sílící efekt odpuzování u elektrostaticky nabitých částic, či různé orientace částic v různých oblastech toku. Z dalších studií vyplývá, že pokud jsou částice plniva menší než 10 μm , potom viskozita u koncentrovaných suspenzí neneutronských materiálů roste s klesajícím průměrem kulovitých částic a pro průměry částic větších než 10 mikronů viskozita roste lineárně s rostoucím průměrem. [30, 38, 41]

b) Jehlicovitě

U jehlicovitých částic je opět mnohem vyšší pravděpodobnost kontaktu částic při větších koncentracích, čímž dojde k jejich rotaci. Viskozita suspenze se zvýší až trojnásobně při použití dlouhých vláken, než u suspenzí s krátkými vlákny ve stejné koncentraci. [10, 30, 42]

Z technologického hlediska má na zpracovatelnost polymerních kompozitních materiálů částicové plnivo zásadní vliv.

- Efekt velikosti částic plniva na viskozitu taveniny polymerní matrice

Vliv velikosti částic může být zanedbatelný při vysokých smykových rychlostech, protože při tomto stupni smykového namáhání je výsledné reologické chování řízeno vlastnostmi matrice, u které dochází k prudkému poklesu viskozity a při nízké smykové rychlosti jsou reologické vlastnosti řízeny plnivem. [39, 41]

- Efekt distribuce velikostí částic plniva na viskozitu taveniny polymerní matrice

Realizované experimenty vedly k závěru, že s větším poměrem jemných částic v suspenzi klesá viskozita v porovnání se systémy, které při stejné koncentraci obsahují více větších částic. Naopak se neprokázaly téměř žádné změny v porovnání suspenzí obsahujících pouze jemné částice a po přidání i malého procenta částic hrubých. Je tedy možné říci, že při širší distribuci velikostí vláken dochází k menší vzájemné interakci, a tudíž k poklesu viskozity. Experimentálně bylo zjištěno, že viskozita v systému s dvěma délkami částic má své minimum při 25-ti % zastoupení malých částic. [10, 30, 31]

- Efekt povrchu částic plniva na viskozitu taveniny polymerní matrice

Povrchový profil částic má rovněž významný vliv na výslednou viskozitu kompozitních materiálů. Obecně bylo prokázáno, že systémy plněné nepravidelnými částicemi mají větší viskozitu než systémy plněné sférickými částicemi. Další studie ukazují, že suspenze plněné částicemi s ostrými výběžky dosahují vyšší viskozity než suspenze se zaoblenými

hranami. Zvýšení viskozity je zapříčiněno zvýšením tření mezi maticí a plnivem a mezi plnivem vzájemně. Částice s poměrem stran kolem hodnoty 1 (krátká vlákna a vločky) se dostávají do interakce s taveninou matrice v menší míře než částice s celkově větší kontaktní plochou (čím tenčí a delší částice, tím více jich je v jednotce objemu při celkově stejném objemovém zastoupení). Nepravidelný povrch také snižuje smáčivost částic taveninou matrice. [30, 41]

- Efekt gradientu rychlosti částic plniva na viskozitu taveniny polymerní matrice

Různý gradient rychlosti v kanálu válcovitého průřezu způsobuje dva základní efekty. Prvním je migrace částic plniva od stěn směrem ke středové ose válcovitého kanálu. V okolí stěn je potom možno pozorovat snížené koncentrace pevné fáze. Druhým jevem je rotace částic plniva, kterou je možno sledovat u systémů s vyšší koncentrací plniva, což rovněž přispívá k nelineárnímu nárůstu viskozity. Naopak snížení viskozity za zvýšeného smykového zrychlení může být způsobeno rozpadem aglomerátů. [39, 40]

- Vliv flokulace částic plniva na viskozitu taveniny polymerní matrice

Stupeň flokulace (tvorby agregátů) dispergovaných částic vysoce ovlivňuje reologii celého kompozitního systému. Dle typu částic lze u smykového toku sledovat za přítomnosti agregátů jak pseudoplastické chování (pokles viskozity s rostoucí smykovou rychlostí), tak i dilatantní chování (viskozita roste s rostoucí smykovou rychlostí). Při použití jílových plniv bylo u agregátů pozorováno pseudoplastické chování a u koalinové suspenze dilatantní chování do smykové rychlosti 2000 sek^{-1} a nad touto rychlostí se suspenze chová jako Binghamova kapalina. Rozkladu agregátů lze dosáhnout zvýšeným smykovým namáháním, částice plniva však musejí překonat energetickou bariéru flokulace. Vysoká smyková napětí však mohou způsobit i zkracování délky vláken případně zmenšování rozměrů částic plniva. Studie ukázaly, že k tvorbě agregátů tíhnou spíše menší částice plniva. [26, 29, 31]

- Další faktory ovlivňující viskozitu taveniny polymerní matrice

Pro zlepšení fyzikálních, mechanických nebo chemických procesů, případně pro zlepšení zpracovatelnosti materiálu, jsou do kompozitních směsí přidávána i různá aditiva (lubrikanty, barviva, maziva, kompatibilizační činidla atd.), která rovněž ovlivňují viskozitu kompozitního materiálu. Maziva snižují tření mezi matricí a plnivem a mezi plnivy vzájemně, barviva ovlivňují tekutost taveniny až při vyšších koncentracích a kompatibilizační činidla, která zlepšují vlastnosti na mezifázovém rozhraní mezi plnivem a matricí, mají tendenci spíše zvyšovat viskozitu taveniny kompozitu. Dle svého chemického složení a velikosti interakcí s plnivem a matricí mohou činidla za určitých podmínek působit i jako lubrikanty.

Viskozita suspenze je ovlivněna i procesy jako je krystalizace, během níž dochází v oblasti vzniku zárodků k mírnému zvýšení viskozity, a s dalším růstem krystalitů je nárůst viskozity mnohem výraznější.

Dalším faktorem je například vliv elektrostatického náboje na povrchu částic plniva, a to především u vyšší koncentrace plniva. Elektrostatické interakce zvyšují soudržnost struktur tvořených částicemi plniva, což zvyšuje odpor při nižších smykových rychlostech.

Výsledný dopad všech těchto jevů na viskózní chování taveniny kompozitu je výrazně ovlivněn zpracovatelskými podmínkami, kterými je daný materiál vystaven. [30, 39, 41]

2.3.2.2.8 Vliv přítomnosti plniva na průběh zpracování kompozitu

Částice rozptýlené v tavenině mají velmi výrazný vliv na její tokové a elastické chování. Výsledné rozmístění částic plniva, a z toho vyplývající mechanické a fyzikální vlastnosti dílu, je dáno průběhem plnění tvarové dutiny formy. Tekutost materiálu v určitém intervalu technologických parametrů (jako je teplota a tlak) je potom základním kritériem pro hodnocení zpracovatelnosti daného materiálu. [10, 26, 43]

Dalším důležitým faktorem je tvrdost částic plniva (čím tvrdší, tím větší opotřebení zpracovatelského zařízení). Největším problémem, se kterým se při zpracování plniv (a to především z rostlinného a živočišného původu) setkáváme, je jejich navlhavost, kterou je třeba minimalizovat zvláště u

kompozitů s polyamidovou nebo polyesterovou matricí (polární polymery). Pro zpracování kompozitů s přírodními vlákny je podstatné jejich vysušení, protože na mezifázovém rozhraní má voda účinky separačního činidla. Vlivem odpařování vznikají volné objemy, což je dalším nežádoucím faktorem. Teplota sušení se potom odvíjí hlavně od typu matrice a vlákna a jeho obsahu v kompozitu. Dalším omezením zpracovatelnosti je teplota, která by neměla přesáhnout 230 °C, aby nedošlo při zpracování k degradaci vláken, což vylučuje většinu konstrukčních materiálů použitelných jako matrice. [6, 19, 25]

Samotné smíchání matrice a plniva a následná granulace je ztížena faktory jako tvorba agregátů a obtížné dávkování většiny rostlinných a živočišných vláken vzhledem k jejich velké stlačitelnosti a vzájemné přilnavosti. Proces přípravy a vlastního zpracování kompozitu musí zajistit dostatečné obalení jednotlivých vláken matricí, aby vlivem nekompaktního mezifázového rozhraní nedocházelo ke snížení vyztužujícího efektu vláken. Při samotné kompaundaci i následném zpracování granulátu jsou vlákna vystavena velkému smykovému zatížení a dochází i k jejich deformacím a zkracování. Pro zlepšení zpracovatelnosti je možné využít i různá aditiva s lubrikačním účinkem, ale výsledné chování taveniny polymeru při zpracování vychází především z koncentrace implementovaného plniva. [3, 10]

- Extruze kompozitů

Pro přípravu kompozitních materiálů jsou dnes preferovány dvoušnekové extrudéry. Hlavním zpracovatelským procesem je zde intenzivní míchání, rozrušování aglomerátů, homogenní rozptýlení částic plniva a odvedení těkavých látek. Technologická omezení spočívají především v teplotě degradace plniva a minimálnímu poškození vláken šneky extrudéru. Hlavními parametry jsou rychlost šnekování, konstrukce šneku a teplota tavicí komory. [19, 26, 29]

- Injekční vstřikování kompozitů

Zatímco pro extruzi jsou vhodnější materiály s vyšší molekulovou hmotností a tvarovou stálostí, které umožňují kontinuální výrobu, tak pro

injekční vstřikování jsou mnohem vhodnější materiály, které mají hlavně v oblasti zpracovatelských teplot minimální viskozitu, což je limitujícím faktorem. [19, 37, 39]

U technologie injekčního vstřikovací má na výslednou reologii, a tudíž i vlastnosti významný vliv také geometrie vtokového systému a dílu (tvarové dutiny formy) a technologické parametry jako je kromě teploty a tlaku i vstřikovací rychlost. Z hlediska mechanických vlastností je zásadní i jeho konstrukce a rozmístění vtokového systému. Pokud tavenina musí obtékat nějakou překážku, tak v místě opětného spojení toku vzniká studený spoj s výrazně nižšími mechanickými vlastnostmi. U plněných polymerů je potom tato diference vlastností ještě mnohem výraznější (rozdíly v pevnosti rostou s rostoucím poměrem stran vláken), protože dvě vzniklá čela se spojí tzv. tupým svarem, nedojde k vzájemnému proniknutí plniva skrz tuto oblast a vlákna jsou zde pak orientována v nejméně vhodném směru pro vyztužení dílu. Obecně lze říci, že u vláknitých plniv je ztráta pevnosti v místě studeného spoje o 50 %, desková plniva o 30 % a sférická či kubická plniva o 15 %. [10, 31, 37]

Hlavními problémy spojenými s využíváním rostlinných a živočišných vláken u kompozitních materiálů zpracovávanými injekčním vstřikováním je problematické udržení kvality jednotlivých šarží dodávaných vláken, špatná kompatibilita hydrofilních vláken a hydrofobní polymerní matrice a omezená zpracovatelnost rostlinných a živočišných vláken, kdy za limitní teplotu je obecně považováno 230 °C. Nejpoužívanější termoplasty s odpovídající teplotou zpracovatelnosti jsou PP, PE, ABS, PS, PVC, PA 6 a PA 6,6. Vzhledem k menšímu opotřebení zpracovatelských nástrojů může být do kompozitů implementován vyšší objemový podíl vláken, než je tomu u vláken skelných, a to 50 až 65 hmotnostních procent. Rostlinná a živočišná vlákna se vyznačují velkou délkou distribucí, a to u krátkých vláken v řádech mikrometrů až milimetrů. [29 40]

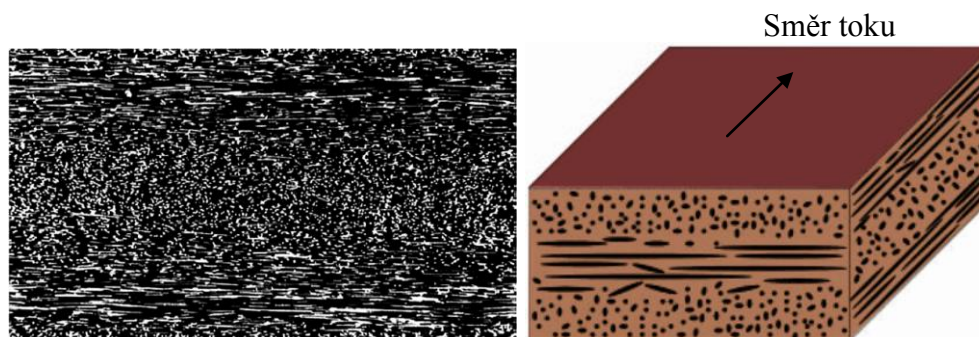
2.3.2.3 Morfologie kompozitního materiálu

U kompozitních materiálů jsou pro výslednou nadmolekulární strukturu kromě typu matrice rozhodující i koncentrace plniva a jeho velikost a povrchový reliéf, tedy oblast, kde se tvoří fázové rozhraní mezi oběma

systémy a kde je pohyblivost polymerních řetězců výrazně omezena. U rozměrových parametrů částic plniva je důležitá i jejich distribuce. Dalším faktorem, který je nutné vzít v úvahu je to, že částice plniva se nechovají pouze jako izolované jednotky, ale tvoří i náhodné celky a shluky. Chování aglomerátů je potom závislé na velikosti vzájemné interakce částic. Během zpracování potom tato seskupení nemusí být zcela rozptýlena, což opět ztěžuje predikovatelnost chování výsledného kompozitu, které vychází z takto „rozmanité“ morfologie. [31, 42]

U semikristalických polymerů plnivo ovlivňuje i počet krystalitů (stupeň krystalinity) a směr jejich růstu. Povrch plniv může poskytnout velké množství nukleačně vhodných míst, což ovšem závisí i na funkčních skupinách na povrchu částic plniva a na jeho případných povrchových úpravách. Nukleace na povrchu plniva příznivě ovlivňuje i výslednou přilnavost polymerní matrice a částic plniva. [10]

Na průřezu vstřikovaného dílu s krátkovláknými plnivými je možné pozorovat tři oblasti s různou orientací vláken, která vychází i z chování toku neplněného materiálu. Z obrázku 12 je zřejmé, že nejmenší orientace vláken je v povrchové (tzv. zamrzlé) vrstvě. Ve střední (přechodové vrstvě) jsou potom vlákna orientována paralelně ve směru toku a v jádru, kde jsou smykové síly největší, jsou vlákna orientována ve směru příčném ke směru toku taveniny (vše v závislosti na tloušťce stěny výrobku). S rostoucí tloušťkou dochází k poměrnému zvětšování vrstvy jádra. Naopak intenzivní chlazení vstřikovací formy rozšiřuje oblast paralelního uspořádání krátkovláknitých plniv. [29, 30]



Obrázek č. 12: Orientace vláken plniva v závislosti na toku matrice a velikosti tepelného gradientu [29]

2.3.3 Mezifázové rozhraní

Aby se kompozit jevil a choval jako zcela kompaktní materiál, tak je třeba zajistit komplexní a co nejpevnější kontakt mezi všemi systémy, které obsahuje. Toto mezifázové rozhraní je podstatné především pro přenos zatížení z matrice na výztuž a zásadně tak ovlivňuje i fyzikální a procesní vlastnosti. Kvalita mezifázového rozhraní je ovlivněna faktory jako smáčivost výztuže taveninou dané matrice, viskozitou taveniny matrice a povrchovým profilem výztuže. Z fyzikálního hlediska je také důležitá například tepelná roztažnost všech fází. Zásadní vliv na kvalitativní charakter mezifázového rozhraní má povaha vazeb mezi matricí a výztuží. Nejslabší vazby jsou vazby čistě mechanické, které jsou zajištěny pouze vzájemným zaklíněním a třením jednotlivých systémů. Tyto vazby jsou dominantní především u vzájemně inertních fází (např. keramické kompozity). Fyzikální vazby jsou asi nejčastějším případem vzájemné provázanosti dvou systémů a spojení vychází především z interakcí mezi dvěma dipóly, nebo jsou síly přenášeny prostřednictvím tzv. Van der Waalsových můstků. Posledním a nejpevnějším typem vazeb jsou vazby chemické a reálně takovéto vazby vznikají ve dvou etapách. V první etapě dojde ke vzájemnému průniku elementárních složek jednotlivých systémů (tzv. prodifundování) a ve druhé etapě pak obvykle následuje chemická reakce za vzniku mezivrstvy (mezifázového přechodu). Hranice mezi silnými Van der Waalsovými fyzikálními silami a chemickými vazbami není jasně specifikována. Teoreticky je vznik chemických vazeb popisován jako chemické roubování. Nadměrné roubování vyvolávající vysoký stupeň adheze však může vést i k velmi nerovnoměrnému rozptýlení plniva v materiálu. [14, 23]

2.3.3.1 Mezifázové rozhraní u kompozitů s polymerní matricí

Pro efektivní transfer zatížení především mechanického charakteru je důležité dosáhnout rovnocenných vazeb, a to na celém povrchu plniv v mikroskopickém měřítku. Pokud je kontinuita mezifázového rozhraní oslabena nebo narušena, může docházet k vytahování částic plniva, a tím i ke zmenšení jeho posilujícího charakteru. Řízením tvorby vazeb v

mezifázovém rozhraní může být kontrolována pevnost a houževnatost kompozitního materiálu. [29, 32, 44]

Vzhledem k vzájemnému fyzikálnímu a chemickému působení jednotlivých systémů není rozhraní u dvousložkového kompozitu vztaženo pouze na plochu kontaktu obou fází. Do mezifázového rozhraní patří i oblast, která je deformovaná tepelnými dilatacemi jednotlivých fází způsobenými jejich různou tuhostí a tepelnou roztažností. Z chemického hlediska má rozhraní strukturu shodnou se strukturou matrice (pokud přilnavost není zesílena chemickými vazbami nebo chemickými kompatibilizátory), ale z morfologického hlediska má mezifázové rozhraní zcela jiné uspořádání, což je způsobeno výrazným snížením pohyblivosti makromolekulárních segmentů v této vrstvě, kde dochází ke kotvení makromolekul na povrchu plniva. [31, 43]

Faktory, které působí na mezifázové prostředí ze strany polymeru, jsou především inter- a intra-molekulární síly (jejich velikost), molekulová orientace a konformace v oblasti mezifázového rozhraní. Dalšími faktory jsou například povrchové napětí částic plniva nebo kontaktní úhel mezi plnivem a matricí (je měřítkem stupně smáčivosti a v ideálním případě by měl být nulový). [10, 38]

2.3.3.2 Typy mezifázového rozhraní

Pokud je polární výplň začleněna do nepolárního polymeru, tak bez dalších modifikací nebo chemických modifikátorů nedochází téměř k žádným interakcím. Plnivo pak pouze snižuje objem matrice a spíše zhoršuje její výsledné vlastnosti. [6, 29]

Plnivo vykazuje určitou afinitu k polymerní matrici, a to už ze své fyzikálně-chemické podstaty nebo vlivem jeho povrchové modifikace. Vzájemná vazba tedy zvyšuje tření mezi plnivem a matricí a zlepšuje tak přenos zatížení. Rozsah vyztužujícího efektu je tedy přímo závislý na pevnosti propojení mezi výplní a matricí. [26, 43]

2.3.3.3 Jevy na mezifázovém rozhraní

Pro popis jevů, ke kterým dochází na mezifázovém rozhraní, bylo vyvinuto mnoho teorií. [30, 38, 41, 44]

a) Teorie chemického provázání

Teorie je založena na spojovacím prostředku, jehož aktivní skupiny reagují a vážou se z jedné strany na částice plniva a na druhém konci na makromolekuly matrice. Koncept je jedním z nejstarších a je i v současnosti nejpoužívanějším pro popis mezifázového rozhraní.

b) Teorie smáčivosti povrchu

Druhá teorie vychází z faktu, že těsného kontaktu mezi matricí a plnivem je dosaženo dokonalou smáčivostí částic plniva taveninou polymerní matrice. Tato teorie vyžaduje maximální kontaktní plochu na rozhraní obou systémů. Spojovací prvky zvyšují přirozenou afinitu polymeru a plniva. Obecně vyšší afinitu mají polární polymery ve srovnání s hydrofobními matricemi. V praxi je teoretická adsorpce polymeru limitována vlhkostí a nečistotami na částicích plniva. Povrchová smáčivost proto není dostatečně určujícím faktorem, který by popsal výslednou pevnost na mezifázovém rozhraní.

c) Teorie deformovatelných vrstev

Teorie zahrnuje koncept povrchové modifikace částic silanem, který navazuje na mezifázové rozhraní, které působí jako nárazníkové pásmo pro pohlcování napětí a zpomalení šíření trhlin. Postupně byla teorie upravována a rozšířena o preferenční adsorpce, které už pracují s faktem, že pružnost mezifázového rozhraní je ovlivněna kromě chemické podstaty plniva a matrice i povrchovou úpravou. Výsledná teorie je použitelná především pro popis mezifázového prostředí především reaktoplastů a hydrofobních plniv.

2.3.3.4 Navlhavost na mezifázovém rozhraní

Predikce chování plniva, a tedy i výsledného kompozitu je velmi závislá na znalosti vlivu přítomnosti vlhkosti, a to především u aplikací, kde dochází ke kontaktu výrobku s vodou nebo kde je výrobek trvale vystaven vzdušné vlhkosti. Předpokládá se, že na rozhraní fází je zvýšená volná entalpie, která usnadňuje difúzi molekul vody. Celá problematika je dále komplikována faktory jako je tvar a koncentrace plniva, či ději, které probíhají na rozhraní mezi oběma fázemi. Kromě zhoršení kvality a snížení izolačních, či mechanických vlastností přítomnost vody způsobuje i tvarové změny vlivem např. bobtnání. [3, 31]

2.3.3.5 Faktory ovlivňující mezifázové rozhraní

- Geometrie plniva

Geometrie plniva má zásadní vliv na interakci mezi plnivem a matricí. Při dané koncentraci plniva je stupeň vyztužení přímo úměrný velikosti povrchové plochy částic. Příliš velká plocha povrchu plniva však může vést k nadměrné tvorbě aglomerátů, a tím k omezení celkového obklopení jednotlivých částic matricí vlivem vysoké mezifázové energie. Plocha závisí na velikosti, tvaru a pórovitosti částic. [42, 44]

- Objemový podíl

Vzhledem k velké diferenciaci v hustotách jednotlivých typů plniv je udávána koncentrace především ve hmotnostních procentech. Některé fyzikální a mechanické vlastnosti vykazují výrazné změny v určitých kritických objemových poměrech. V tuhé fázi s růstem koncentrace plniv v kompozitu nebo s růstem celkové povrchové plochy plniv roste i celková velikost fázového rozhraní s omezenou hybností makromolekul. [13, 29, 41]

- Povrch plniva

Povrch plniva má zásadní vliv na tření mezi matricí a plnivem, tím na přenos síly přes mezifázové rozhraní. Hladký povrch plniva minimalizuje přilnavost polymeru k plnivu (mechanické ukotvení částice v matrici), ale pravidelný povrch vykazuje vyšší smáčivost. [31, 44]

- Smáčivost

Pro dosažení účinných vazeb mezi částicemi plniva a matricí musí být oba systémy v bezprostředním kontaktu, což zajišťuje dobrá smáčivost plniva taveninou matrice. Tato charakteristika vychází z relativní mezifázové energie mezi kapalnou, pevnou a je obklopující plynnou fází. Teoreticky je měřítkem smáčivosti kontaktní úhel mezi kapalinou a povrchem pevné fáze a čím je kontaktní úhel menší (čím více se kapka tekutiny rozprostře po povrchu částice), tím vyšší smáčivost daný systém vykazuje. Jinak řečeno, aby došlo ke smáčení povrchu částic plniva, tak povrchové napětí pevných částic musí být vyšší než povrchové napětí taveniny polymerní matrice. Dalším parametrem, který má významný vliv na smáčivost, je polarita

povrchu obou fází (počet polárních složek na povrchu, a to jak taveniny, tak plniva). Čím vyšší jsou potom polarity, tím lepší smáčivostí povrchů je dosaženo. Povrchová polarita částic plniva je proto často modifikována. Způsobů úpravy povrchu (hlavně částic plniva) je mnoho, je to například oxidace, tepelná modifikace, modifikace plazmou, bombardování iontovými částicemi, nebo vysrážení se páry na povrchu částic. Vždy jde o úpravu stávajících reaktivních skupin nebo vytvoření nových. Další možností, jak zvýšit smáčivost je přidáním činidel, které vytvoří mezi oběma fázemi chemické vazby, viz kapitola 2.2.3. [10, 41, 44]

Ze strany matrice negativně ovlivňují výslednou smáčivost i nehomogenity v tavenině polymeru nebo přítomnost vody. Mezi další faktory patří i například uzavírání vzduchových bublin mezi povrchem plniva a matricí, což je řízeno rychlostí, s jakou je částice plniva polymerní matricí obkloповána. S klesající smáčivostí rovněž roste nehomogenita disperze částic plniva v matrici. [10, 30]

2.3.4 Predikce vlastností kompozitních materiálů s polymerní matricí

Kvantitativně je velmi složité predikovat výsledné vlastnosti kompozitního materiálu, protože závisí nejen na vlastnostech všech zúčastněných systémů, ať už mechanických, fyzikálních nebo chemických, které tvoří výsledný kompozit, ale závisí rovněž na technologických procesech, kterými materiál prochází během přípravných operací (zpracování a příprava vláken, granulace a sušení výsledného granulátu atd.) a během vlastního zpracování ve výsledný produkt (vliv technologických parametrů na orientaci a výslednou distribuci plniva, možnou degradaci atd.). Produkty plněné krátkými vlákny vykazují menší mírou anizotropie vlastností s variabilní orientací a distribucí vláken v průřezu dílu. [10, 29, 31]

Teoreticky kvantifikovat lze pouze vlastnosti jako jsou hustota, nebo náklady na hmotnostní jednotku kompozitního materiálu, které nejsou závislé na tvaru plniva ani na úpravách povrchu částic pro zlepšení vlastností mezifázového rozhraní plnivo / matrice. Další vyjádření především mechanických vlastností v sobě již zahrnují členy, které podchycují vliv tvaru částic, jejich orientaci na směr působící síly, interakce mezi částicemi při

vyšším obsahu plniva v kompozitu a rozptýlení částic v kompozitu, které je za ideálních podmínek považováno za rovnoměrné. Ani takto modifikované rovnice však neposkytují zcela přesné výsledky. [31, 37]

2.4 Technologie přípravy plněných polymerních kompozitů

Kompaundace by měla zajistit rovnoměrnou disperzi částic plniva v polymerní matici za vzniku homogenního systému, aniž by uvnitř struktury vznikaly morfologické variace. Pohyb částic je při míchání dán tvarem částic a rychlostními poli, které se ve směsi tvoří. Lepší disperze částic plniva je možno dosáhnout vyšším smykovým napětím. U nevyztužujících plniv potom není vyžadováno tak homogenní rozptýlení částic jako u plniv vyztužujících. Limitujícím faktorem je soudržnost částic plniva, neboť při jejím porušení vlivem vysokého smykového zatížení je snížena vyztužující funkčnost plniva. Při tvorbě polymerních kompozitů jsou zanedbatelné jevy jako molekulová difúze, a to i při turbulentním proudění. Dominantním jevem, který se u míchání kompozitních systémů projevuje, je nucený konvektivní tok, při kterém dochází k přenosu látky a energie prouděním. Míchání je dále rozdělováno na dva základní typy. Distribuční míchání je operace, která slouží ke zvýšení rovnoměrnosti rozmístění částic plniva v matici. Distribuce může být zcela náhodná, potom nelze predikovat finální rozložení částic nebo řízená, přičemž smykové napětí přenášené na částice by mělo mít takovou velikost, aby překonalo kohezní síly mezi jednotlivými částicemi v aglomerátech. Distribuční míchání by mělo především zajistit přesun částic tak, aby nedošlo ke zvýšení jejich vzájemných kontaktů (kontaktů jejich styčných ploch). Druhým typem je míchání disperzní, které je způsobeno laminárním prouděním a hlavní funkcí je rozbití aglomerátů nebo svazků částic plniva. V ideálním případě by mělo být míchání složené z obou typů. [45, 46, 47, 48]

2.4.1.1 Kompaundační zařízení

Při tvorbě kompozitních systémů je nutno projít čtyřmi kroky. Prvním je začlenění částic plniva do matrice, ke kterému se váže druhý krok, a tím je naprosté smáčení částic plniva maticí. Při samotném míchání je dále nezbytné rozložit aglomeráty, které jsou tvořeny především působením van

der Waalsovými a elektrostatickými silami mezi částicemi plniva. Poslední krok by měl zajistit konečnou distribuci částic plniva v polymerní matrici. [47, 49]

V současnosti je kompaundace již téměř výhradně prováděna na jedno- nebo dvou-šnekových extrudérech a to především proto, že jejich produkty jsou konzistentní a je možno je jednoduše začlenit do automatických linek, které zajistí úpravu vzniklého kompozitu na dále snadno zpracovatelnou formu (granule pro injekční vstřikování nebo fólie či desky pro tvarovací operace). [46, 47]

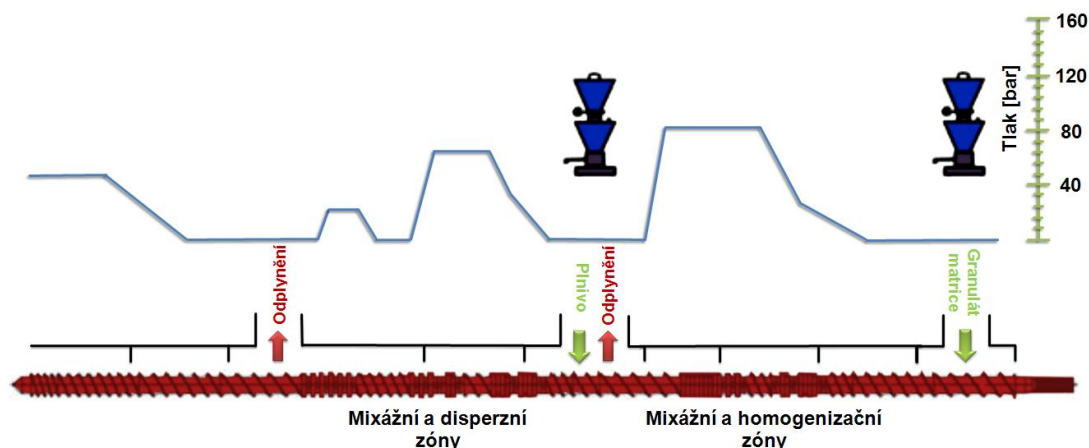
2.4.1.1.1 Výběrová kritéria

Zařízení by mělo být schopno vyvinout dostatečně velké smykové napětí, aby bylo možné rozrušovat aglomeráty. Dalším výběrovým kritériem jsou teplotní limity, kterým mohou být materiály zatěžovány. Typ vláken rozhoduje o nutnosti speciální úpravy kompaundačního zařízení, aby nedocházelo k přílišnému opotřebením zařízení nebo reakcím (koroze či abraze). Konstrukce by měla dovolovat jednoduché čištění a adaptaci pro přechod na jiný materiál. Zařízení musí zajistit ustálené opakovatelné podmínky míchání, aniž by byla překročena teplota degradace použitých materiálů. Všechny částice by měly být vystaveny zvýšeným teplotám a smykovému namáhání jen po dobu nezbytně nutnou pro jejich disperzi v matrici. Zařízení by mělo zajistit přesné tepelné řízení celého procesu kompaundace. [45, 46, 49]

2.4.1.1.2 Typy kompaundérů

Míchací mlýny byly prvními míchacími zařízeními. Jednalo se o systémy, které obsahovaly dva až tři míchací válce. Válce byly protiběžné a byly vyhřívané pro možnost tavení polymerů. Nevýhodou je velká deformace plniva a problémy se začleněním plniva, což prodlužuje cyklus. Výsledná míra rozptýlení částic je však velmi vysoká. [46, 47]

Druhým krokem vývoje byly *mixéry* s uzavřenou komorou, což byly v podstatě zakrytované míchací mlýny se dvěma rotory. V tomto typu mixeru je již zajištěno jak disperzní, tak distribuční míchání. Teplotu lze regulovat i dočasným snížením otáček během kompaundace. Systém je uzavřený, proto je možné měnit tlakové poměry uvnitř prostřednictvím regulačních ventilů. Omezením je snížená možnost odvádění tekavých látek a omezená forma



Obrázek č. 13: Tlakový profil standardního jedno-šnekového extrudéru [29]

výstupního materiálu, která musí být dále granulována atd. Další komplikací je nepřesná kontrolovatelnost dávky, takže může docházet ke kvalitativním odlišnostem mezi jednotlivými produkovanými šaržemi. U modernějších strojů je tento jev minimalizován zařazením automatického systému přesného vážení a dávkování. V oblasti zpracování kaučuků je tento typ velmi rozšířen. Obecně lze dobře řídit teplotu během procesu a dosahovat tak krátkých cyklů. Zařízení je velmi robustní, vyžaduje vysoké pořizovací investice a provoz je poměrně nákladný. [46, 49]

Pro tvorbu kompozitních systémů s termoplastickou matricí jsou dnes využívány hlavně *kontinuální kompaundéry* namísto dávkových mixérů. Jsou vyhledávané pro svou udržitelnost vysoké kvality jednotlivých šarží a velký objem produkce za jednotku času (i více než 3000 kg/hod). Široká konstrukční modifikovatelnost umožňuje jednoduché přizpůsobení extrudérů potřebám zpracovávaného materiálu (jedno- nebo dvou-šnekové provedení, bloková konstrukce šneku umožňující jejich snadnou přestavbu, měnitelná pozice dávkovačů apod.). Základní funkcí je roztavení polymeru a přenesení přesně kontrolovatelného množství smykové energie, aby v tavenině byly rovnoměrně dispergovány částice plniva. Nejjednodušší konstrukci má jedno-šnekový extrudér, který je preferován pro snadné ovládání. Míchání a homogenizace je však omezená pouze na interakci šneku a stěny komory, což je kompenzováno délkou šneku, tedy velkým poměrem L/D. Jednotlivé procesy jsou zajištěny konstrukčními prvky šneku, který je tak rozdělen na části dopravní, kompresní, homogenizační a dále na mixážní a odplyňovací zóny. Přesné dávkování je regulované šnekovým dopravníkem, který je

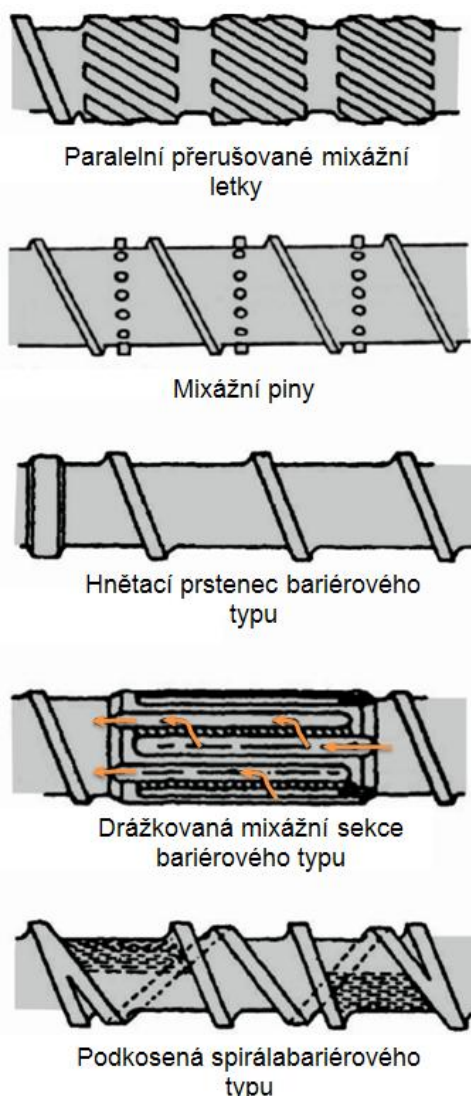
umístěn pod násypkou a dohromady tak tvoří dávkovač. V plně automatických provozech potom hladinu materiálu v násypce udržují pneumatické dopravníkové systémy napojené na sila. [46, 47, 48]

- Jedno-šnekové extrudéry

Pro jedno-šnekové extrudéry je vždy šnek rozšířen o oblast, která přispívá k distribuci plniva, aniž by lokálně výrazněji kolísal tlak nebo byla zvyšována teplota taveniny, viz obr. 13. Hnětací prvky, které zlepšují mixážní proces, mohou vycházet z designu dopravní části šneku nebo mohou mít zcela jinou konstrukci, viz obr. 14.

Postup polymeru vpřed je zajišťují třecí síly mezi taveninou polymeru a stěnami tavicí komory extrudéru.

Pokud třecí síly mezi šnekem a taveninou polymeru jsou větší než mezi taveninou a komorou, potom tavenina rotuje se šnekem a nedochází k jejímu pohybu vpřed. Tření zvyšuje teplotu taveniny, která je ještě umocněna tlakem, který působí na taveninu v kompresní zóně, ve které dochází ke kompletnímu roztavení granulí plastu. Vzhledem k velké tepelné kapacitě musí granule urazit vzdálenost několika závitů, než dosáhnou teploty tání (nebo viskózního toku). Postup tavení granulí polymeru je zobrazen na obr. 15. Jde o postupné natavování od náběhové hrany v kompresní části šneku, kde se vytvoří oblast tzv. taveninového bazénku a s postupem dalších závitů, kdy tlak i teplota roste, se



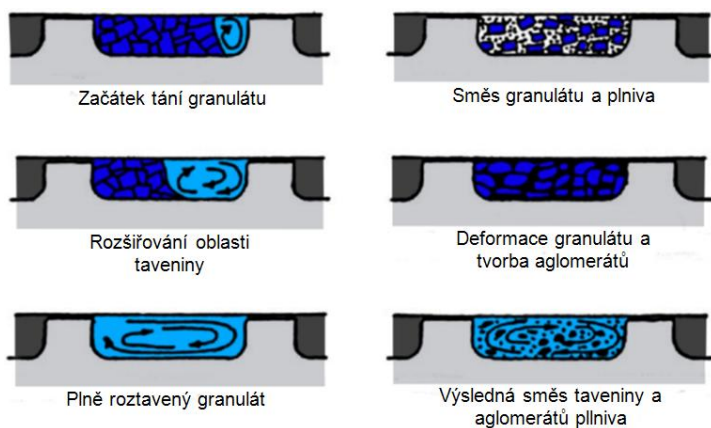
Obrázek č. 14: Konstrukce mixážních sekcí [30]

tato oblast pozvolna rozšiřuje, až vyplní celý závit. Stlačené granule polymeru se zahřívají především kondukcí mezi taveninou, granulami a tavicí komorou, radiačním zářením tavicí komory a třením (vzájemným mezi granulami, o stěny šneku a o stěny tavicí komory). Za přítomnosti plniva dochází stlačováním granulí (nejběžnější forma vstupního materiálu) ke zvýraznění efektu flokulace a tím k podpoře vzniku aglomerátů. Nejvhodnější metodou, jak se tomuto efektu vyhnout, je přidávat částice plni až do taveniny polymeru, a to nejlépe před poslední mixážní zónu šneku. [45, 48, 49]

Z hlediska smykového zatížení je lepší přidávat plnivo ve vstupní části šneku, protože je vystaveno vyššímu smykovému namáhání. Kompromisem je konstrukce šneku, která umožňuje začlenění přírodních vláken do taveniny polymeru a následně intenzivní míchání a hnětení na co nejkratší dráze, aby byly odbourány agregáty, ale nezvýšila se příliš teplota taveniny. [47, 50]

Pro maximalizaci kompaundačního výkonu je výrazný poměr L/D a dosahuje velikosti 20 až 42 dle typu polymeru, který se daným šnekem bude zpracovávat. Rozsah míchání u jedno-šnekových extrudérů je omezen, protože z okamžitého smykového napětí vyvolaného pohybem šneku vychází jak veškerý pohyb materiálu v extrudéru, tak i míchací procesy. [45, 46]

Upravené mixážní zóny potom mají zvýšit intenzitu míchání a rozbít ustálené proudění, které se v drážkách šroubovice šneku tvoří a lokálně tak dochází ke zvětšení smykového napětí. Zařazení dalších prvků (tvar pinů) do šroubovice zajišťuje rozdělení toku a tím rovnoměrné rozložení teplot taveniny v délce šneku nebo intenzivní míchání. Další prvky zvyšují tlak



Obrázek č. 15: Postup tání granulátu polymeru bez vláken (vlevo) a s vlákny (vpravo) [29]

v tavenině a bariérová úprava zajišťuje větší rozptyl částic za zvýšeného smykového napětí. [46, 48, 50]

Principiálně podobně jako

jedno-šnekové extrudéry fungují i jedno-šnekové hnětače, které však mají zcela odlišnou konstrukci šneku. Klasická šroubovice charakteristická pro jedno-šnekové extrudéry je zde pouze v oblasti násypky a zbytek šneku tvoří hnětací prvky (tzv. letky), které jsou pevně rozmístěny i na vnitřních stěnách tavicí komory (hnětací výstupky). Materiál je brzděn o hnětací výstupky a konstrukce hnětacího šneku umožňuje recipocitu pohybu, což zintenzivní hnětací efekt. Takto je dosaženo velmi vysoké disperze částic vlivem lokálně velmi vysokého smykového namáhání i při nízkých otáčkách a je tak možno velmi přesně regulovat teplotu taveniny, což je výhodné pro teplotně citlivé materiály. Konstrukce hnětacích šneků dosahuje až jedné třetiny délky jedno-šnekových extrudérů. Vlivem malého tlaku taveniny na výstupu však není možné hnětač zapojit přímo do granulační jednotky. [45, 47]

- dvou-šnekové extrudéry

Nejllepších výsledků v současnosti dosahují dvou-šnekové extrudéry, které byly vyvinuty, aby překonaly omezení jedno-šnekových extrudérů. Cenově jsou patrně nejdražší, ale především stavbou šneků a směrem rotace jsou velmi variabilní a vysoce efektivní. Základní dělení dvou-šnekových extrudérů je na souběžné a protiběžné nebo s překryvem a bez překryvu šneků. [47, 48, 51]

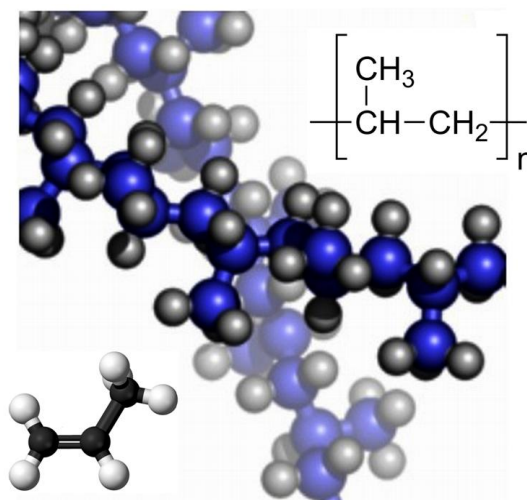
Profil šneku je opět individuální a záleží na zpracovávaných materiálech. Samotná konstrukce je potom bloková, aby bylo možno šnek jednoduše upravit, čímž je dosaženo optimálních podmínek zpracování. Obecně zde jsou opět zařazeny rozdělovací, hnětací, kompresní, dopravní či homogenizační prvky s odplyňovacími sekcemi. Optimálně navržené šneky umožňují maximální možnou kontrolu kompaundačního procesu, a to především smykového namáhání a rozložení teplot. Výhodami jsou velká modifikovatelnost šneku a intenzivní míchání a tavení granulí, což umožňuje konstrukci menších strojů. Asi nejvýhodnější jsou dvou-šnekové extrudéry s překrývajícími se šneky, které umožňuje rychlou výměnu materiálu. Nevýhodou je vysoká pořizovací cena a složitější konstrukce s velkým nárokem na ložiska. [46, 51, 52]

Dalšími možnostmi míchání kompozitů je využití kontinuálních mixerů, které jsou kombinací mixéru a extrudérů, nebo extrudérů s diskovým mixovacími bloky. [46, 53]

2.5 Vstupní materiály pro tvorbu kompozitů

2.5.1 Zvolená polymerní matrice

Polypropylen patří mezi polyolefiny, které jsou nejrozšířenějšími a nejpoužívanějšími polymerními materiály na světě. Je to semikrystalický termoplast, čímž se řadí mezi plasty, které je možné opakovaně přivádět do stavu vysoce viskózní kapaliny, formovat použitím tlaku a opět zchladit do pevného skupenství. Chemický vzorec monomerní jednotky je na obr. 16. [54]



Obrázek č. 16: Řetězec makromolekuly polypropylénu s chemickým vzorcem a modelem monomeru propylénu [54]

Za běžných podmínek je to tuhý a houževnatý polymer s teplotou zesklnění – 18 °C. Jeho chování v kompozitu je poměrně těžko odhadnutelné vzhledem k širokému rozpětí morfologického uspořádání, které mohou makromolekuly zaujmout. Kromě vlastního složení kompozitního materiálu jsou pro výslednou nadmolekulární strukturu velmi důležité i technologické podmínky, za kterých je kompozit zpracováván. Ke značnému posuvu vlastností může dojít i po určité době od výroby, protože tento materiál může s časem a vlivem zvýšené teploty nebo pod zátěží měnit svoji morfologii. Obecně lze říci, že s přibývajícím procentem plniva (s úbytkem zastoupení matrice ve výsledném kompozitním materiálu) se vliv faktoru času na morfologické změny zmenšuje, ale protože reálně maximálně dosažitelné zastoupení plniva je okolo 50-60 hmotnostních procent, tak se posunu vlastností zapříčiněného sekundární krystalizací matrice není možné vyhnout. Vyztužující plnivo zlepšuje kromě mechanických vlastností kompozitu především jeho tvarovou a rozměrovou stabilitu, a to i za

zvýšených teplot a přispívají zároveň k nárůstu stupně krystalinity a jemnozrnné struktury kompozitu. [8, 54, 55]

2.5.2 Aplikované chemické kompatibilizátory

Bližší způsoby a účel modifikace kompozitního systému obsahujícího polymerní syntetickou matici a přírodní vyztužující plniva chemickými kompatibilizátory jsou popsány v kapitole 2.2.3. Pro komplexní porovnání a analýzu fyzikálních a zpracovatelských vlastností byly zvoleny dva typy chemických kompatibilizátorů. Prvním typem byl kompatibilizátor tvořený graftováním anhydridu na řetězce polypropylénu (MA-g-PP) a druhým kompatibilizačním činidlem je kapalné dvousložkové aditivum na bázi organosilikátů.

2.5.2.1 Fusabond

Maleinanhydridová kompatibilizační činidla (MA-g-PP) patří patrně mezi nejrozšířenější aditiva modifikující vazby mezi polymerní maticí a plnivem. Pro studii vlivu tohoto typu aditiv na vlastnosti polymerních kompozitních systémů bylo zvoleno kompatibilizační činidlo firmy DuPont® s obchodním názvem Fusabond série P. V první fázi je maleinanhydrid roubován (graftován) na polypropylénové řetězce, což probíhá radikálovým mechanismem, který je iniciován přítomností peroxidické skupiny. Celá reakce je obtížně kontrolovatelná a může vést i ke zkracování nebo degradaci polypropylénových řetězců. Maleinanhydrid se za zvýšených teplot váže na organická plniva a současně začlenění polypropylénových makromolekul do nadmolekulárních struktur tvořených řetězcem materiálu matrice zajišťuje velmi pevné a kompaktní propojení obou systémů. Aditivum bylo do polymerní matrice přidáváno ve formě pelet. [56]

2.5.2.2 Smart

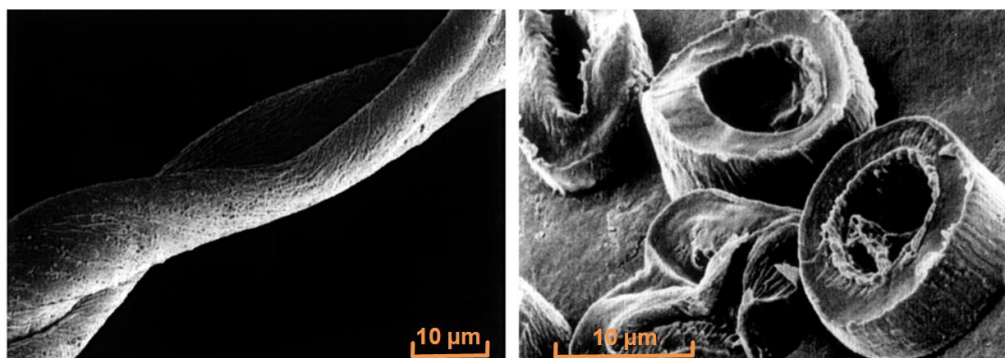
Jak již bylo zmíněno, druhým kompatibilizačním činidlem bylo dvousložkové reakční aditivum, jehož složky jsou přimíchávány do granulátu matrice v kapalné formě, které bylo vyvinuto společností Dow Corning® testované pod názvem Smart. Radikálové činidlo, v tomto případě peroxid, štěpí polyolefinické řetězce na volné radikály, které reagují s monomerní složkou, čímž vzniká vzájemné propojení s maticí. Princip je obdobný

jako při graftování, ale výsledná pevnost a množství vazeb mezi hydrofobní matricí a hydrofilními plnivými je mnohem vyšší než při roubování. Druhá složka tvořená organosilikátem musí být schopná reagovat s první složkou. Na hydrolyzovanou druhou složku se v zápětí adují funkční skupiny přírodních vláken, k čemuž dochází v extrudéru nad teplotou 120 °C. [57]

2.5.3 Analyzované typy vyztužujících plniv přírodního původu

2.5.3.1 Vlákna bavlny

Vlákna bavlny jsou získávána z plodu keře bavlníku, který je v různých odrůdách pěstován ve všech teplotních pásmech a je nejdůležitějším zdrojem přírodních textilních vláken. Vlákna mají velmi dobrou pevnost v tahu, přičemž platí, že delší vlákna jsou jemnější a relativně pevnější. Vlákna jsou velmi odolná a trvanlivá. Vlákna (viz obr. 17) jsou oddělována od semen rostlin pomocí vyzrňování. Další procesy jsou zaměřeny na zjemnění, vyčištění, vyčesávání krátkých vláken či chemické vyztužení. Podle oblasti pěstování lze z bavlnovníku získat vlákna po 150-ti až 200 dnech od výsadby rostliny a vlákna tvoří přibližně 1/3 hmotnosti semene. Vlákna obsahují 87-90% celulózy, 5-8 % vody a 4-6 % dalších nečistot. [24, 58]



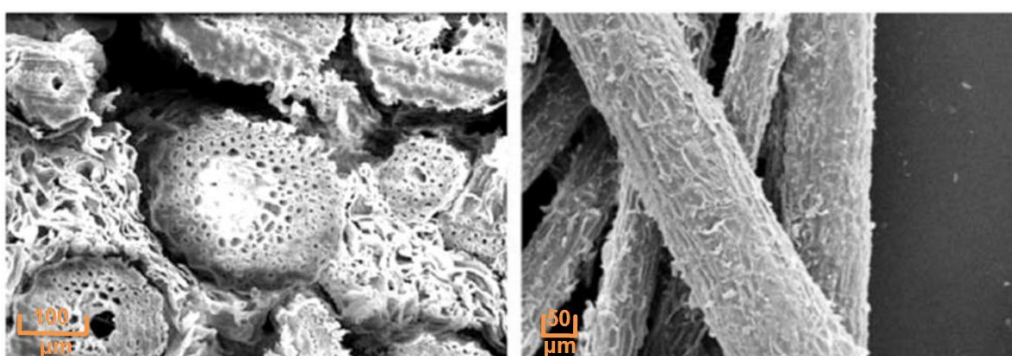
Obrázek č. 17: Povrch vláken bavlny (vlevo), v řezu (vpravo) [24]

2.5.3.2 Vlákna kokosu

Kokosové palmy jsou rozšířeny v tropickém pásmu a vlákna tvoří povrch kokosové skořepiny. Jsou to pevná vlákna s hrubým povrchem a jako vyztužující plniva jsou již používána v kompozitních materiálech implementovaných do automobilových sedaček. [19]

Celulóza v kokosových vláknech je tvořena dlouhými řetězci, které jsou vzájemně propojeny vodíkovými můstky mezi početnými hydroxylovými skupinami. Stavební jednotkou celulózy je glukóza. Podobnou stavbu má i hemiceluloza jejíž stavební jednotkou je xylóza. Lignin tvoří zpevňující tmel, který obklopuje celulozové a hemicelulózové formace. Kokosová vlákna (viz obr. 18) jsou tvrdší a tužší vzhledem k vyššímu obsahu ligninu než ostatní rostlinná vlákna. [59]

Kokosová vlákna jsou dutá a přibližně z 1/3 jsou tvořena vzduchem, což významně ovlivňuje i výsledné fyzikální vlastnosti vláken.



Obrázek č. 18: Vlákna kokosu zvětšená pomocí SEM [19]

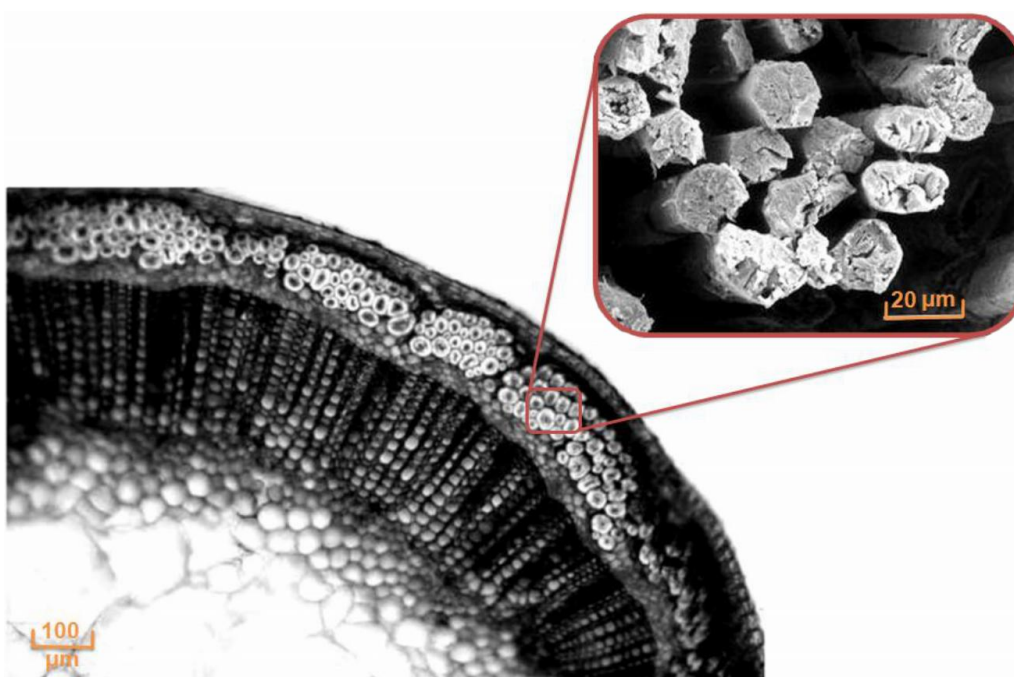
Vzhledem k pomalé penetraci vykazují vlákna kokosu menší míru bobtnání po 24 hodinách ve vodném prostředí. Vlastnosti kokosových vláken jsou proto přítomností vlhkosti ovlivněna méně než jiná vlákna a jsou obzvláště odolná proti působení bakterií a solné vody. [19, 59]

2.5.3.3 Vlákna Inu

Historicky byl len využíván především v oděvnictví. Chemické složení buněčných stěn je v tabulce 2. Len je jedním z lidstvem nejdéle používaných přírodních vláken a je celosvětově velmi rozšířen, protože je především na klima poměrně nenáročný. Zvláknovány jsou především stonky, viz obr. 19. Buňky Inu se hned od počátečních fází životního cyklu rostliny diferencují a tvoří primární vlákna. Ve struktuře se během růstu rostliny objevují různé pektiny a bílkoviny. Standardně označované lněné vlákno je potom svazek primárních vláken spojených pektinem. Tyto svazky tvoří dále vyšší morfologický útvar zvaný phloem, který je součástí lýka rostliny. Celkem vlákna představují přibližně 25 % hmotnosti nevysušeného stonku. Jako u

ostatních rostlinných vláken je chemická kompozice tvořena hlavně celulózą, dále hemicelulózą, ligninem, pektinem, tuky a oleji, přičemž buněčné stěny jsou složeny hlavně z celulózy, hemicelulózy a pektinu.

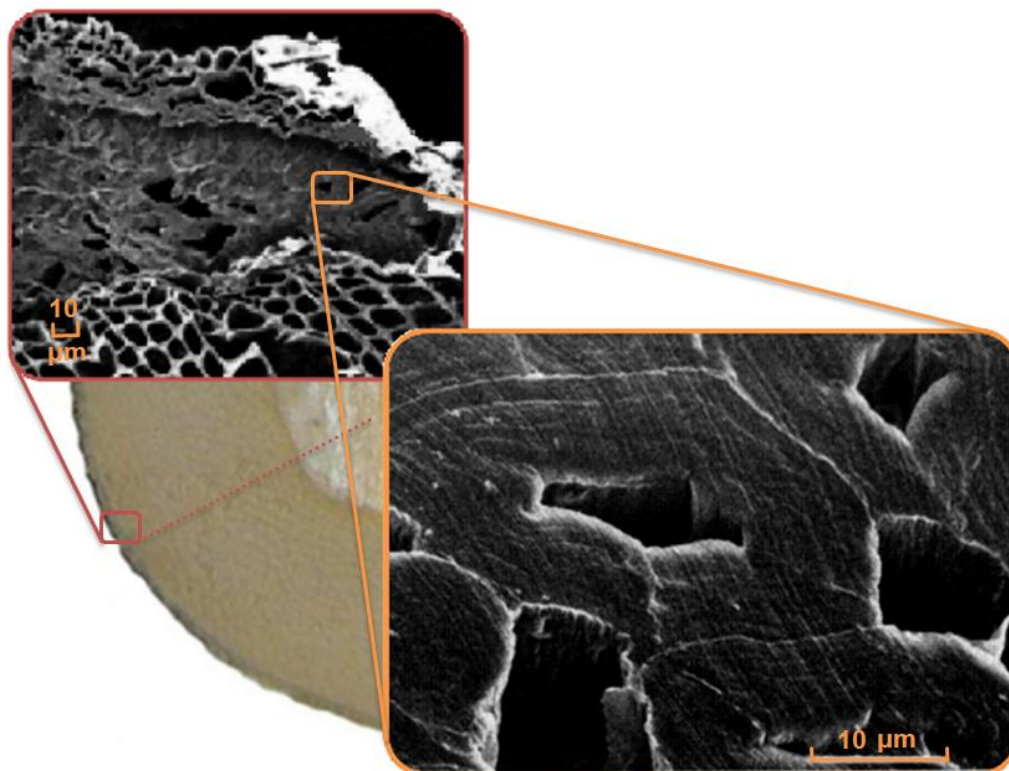
Faktory ovlivňující fyzikální a mechanické vlastnosti jsou rychlá absorpce a desorpce vlhkosti ve srovnání s ostatními přírodními vlákny a vysoký stupeň krystalinity celulózových komponent. Rostlinu je možno sklízet přibližně 100 dní po vysetí. Uvolňování vláken probíhá opět za zvýšené vlhkosti, kdy dochází k množení hub a bakterií, které produkují enzymy rozkládající pektiny, které zpevňují svazky a phloemy. [19, 60]



Obrázek č. 19: Stonek lnu se zvětšenou oblastí vláken [19]

2.5.3.4 Vlákna konopí

Na vlákna je zpracováván především stonek rostliny, viz obr. 20. Produkce konopí je poměrně omezená a patří mezi rostliny, jejichž pěstování pro nepotravinářské účely je dotováno Evropskou unií. Konopí patří mezi rostliny s velmi intenzivním růstem. Podle odrůdy může mít krátké vegetační období, potom jsou vlákna však méně kvalitní. Vzhledem k rozmanitosti druhů je konopí možné pěstovat téměř kdekoliv na světě.



Obrázek č. 20: Stonek konopí se zvětšenou oblastí vláken [19]

Sklizeň je prováděna přibližně 105 dní po vysetí. Svazky vláken jsou ve stonku konopí rozloženy v několika vrstvách. Vlákná ve vnitřních vrstvách jsou potom kratší než ve vrstvách vnějších. Svazky propojené až zdřevnatělými peptiny jsou seskupeny do mnohoúhelníkových útvarů a pro extrahování vláken je nutno tyto vazby přerušit. [61]

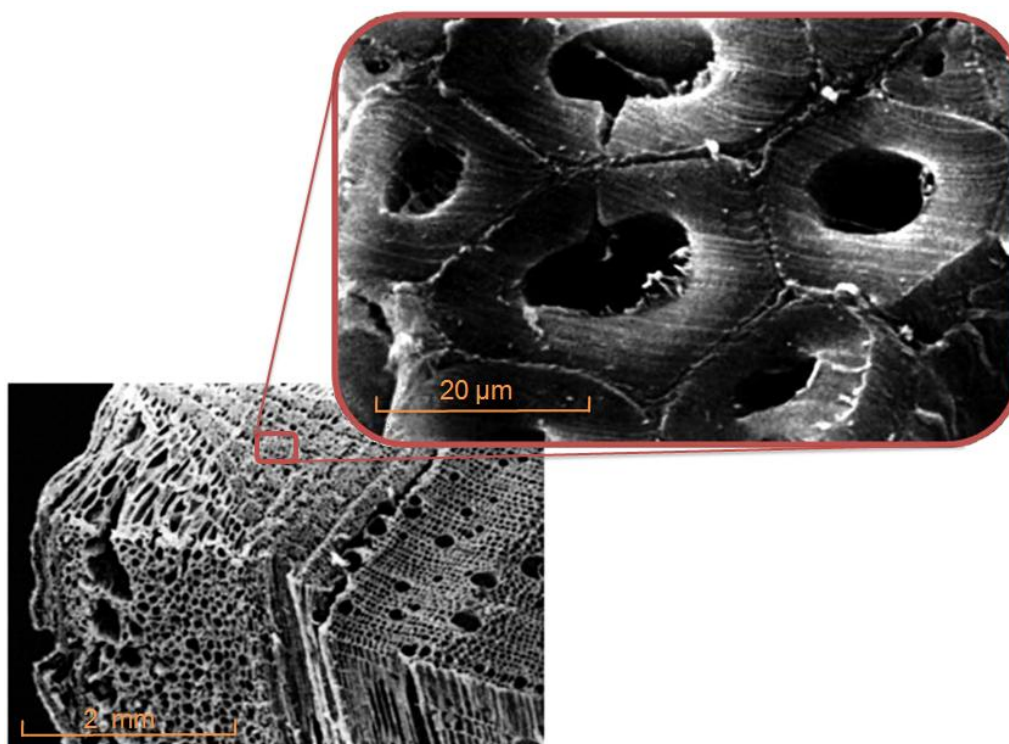
V sušině je hlavní složkou celulóza s obsahem přibližně 77 %. Ve zdřevnatělém stavu je potom obsah celulózy nižší, ale vlákna jsou odolnější a to jak proti zásadám, tak proti kyselinám. Konopí také méně podléhá hnilobným procesům.

Obsah vláken ve stonku je přibližně 25 % a způsob extrahování je opět podobný jako například u lnu s ohledem na větší rozměry stonku konopí. Máčením a působením hub a bakterií dojde opět k uvolnění vláken ze stvolu. Rozvláknění je možné i chemickou cestou máčením v alkalických rozpouštědlech, která se musí na konci procesu neutralizovat a opláchnout, aby nedošlo k poškození samotných vláken. V dalších operacích jako sušení, měkčení, úprava struktury, odstranění nečistot atd. dochází k poškození vláken a k materiálovým ztrátám (hmotnostnímu úbytku). [19]

2.5.3.5 Vlákna juty

Juta patří mezi vlákna lýkového typu. Pro svoji hrubou strukturu je využívána především na provazy či jako podkladový nebo zpevňující materiál. Je velmi rozšířené především v jihoasijských regionech a produkce vláken juty patří mezi rostlinnými vlákny k největším na světě. V polymerních kompozitech vlákna juty zvyšují tahovou pevnost až o 50 % a rázovou houževnatost až o 90%. Další výhodou juty je velmi dobrá biodegradabilita. Při zkompostování během 150 dní je úbytek váhy 50 %. [62]

Na obr. 21 je stonk juty s vyznačenou oblastí koncentrace svazků vláken. Obsah vláken v rostlině je před vysušením mezi 4,5 % a 7,5 %. Průměrné chemické složení sušiny je 58-63% celulózy, 21 %-24 % hemicelulózy a 11,4 % -12 % ligninu. Dalšími zastoupenými složkami jsou tuky 0,4-0,8 %, anorganické látky 0,6-1,2 %, dusíkaté látky 0,8-1,5 % a stopy pigmentu. [19, 62]



Obrázek č. 21: Stonk juty se zvětšenou oblastí vláken [24]

Od zasetí do sklizně juta dle podmínek roste přibližně 90-120 dní. Před samotným zpracováním vláken a jejich extrakcí z rostliny jsou vlákna opět oddělována od zbytku rostliny bakteriálními enzymy ve vlhkém prostředí. Po uvolnění vláken jsou tato dále mechanicky extrahována

z dřevnatých jader. Vlákna jsou dále myta a sušena. Obecně jsou vlákna juty velmi pevná a vykazují při přetržení malé prodloužení. [19, 24]

2.5.3.6 Celulózová vlákna

Celulóza patří mezi nejrozšířenější látky na světě. Její hlavní výhodou je její dostupnost, relativně nízká cena a především ekologická odbouratelnost. V lidském těle je nestravitelná, tvoří tzv. vlákninu. Celulóza je nejen základním strukturním prvkem rostlin, ale může být rovněž produkována bakteriemi či houbami. Bakteriální celulóza je chemicky čistá, bez přítomnosti hemicelulózy či ligninu. Vzhledem k silným mezimolekulovým silám se celulóza rozpouští velmi pomalu v běžně dostupných ředidlech, proto byl vyvinut viskózní proces zpracování, který přetransformuje celulózu na sodný xanthát celulózy, který je rozpustný v louhu a dále je možné ho zpracovávat do vláken. Tato metoda je však poměrně nešetrná k životnímu prostředí hlavně kvůli náročné likvidaci vzniklých odpadů, a proto je rozpustnost celulózy podrobena rozsáhlému zkoumání. Výsledkem jsou ekonomicky výhodnější deriváty celulózy a méně škodlivá rozpouštědla. [24]

Pro průmyslovou produkci celulózy je zpracováváno dřevo a bavlna. V přírodě vzniká biosyntézou z glukózy a mechanické a fyzikální vlastnosti závisejí především na polymeračním stupni celulózy. V přírodě je rozklad celulózy zajištěn především prostřednictvím enzymů. Silné vodíkové můstky způsobují, že dříve dojde k tepelné degradaci, než by došlo ke vzájemnému pohybu makromolekul vůči sobě. Celulóza je hydrofobní. Degradace celulózy se projevuje zkracováním makromolekulárních řetězců a z chemického hlediska ji způsobují hlavně silné kyseliny a jejich soli. Při zvýšených teplotách působí degradačně i některé alkalické roztoky. [63]

2.5.3.6.1 Strukturní modifikace

Dle jednoho ze způsobů značení se celulóza může vyskytovat ve čtyřech formách. Celulóza I je čistě přírodní produkt, celulóza II je regenerátem celulózy I. Celulóza III vzniká z celulózy I nebo II působením kapalného amoniaku a celulóza IV vzniká tepelnou modifikací celulózy I nebo III. Každá z těchto polymorfních forem má jinou rozpustnost. [24]

Regeneráty vycházejí z celulózy I, která je pomocí enzymů, fotooxidace, či termické destrukce rozložena na kratší řetězce, které se blíží až monomeru a dále jsou vystaveny oxidaci, substituci OH skupin, blokové či roubované substituci nebo radikálové adici. Obsah krystalické fáze u regenerované celulózy tvoří přibližně 40 %, zatímco nativní celulóza v čisté formě obsahuje přibližně dvojnásobný podíl uspořádané fáze. Amorfnní fáze představuje reaktivní složku, zatímco silné intramolekulární vazby zajišťují odolnost proti chemikáliím a snižují i hydroskopičnost. [63]

Druhý způsob dělení celulózy popisuje její krystalové modifikace jako tři základní polymorfy. Alfa-celulóza je nerozpustná, beta-celulóza je rozpustná v roztoku NaOH a dá se dále vysrážet. Gama-celulóza je rovněž rozpustná v roztoku NaOH, ale vysrážet ji poté nelze. Rozpustné formy celulózy jsou v podstatě jednoduché cukry. [64]

2.5.3.6.2 Deriváty celulózy

Aplikací nových rozpouštědel, jejichž vodný roztok po zahřátí na přibližně 130 °C rozkládá vodíkové vazby, čímž je celulóza transformována na Liocell. Tato metoda je ekologická a vlákna mají velmi dobré mechanické vlastnosti. Jde o deriváty celulózy, které je možné dále zpracovat. Vznikají regenerací celulózy z dřevních štěpků, které jsou za zvýšené teploty a tlaku zbaveny ligninu a hemicelulózy. Vzniklá směs se obohatí ještě např. sirouhlíkem a vzniká tak viskóza, která se dá zvlákňovat a je rozpustná v roztoku NaOH. [24, 64]

Stavební jednotkou celulózy jsou monomery glukózy. Pro její rozklad jsou potřeba enzymy. Z dnešního pohledu na polymery můžeme celulózu zařadit mezi semikrystalické látky s částečně uspořádanou (krystalickou) a částečně neuspořádanou (amorfní) strukturou. Hydroxilové skupiny se hydratují snadno, ale hydroxylové skupiny zapojené do vodíkových můstků se např. za nízkých teplot nejsou schopné hydratovat vodu. Vzhledem k reaktivní OH skupině obsažené ve strukturních jednotkách celulóзовých makromolekul tvoří intramolekulární vazby vodíkové můstky mezi OH skupinami. [64]

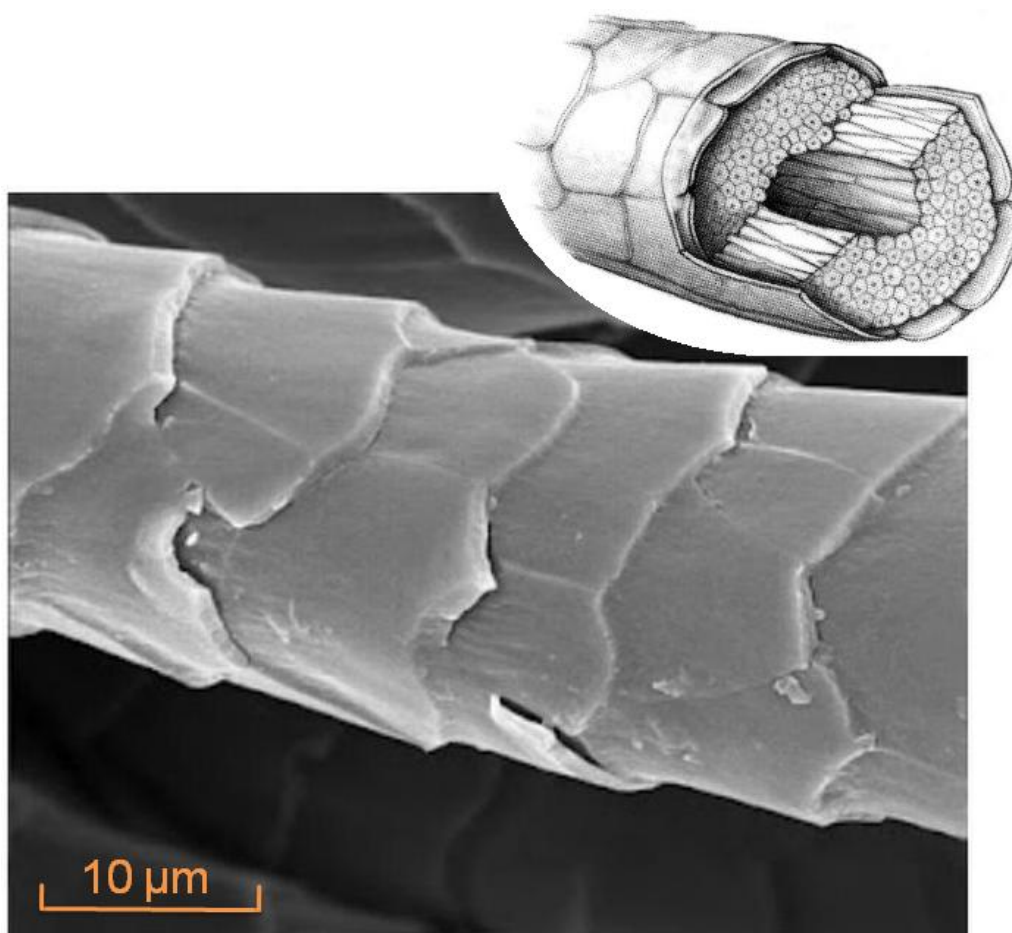
Sorpce vody do celulózy je způsobena hlavně pronikáním molekul vody do amorfních oblastí, kde se váže na OH (hydroxylové) skupiny a jeho důsledkem je bobtnání (zvětšení objemu). Krystalické části zabraňují rozpustnosti celulózy. S rostoucím počtem vodíkových můstků roste síla chemické vazby, což v důsledku vede k menší sorpci vody, horší rozpustnosti celulózy a obecně lepší mechanické vlastnosti. [24]

2.5.3.7 Vlna

Jediným zástupcem vláken živočišného původu vybraným pro komplexní zkoušky fyzikálních a procesních vlastností byla vlna, která patří bezpochyby k prvním lidmi využívaným a zpracovávaným přírodním vláknům. Vlna je typické proteinové vlákno s poměrně vysokým obsahem síry. Z morfologického hlediska lze vlákna vlny považovat za nanokompozit, na kterém je matrice vyztužena fibrilami, a to vše je na bázi polypeptidů. Struktura vlákna je na obr. 22 a jeho stavba odpovídá standardnímu složení živočišných vláken viz kapitola 2.2.1. Modula je přítomna buďto diskontinuálně v malé míře nebo chybí. Na povrchu kutikuly jsou vázány mastné kyseliny, které mají hydrofobní účinek. [28]

Vlákna vlny mají eliptický tvar s průměrem 20-40 mikrometrů a jejich délka je přibližně 5-50 cm. Průměrná hustota je $1,3 \text{ g/cm}^3$. Ke strukturním změnám začíná u vlny docházet při $140 \text{ }^\circ\text{C}$, k chemické degradaci potom dochází od $235 \text{ }^\circ\text{C}$. Vlna má menší hořlavost než celulózová vlákna a modifikací zirkonem nebo titaničitany je možné ji ještě snížit. Rozdíly v jednotlivých vláknech jsou potom dány hlavně aminokyselinovým složením. [19, 24]

Vlhkost se váže na CO a NH skupiny, které proteiny vlny obsahují ve velké míře. Bobtnání je způsobeno vstřebáváním vody do matrice, což zapříčiňuje zvětšování mezer mezi vlákny. Vlákna vystavená povětrnostním vlivům a slunečnímu záření vykazují zvýšenou křehkost. Odolnost vláken je snížena i fotochemickým poškozením. [24]



Obrázek č. 22: Vlákno vlny [19]

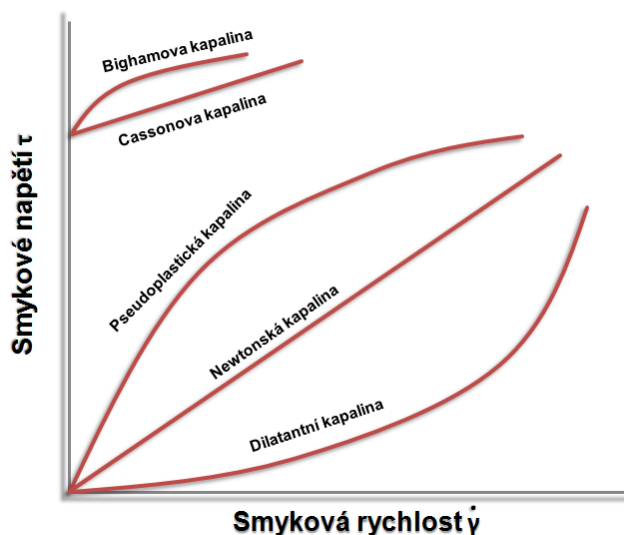
2.6 Rozbor vybraných metod hodnotících strukturu, zpracovatelnost a fyzikálně-mechanické vlastnosti kompozitních materiálů

2.6.1 Reologie polymerních materiálů

Reologie se zabývá deformačním chováním polymerů (vztahem mezi napětím a deformací), to jak v pevném stavu, tak ve stavu kapalném (v případě polymerů je spíše uváděn stav vysoce viskózní kapaliny), a je úzce spjata především s nadmolekulární strukturou plastů (viz kapitola 2.1.3). Tento vědní obor definuje chování polymerních materiálů v závislosti na vnějších podmínkách, jakými jsou především teplota, či velikost a doba zatížení atd., a to se zaměřením na mechanické vlastnosti, čímž jsou získávány směrodatné informace pro konstrukční použití daného polymeru.

Obecně je deformační chování polymerů specifikováno jako viskoelastičita a průvodními jevy v tuhém stavu jsou kríp, relaxace napětí nebo relaxace deformace. [41]

Chování viskoelastických materiálů je vymezeno dvěma ideálními stavy, a to chováním ideálně viskózní kapaliny a ideálně elastického tělesa. Deformace ideálně viskózní kapaliny je nevratná. Část deformační energie je spotřebována na zajištění toku kapaliny a část energie je disipována ve formě tepla. U ideálně elastického tělesa je deformace děj reverzibilní a deformační energie je přeměněna v potenciální energii, která umožní návrat tělesa do původního tvaru okamžitě po uvolnění vnějšího napětí. [30]



Obrázek č. 23: Závislost smykového napětí na smykové rychlosti u nenewtonských kapalin [30]

Velikost celkové deformace je potom u viskoelastických materiálů závislá kromě velikosti deformace i na čase, po který bylo těleso vnějšímu zatížení vystaveno. Jednotlivé složky deformace jsou nazývány ideálně elastická, zpožděně elastická a plastická (viskózní tok). [7]

Z hlediska zpracování polymerů je studium reologie důležité především pro zjištění chování taveniny při vyšších smykových rychlostech a při neustálených dějích, ke kterým dochází hlavně během injekčního vstřikování a extruze (chování taveniny ve vtokovém systému vstřikovací formy, po průchodu vytlačovací hlavou atd.), které je charakterizované především viskozitou. [30]

Viskozita je odpor materiálu vůči tečení při smykovém namáhání. Fyzikální definice je potom poměr mezi smykovým napětím a smykovou rychlostí, která vyjadřuje deformaci za jednotku času. Viskozita taveniny polymeru je dána především nadmolekulární strukturou a okolními

podmínkami jako je teplota a tlak, kterým je tavenina vystavena a je indikována ukazateli jako jsou zabíhavost při spirálové zkoušce nebo indexem toku taveniny. Hodnoty tekutosti materiálu jsou rozhodující pro jeho zařazení do správné kategorie zpracovatelských technologií. Hodnocení vybraných materiálů z hlediska reologických vlastností bude dále zúženo pouze na hodnocení indexu toku taveniny. [10, 12, 41]



Obrázek č. 24: Chování neneutonských kapalin Barusův efekt (vlevo), Weissenbergův efekt (vpravo) [30]

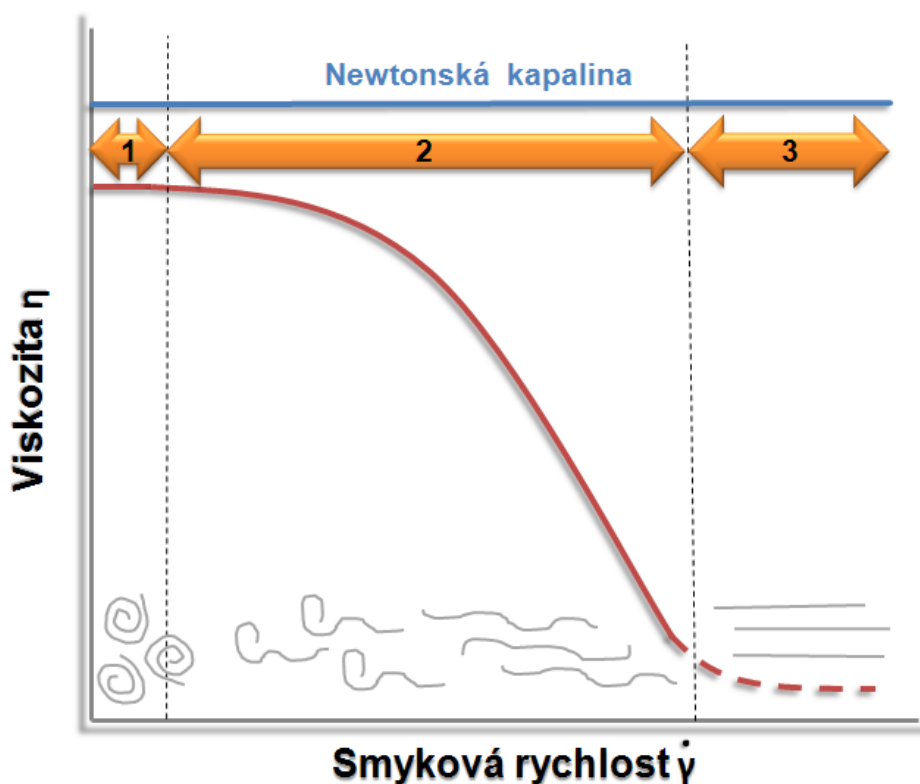
2.6.1.1 Hodnocení viskozity taveniny polymeru

Vzhledem k závislosti viskozity na teplotě a deformační rychlosti jsou taveniny polymeru řazeny mezi neneutonské tekutiny. Taveniny polymerních systémů patří mezi pseudoplastické kapaliny (s a bez meze kluzu), tixotropní tekutiny a viskoelastické tekutiny viz obr. 23. Pro neneutonské kapaliny platí, že viskoelastická je časově proměnná i při konstantní smykové rychlosti a vyskytují se u nich charakteristické jevy jako je Weissenbergův efekt (viz obr. 24), který popisuje stav kapaliny míchané tyčí při nižších rychlostech, kdy kapalina šplhá po tyči nahoru, místo aby tvořila vír (normálové napětí je větší než smykové). Barusův nebo Merringtonův efekt je zvětšení průměru taveniny po jejím průchodu kapilárou zapříčiněné relaxací elastické části deformace viskoelastické kapaliny. Regulace tohoto jevu je možná využitím Bagleyho korekce. [7, 30]

Na výslednou viskozitu polymerních tavenin má vliv především molekulová hmotnost, stupeň polymerace vyjadřující délku řetězce a distribuce molekulových hmotností, která zachycuje variace délek

makromolekul. Čím delší makromolekuly, tím vyšší naměřená viskozita (tím větší propletení makromolekulárních řetězců). Vzhledem k nenevtonskému chování taveniny polymeru se viskozita mění se smykovou rychlostí, kterou je materiál namáhán. Tato závislost je zachycena na obr. 25 a jak je patrné, můžeme rozpoznat tři oblasti viskozity. Při nízkých smykových rychlostech se viskozita jeví jako konstantní a má maximální hodnotu. S rostoucí smykovou rychlostí dochází k poklesu viskozity a ta je v této oblasti označována jako zdánlivá. Pokles je dán postupným rovnáním makromolekul z globulárních útvarů do směru toku. Teoreticky viskozita bude klesat až na opět konstantní úroveň, kde se stává nezávislou na smykové rychlosti. Makromolekuly jsou dokonale rozbaleny a odpor k tečení je dán pouze jejich vzájemným třením. [30, 41, 65]

Pokles viskozity by nastal dříve, pokud by distribuce délek byla širší (bylo by v materiálu obsaženo více kratších řetězců, které snižují jeho viskozitu). Sklon křivky vychází i z distribuce délek. Pokud je tedy v tavenině polymeru obsaženo více makromolekul s vyšším polymeračním stupněm, tak



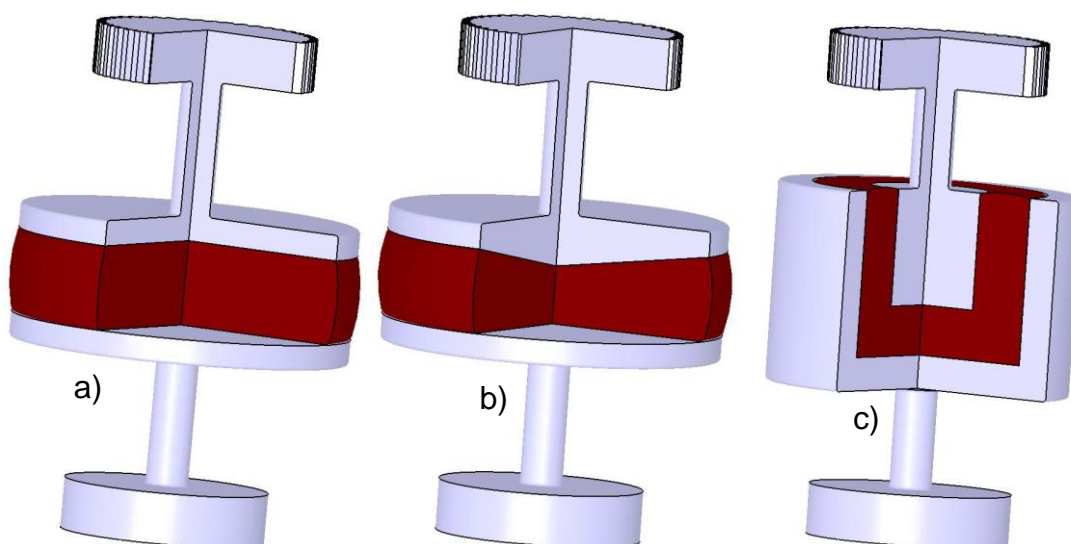
Obrázek č. 25: Závislost viskozity na smykové rychlosti u pseudoplastické kapaliny [65]

při vyšších smykových napětích je naměřena vyšší viskozita (pokles viskozity je méně strmý). Výsledný tvar křivky je však ovlivněn i větvením a vzájemným zapletením makromolekul. Teoreticky není rozsah smykových rychlostí nijak omezen, ale je vyhodnocována hlavně oblast, která poskytuje údaje o chování taveniny při jejím zpracování v reálných podmínkách. [30, 65]

Velký vliv na viskozitu má i volný objem systému, který je závislý na vnějším tlaku. Rostoucí tlak okolí snižuje volný objem a ve výsledku snižuje pohyblivost molekul, takže můžeme generalizovat předpoklad, že viskozita roste s rostoucím tlakem. Tento efekt je dominantní zvláště za velmi vysokých tlaků. Při zvýšení vnějšího tlaku dochází k posunu přechodových oblastí (T_g a T_m nebo T_f) směrem k vyšším teplotám. Pro zjednodušení jsou obecně polymerní systémy považovány za nestlačitelné. U tvarovacích technologií bylo pozorováno, že při použití vysokého tlaku a nízkých teplot dochází v materiálu ke strukturním změnám (především k orientaci a sekundární krystalizaci). [30, 41]

2.6.1.2 Stanovení indexu toku taveniny

Pro měření chování taveniny polymeru byla vyvinuta zařízení, která by měla simulovat zatížení, jímž je materiál vystaven při zpracování. Tyto

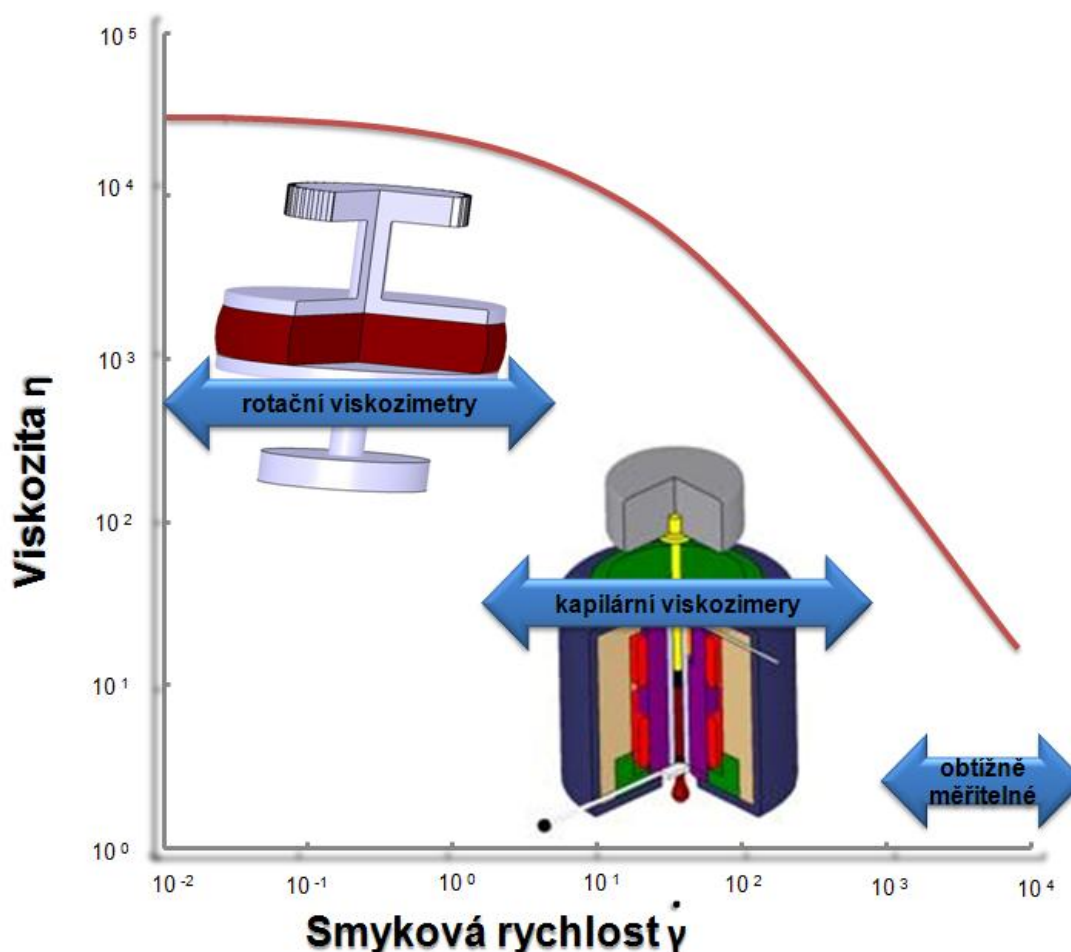


Obrázek č.26: Schématická znázornění možné konstrukce rotačních viskozimetrů a) s paralelními disky, b) s kuželovým a talířovým diskem a c) soustředný cylindrický [66a]

reometry, nebo také plastometry, by měly především zajistit deformaci odpovídající jednoduchému smykovému toku. Konstrukce reometru by měla být jednoduchá, aby pro další výpočty mohly být poměr síla / deformace jednoduše převeditelný na napětí / prodloužení a aby instrumentální a metodické parametry měření nebyly ovlivněny typem zkoumaného materiálu. Plastometry, které jsou určeny pro stanovení reologických vlastností plněných systémů, je možné rozdělit do dvou hlavních skupin, a to kategorie rotačních a kapilárních. [43, 66]

2.6.1.2.1 Rotační viskozimetry

Pro měření viskozity polymerních materiálů rotačními viskozimetry je možno použít konfiguraci s paralelními nebo kuželovými deskami. Hlavními výhodami je potřeba malého množství vzorku pro měření a díky tomu je v celém jeho průřezu konstantní smyková rychlost.



Obrázek č. 27: Rozsah použití rotačních a kapilárních viskozimetrů [65]

Rotační viskozimetry tak mohou být využity i pro velmi viskozní systémy. Omezení těchto plastometrů je v použití pouze nízkých smykových rychlostí. Při vyšším smykovém namáhání jsou výsledky zkresleny únikem materiálu ze sledované oblasti mezi paralelními deskami, nebo mezi kuželem a deskou. Z hlediska zpracovatelnosti zkoumaných materiálů nemají výsledky vypovídající hodnotu, protože smykové zatížení v rotačních viskozimetrech nedosahuje hodnot zatížení, kterému je materiál vystaven u většiny zpracovatelských technologií. Schematické znázornění možných uspořádání rotačních viskozimetrů je na obr. 26.

Zkoumaný materiál je vložen do oblasti mezi rotačními deskami, nebo mezi deskou a kuželem. Kužel je napojen na motor, který po zapnutí udržuje kuželovitou deskou na konstantních otáčkách, zatímco druhá deska, na kterou jsou otáčky přenášeny vrstvou polymerní taveniny, je napojena na zařízení, které měří kroutící moment a tím i tendenci materiálu k pohybu. Úhel kužele je volen tak, aby v jakémkoliv bodu na povrchu kužele bylo dosaženo konstantního poměru mezi úhlovou rychlostí a vzdáleností od stacionárního disku, což zajišťuje všude stejnou smykovou rychlost. Konfigurace se dvěma paralelními disky funguje na stejných principech. [30, 66]

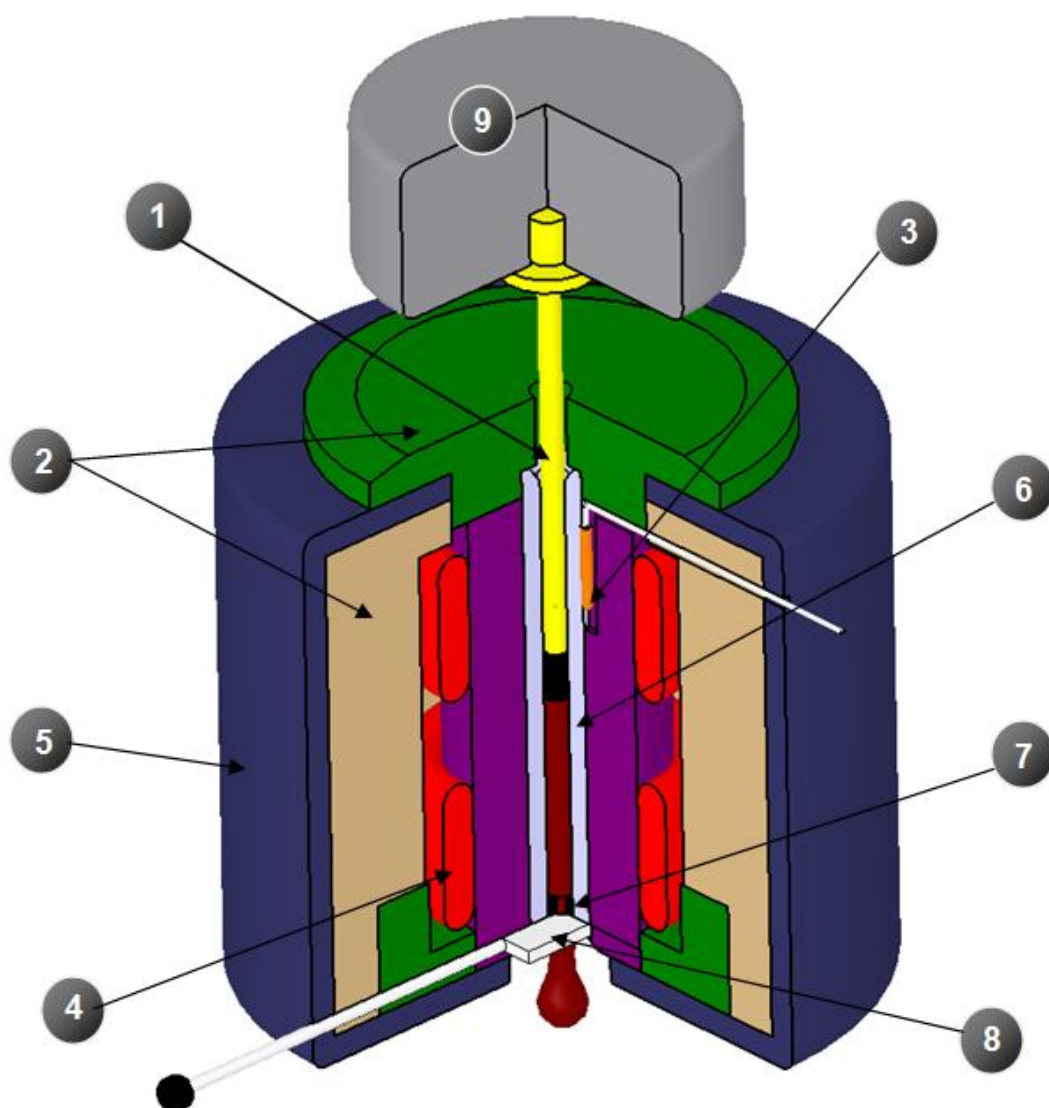
2.6.1.2.2 Kapilární viskozimetry

Tento typ viskozimetrů extruduje taveninu polymeru skrz přesně definovanou kapiláru. Je možno je dělit do dalších kategorií, a to například na viskozimetry pracující s konstantní rychlostí nebo s konstantním tlakem, další dělení je dle tvaru kapiláry nebo dle způsobu dopravy taveniny ke kapiláře. U kapilárních viskozimetrů je možno dosáhnout mnohem vyšší úrovně smykového zatížení vzorků, které je již srovnatelné se zpracovatelskými podmínkami. Délka kapiláry je modifikována dle Bagleyho korekce, aby se maximálně omezily efekty, ke kterým dochází u taveniny při opuštění kapiláry.

Při použití konfigurace s extruzí dopravou materiálu, až na potřebu složitějšího vybavení, k žádným jiným změnám, na rozdíl od pístového provedení, nedochází. Zatímco pístové viskozimetry jsou obvykle využívány hlavně pro středně vysoké a vysoké smykové rychlosti, tak extruzivní

viskozimetry se uplatňují hlavně v oblastech velmi vysokých smykových rychlostí, viz obr. 27. [30, 66]

Nejrozšířenějším typem viskozimetru, především v plastikářském průmyslu jsou tzv. melt flow indexery. Mají podobnou stavbu jako pístové viskozimetry s konstantní rychlostí pístu s tím rozdílem, že kapiláry u MF indexerů jsou velmi krátké a tlak pístu na taveninu je vyvolán konstantní zátěží, která je na píst umístěna. V naměřených hodnotách jsou vneseny informace jak o elastické, tak i plastické složce deformace. Na obr. 28 je znázorněn melt flow indexer, jehož centrální část je tvořena z vyhřívaného



Obrázek č. 28: Schéma kapilárního viskozimetru 1) kalibrovaný píst, 2) izolační materiál, 3) kontrolní teploměr, 4) odporové topné pásy, 5) vnější plášť, 6) kalibrovaný válec, 7) kalibrovaná tryska, 8) držák trysky, 9) závaží

[67]

ocelového válce (pícka). Uvnitř válce se pohybuje píst, na který se vkládá zátěž, a ve spodní části pícky je umístěna tryska s normalizovanými rozměry.

MFI (ITT) je obecně definován jako hmotnost polymeru (g) vytlačeného za časovou jednotku (10 minut) kapilárou o přesně specifikované délce a průměru. Nastavitelnými parametry jsou teplota a zátěž působící na taveninu plastu. Dalším nezanedbatelným faktorem je doba, po kterou je polymer vystaven nastavené teplotě v pícce. Tento časový interval (doba přehřevu a vlastního měření) spolu s doporučenými zátěžemi a přesným popisem rozměrů trysky a specifikací stroje je zahrnut v normě ČSN EN ISO 1133. Pro oblast zpracovatelských teplot je většinou voleno zatížení tak, aby hodnoty MFI byly v rozmezí 0,15 a 25 g/10 min. [29, 30, 65]

2.6.2 Termické analýzy

Metody termické analýzy materiálů sledují fyzikální nebo fyzikálně-chemické vlastnosti zkoumaných systémů v závislosti na teplotě nebo čase při konstantní teplotě nebo častěji konstantní rychlosti ohřevu, případně ochlazování. Během teplotního zatěžování mohou být vzorky vystaveny vlivům různých atmosfér nebo mechanickému zatěžování (dynamickému nebo statickému). Tyto metody, které zkoumané vlastnosti látek vyhodnocují jako dynamickou funkci teploty, vycházejí ze změny entalpie, ke které během tepelných procesů dochází, protože hladinou volné entalpie je určen stav látky. Každý systém při dodání energie má snahu dosáhnout stavu, ve kterém obsahuje co nejméně volné entalpie, protože látka s nižším obsahem volné entalpie vykazuje větší stabilitu. Vztah, kterým je definována úroveň volné entalpie G , je popsán rovnicí 1,

$$G = H - T \times S \quad [1]$$

kde H je entalpie, T je absolutní teplota a S je entropie. Mezi metody termické analýzy patří například termická gravimetrie (TGA), diferenční termická analýza (DTA), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), termická mechanická analýza (TMA) či dynamicko-mechanická analýza (DMA). [11]

2.6.3 Termogravimetrická analýza

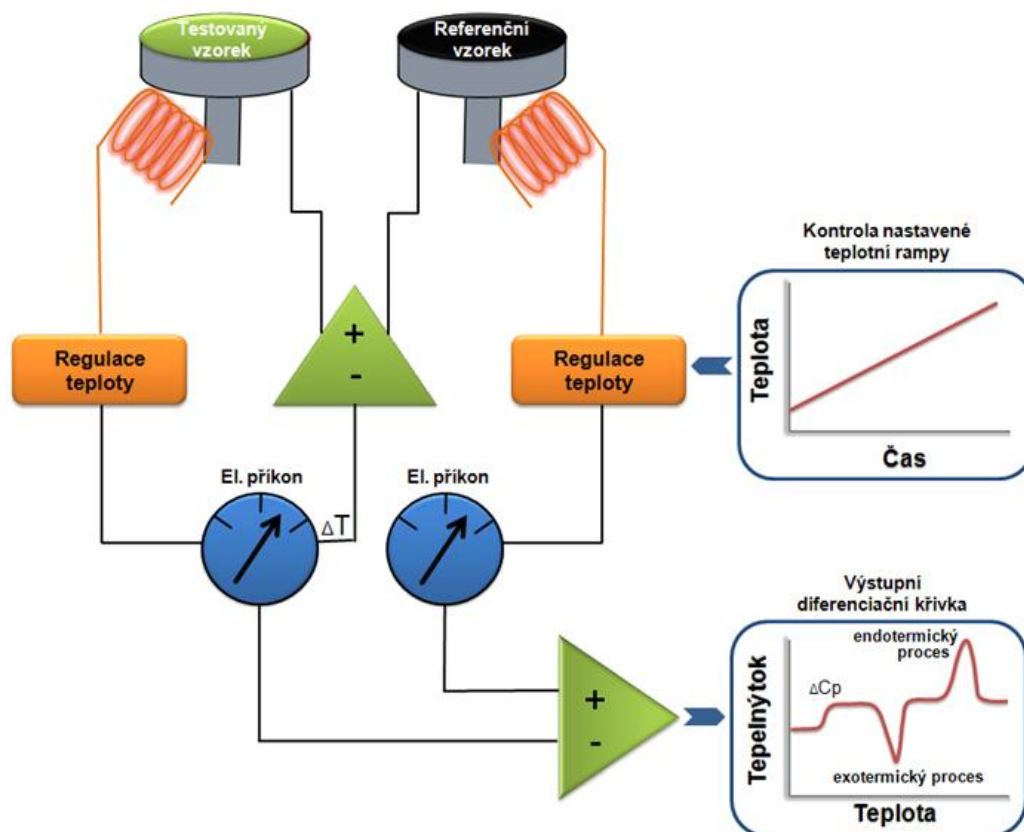
Jednou ze základních termických analýz je termogravimetrie (TG nebo TGA). Prostřednictvím metody TGA je zaznamenána kvantitativní změna hmotnosti materiálu jako funkce teploty nebo při isothermickém procesu funkce času. Tímto způsobem lze získat informace o fyzikálně-chemických procesech (odpařování, pyrolýza apod.), které způsobují úbytek hmotnosti vzorku postupným uvolňováním těkavých substancí. Procesy, které neovlivní hmotnost vzorku, nejsou pomocí termogravimetrie detekovány. Jak bylo zmíněno výše, v průběhu analýzy může být vzorek vystaven konstantní teplotě, ale mnohem častěji je vzorek zahříván dle nastavené lineární rampy, která umožní detailní studii kinetiky rozkladu nebo mohou být využity i sofistikovanější teplotní profily. Metody TG tak umožňují objasnit termické mechanismy vedoucí ke kvantitativním změnám hmotnosti. Moderní termogravimetrické přístroje se skládají ze tří hlavních komponent, a to citlivé elektromagnetické kompenzátory rovnováhy, píčka s přesným řízením teploty a systémem pro regulaci atmosféry, ve které je vzorek testován. Třetím prvkem je periferní záznamník výstupních dat. V současné době jsou používány kompenzační metody měření hmotnosti, aby vzorek byl po celou dobu měření umístěn ve stejné poloze. Výsledky jsou standardně zobrazovány ve formě grafu, na který je vynášena na svislé ose přímo hmotnost vzorku v mg nebo pro větší přehlednost je hmotnost procentuálně přepočtena a vztažena k počáteční hmotnosti vzorku, která tvoří 100% v závislosti na teplotě případně na čase při isothermickém procesu. První derivace změny hmotnosti podle času indikuje rychlost daného procesu a píky derivačních termogravimetrických křivek (DTG) zároveň v grafu napomáhají identifikovat oblasti, ve kterých k úbytku hmotnosti dochází. Další možností jak případně lépe separovat vzájemně se prolínající a překrývající procesy je prostřednictvím regulace rychlosti ohřevu. Termogravimetrické křivky tepelného rozkladu materiálu jsou charakteristické a získané profily se dají použít i pro identifikační účely. Termogravimetrické křivky mohou být využity i pro stanovení teploty sušení daného materiálu. Typická termogravimetrická křivka je na obr. 29. Jsou tam patrné dvě oblasti. První tvoří tzv. plato, které tvoří konstantní část křivky a představuje oblast termické stability, ve které je hmotnost vzorku neměnná. Druhá oblast je

nazývána zlom a je charakteristická změnou hmotnosti vzorku, přičemž možný je jak úbytek, tak přírůstek hmotnosti. Zlom je definován teplotami iniciace (T_i) a ukončení (T_f), které jsou průsečíky extrapolované konstantní oblasti plata a tečny ke zlomu v inflexním bodě. U křivek DTG jsou dále rozeznatelné základní linie, které jsou pro oblasti plata u TG křivek rovněž konstantní a píky, které jsou charakteristické pro oblasti zlomů u TG křivek. Podobně jako u DSC analýzy je výsledná TG křivka ovlivněna parametry měřícího zařízení, charakterem vzorku (navážkou, homogenitou, napěchováním v kelímku atd.), tvarem kelímku, pecní atmosférou a vlhkostí a samozřejmě nastaveným teplotním režimem [68, 69, 70, 71]

Analyzovaný vzorek musí být reprezentativní a hmotnost má být dostatečná, aby hmotnostní změny byly jednoznačně prokazatelné. Stejný způsob přípravy musí být zajištěn u všech porovnávaných vzorků, aby byla zajištěna reprodukovatelnost měření. Typicky je hmotnost vzorků mezi 1 a 100 mg. Měřené teplotní rozsahy jsou dány technickými parametry měřícího zařízení, přičemž spodní hranice je dána laboratorní teplotou, pokud není měřící zařízení vybaveno chlazením. Pro lineární ohřev se nejčastěji volí teplotní nárůst v rozsahu 1-20°C/min. Vzorky jsou umístěny v kelímku z chemicky nereaktivní látky, aby případné interakce se vzorkem či s atmosférou neovlivnily průběh zkoušky. [69, 72]

2.6.4 Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

Testovaný vzorek je podroben lineárnímu ohřevu společně s referenčním vzorkem (nebo jen prázdná hliníková kapsle) se známou termickou charakteristikou. Vyhodnocován je elektrický příkon, kterým je vyrovnávána teplotní diference mezi oběma vzorky tak, aby byla zachována konstantní teplota celého systému. Pro měření se používají malé vzorky zalisované do kovových kapslí, čímž se snižuje tepelný spád. Malá tepelná kapacita celého systému potom dovoluje použít velké rychlosti ohřevu, což přispívá ke zvýšení rozlišovací schopnosti měřícího zařízení, které je zobrazené na obr. 29. Celý systém je po dobu měření obklopen atmosférou, která má většinou inertní charakter, aby zabránila degradaci materiálu za zvýšených teplot za přítomnosti vzdušného kyslíku, odváděla vlhkost, těkavé látky nebo produkty degradace. Příklad záznamu průběhu

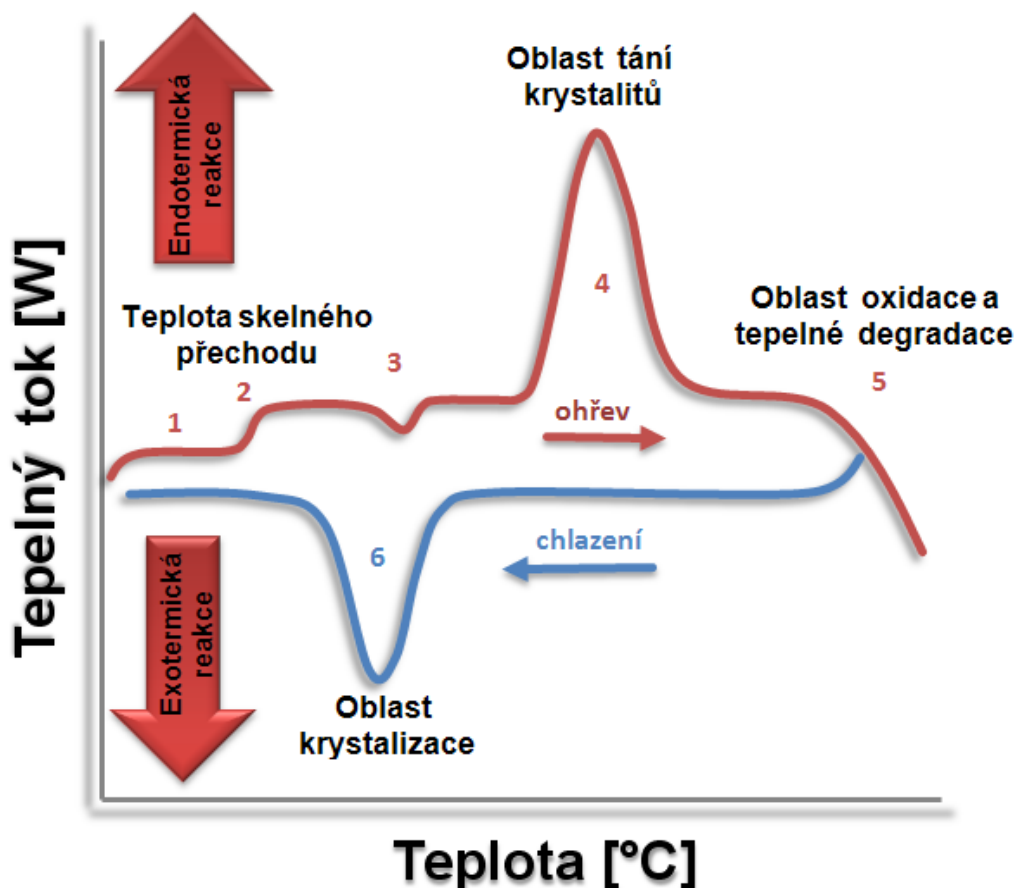


Obrázek č. 29: Schéma měření DSC [73]

testu DSC je na obr. 30, kde tepelný tok je zaznamenán jako funkce teploty, případně času.

V prvním úseku diferenciační křivky dochází k nárůstu tepelného toku způsobeného větší spotřebou tepla potřebného pro zahřátí zkoumaného vzorku na stejnou teplotu jako vzorek referenční. Po určité době se tento nárůst ustálí a pro plynulé zvyšování teploty stačí téměř konstantní elektrický příkon. Ve druhé oblasti je již zaznamenána teplota skelného přechodu. Mezi první a třetí oblastí, kde je tepelný tok takřka konstantní, dochází ke zvýšení zaznamenaného elektrického příkonu. Tento jev je dán změnou vlastností polymeru při překročení teploty skelného přechodu, a to především nárůstem jeho tepelné kapacity. Vzhledem k dopadům tohoto přechodu na fyzikální vlastnosti polymeru je možné pomocí metody DSC teplotu skelného přechodu u polymerů velmi přesně stanovit. Jak vyplývá i z ilustračního grafu, tak změna se neodehrává skokově na úrovni jedné teploty, ale jde o teplotní oblast a teplota skelného přechodu je její střední hodnotou. Ve třetí oblasti je u semikrystalických polymerů většinou zaznamenána další

významná strukturní změna hodnoceného polymeru zvaná dokrystalizace, protože zvyšováním teploty nad T_g zároveň roste i pohyblivost jednotlivých segmentů makromolekul. Tento děj je také nazýván jako sekundární krystalizace, při které dochází ke změnám v prostorové orientaci a uspořádání jednotlivých makromolekul. Za běžných podmínek probíhají tyto změny velmi pomalu. Sekundární krystalizace (stejně jako primární) je děj exotermický, a proto je zaznamenán jako pokles tepelného toku. Dále sledovaný elektrický příkon je po dokrystalizaci opět konstantní. Nejvýraznějšího výkyv tepelného toku (tzv. „pík“) během zahřívání je zaznamenán ve čtvrté oblasti, kdy dochází k tání uspořádaných oblastí semikrystalických termoplastů. Teplota, při které je tepelný tok během tání krystalitů nejvyšší, je nazývána teplotou tání krystalitů (T_m). Jedná se opět o střední teplotu, která reprezentuje celou oblast tání a spolu s teplotou skelného přechodu patří mezi přechodové teploty. Nad T_m se polymer nachází ve stavu vysoce viskózní taveniny a je možné ho zpracovávat technologiemi jako extruze nebo injekční vstřikování. Makromolekuly se již mohou pohybovat jako celek vůči sobě navzájem a nejen pouze v rámci svých segmentů. Při dalším zahřívání je elektrický příkon opět konstantní až do teoretické oblasti teplotní degradace, kde dochází k rozpadu chemických vazeb doprovázených uvolňováním energie z polymeru (oblast 5). Při chlazení je nejdůležitější částí zaznamenaného průběhu oblast krystalizace, oblast 6. Během krystalizace je zaznamenán prudký propad tepelného příkonu zapříčiněný exotermickým růstem krystalitů (vzájemným uspořádáním makromolekul). Tato oblast je specifická pro semikrystalické termoplasty a teplota, ve které je dosaženo píku, je označována za teplotu krystalizace T_c . Tak jako u ostatních přechodových teplot i zde je to pouze střední hodnota celého intervalu, na kterém ke změnám dochází. Během tání krystalitů makromolekuly teplo absorbují, děj je endotermický a vysoký zaznamenaný elektrický příkon musí pokrýt jak teplo potřebné pro samotný rozpad uspořádané struktury, tak pro udržení lineárního ohřevu vzorku. Během krystalizace se potom energie nahromaděná v materiálu uvolňuje ve formě tepla, děj je tudíž exotermický. Latentní teplo krystalizace a energii tání je možno určit z velikosti plochy pod křivkou daného píku.



Obrázek č. 30: Diferenční křivka DSC [73]

Vyhodnocení průběhů amorfních plastů získaných metodou DSC je mnohem jednodušší, protože v nich nejsou vykresleny oblasti spojené s krystalizací (ať už primární nebo sekundární), ani oblast tání krystalitů.

Metoda DSC je vhodná rovněž i pro stanovení stupně krystalinity daného polymeru. Vlivu stupně krystalinity na výsledné vlastnosti výrobku byla věnována část kapitoly zabývající se nadmolekulární strukturou semikrystalických termoplastů. Zde bude pouze popsáno, jak z hodnot získaných touto termickou analýzou je možné stupeň krystalinity stanovit neboli jak velký je obsah uspořádané a neuspořádané struktury v daném materiálu. Je nutné vycházet ze znalosti latentního tepla tání krystalitů ΔH_m (velikosti plochy pod křivkou v oblasti 4 na obr. 30). Vzhledem k zaznamenávaným hodnotám je možné oblast pod křivkou popsat jako tepelný tok (teplo za jednotku času) vztážený na jeden gram materiálu při určité teplotě. V dalším kroku odstraníme vliv teploty a času a to tak, že celý výraz vydělíme rychlostí ohřevu, kterou jsme pro daný experiment použili.

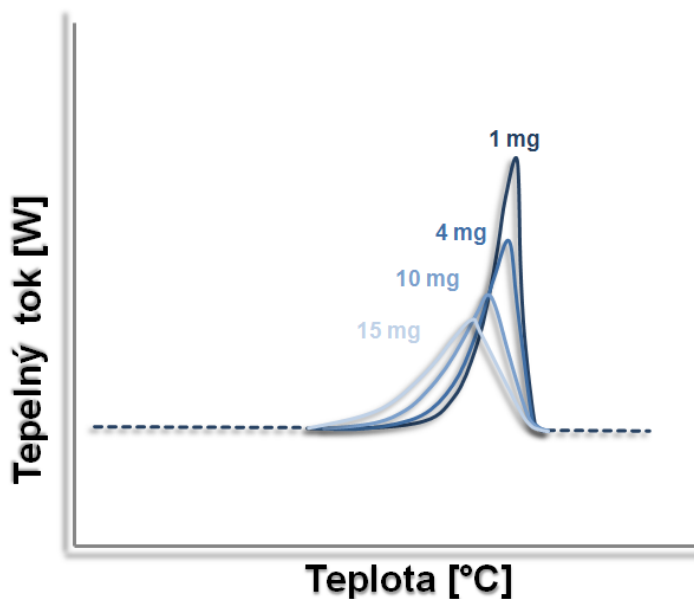
Celá rovnice se zjednoduší na výraz obsahující teplo vztažené na jednotku hmotnosti. Výsledný stupeň krystalinity X_C je dopočítán pomocí vztahu 2, kde ΔH^0_m je entalpie daného polymeru se 100 % krystalickou strukturou. Pro polypropylén je nejčastěji udávána hodnota přepočítaná na 1 gram materiálu 207 J/g nebo 209 J/g. Rovnice 3 je potom modifikovaným výpočtem stupně krystalinity pro kompozitní materiály obsahující kromě krystalického polymeru i další fáze, kde člen w_t představuje jejich hmotnostní podíl v kompozitním systému. [70, 73, 74, 75]

$$X_C = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H^0_m} \right) \times 100 \text{ [%]} \quad [2]$$

$$X_C = \left(\frac{\Delta H_m}{\Delta H^0_m} \right) \times \left(\frac{1}{1-w_t} \right) \times 100 \text{ [%]} \quad [3]$$

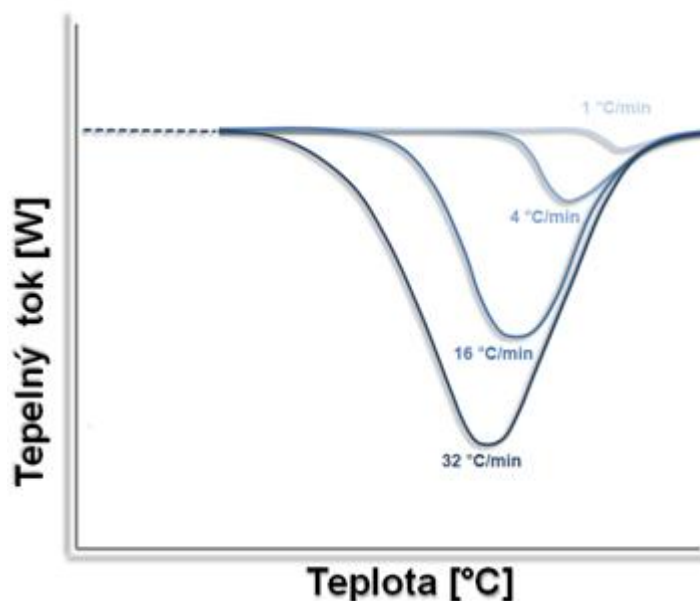
2.6.4.1 Faktory ovlivňující měření

Kromě faktorů instrumentálního charakteru (přesnost systému měření teploty, regulačního systému, snímacího systému) nebo metodických faktorů (rychlost ohřevu či působení atmosféry) je pro vzájemné porovnání výsledků získaných za konstantních



Obrázek č. 31: Vliv navážky na tání v průběhu DSC analýzy [70]

podmínek důležitá především příprava vzorku a dále jeho fyzikální a chemické vlastnosti a vlastnosti referenčního vzorku. Zásadní vliv na výsledné hodnoty má rychlost ohřevu, která v důsledku řídí kinetiku procesů probíhajících působením tepla ve vzorku. Jde o nerovnovážné děje, jejichž průběh se bude měnit s rychlostí ohřevu.



Obrázek č. 32: Vliv rychlosti na oblast krystalizace v průběhu DSC analýzy [70]

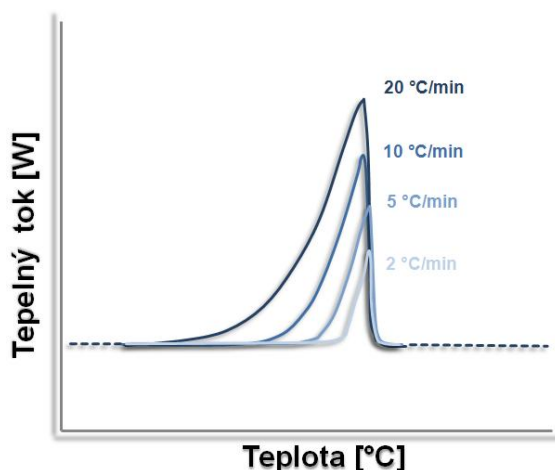
Hmotnost a rozměry vzorku ovlivňují tepelný tok mezi vzorkem a okolím, a proto je pro udržení reprodukovatelnosti výsledků nutné připravit vzorky o stejné velikosti a srovnatelné hmotnosti. Stejný postup při přípravě vzorku je nezbytné

dodržovat i kvůli možné změně orientace vláken ve vzorku, které působí anizotropně na fyzikální vlastnosti materiálu. Během přípravy vzorku je třeba se vyhnout jeho jakémukoliv tepelnému namáhání, které by mohlo ovlivnit dosažené výsledky.

Hmotnost nemá vliv na výslednou hodnotu entalpie, která se v průměru nemění, viz obr. 31. Píky se liší hlavně svým tvarem, ale plocha pod nimi zůstává stejná. Mnohem větší vliv na velikosti plochy pod peaky má rychlost ohřevu (ochlazení), viz obr. 32. [11, 70, 73]

2.6.4.2 DSC polymerních kompozitů

Přítomnost dalších fází v polymerní matrici výrazně ovlivňuje krystalizační procesy. Mechanismus nukleace vychází z velkého množství heterogenních jader tvořených jak vlákny, tak chemickými kompatibilizátory, pokud jsou do kompozitu implementovány. Studie prokázala snížení aktivační energie krystalizace a zvýšení její rychlosti vlivem přítomnosti plniva v polymerní matrici. Bioplňiva tvoří centra s koncentrovanou energií, což přispívá ke snížení celkové aktivační energie potřebné pro překonání krystalizační bariéry. Dopad chemických kompatibilizátorů a úpravy povrchu vláken lnu (macerací) na teplotu krystalizace a stupeň krystalinity hodnotí ve své výzkumné práci Soleimani [74]. V obecné rovině potvrzuje pokles stupně



Obrázek č. 33: Vliv rychlosti ohřevu na oblast tání v průběhu DSC analýzy [70]

krystalinity a pokles teploty krystalizace s rostoucí rychlostí temperace vzorku (v rozmezí 5 až 20 °C/min), viz obr. 33. Snižování stupně krystalinity při rostoucí intenzitě chlazení je při pomalejších rychlostech chlazení dán především větší pohyblivostí makromolekul. Maximální stupeň krystalinity byl dosažen při maximální

zkoušené koncentraci nemodifikovaných plniv bez přítomnosti chemického kompatibilizátoru a nejvyšší teplota krystalizace byla naměřena u kompozitů s maximální koncentrací modifikovaných vláken za přítomnosti chemického kompatibilizátoru (MAPP). Tyto výsledky potvrdil i Borysiak, který publikoval studii, ve které poukázal na rychlejší krystalizaci polypropylenové matrice za přítomnosti přírodních vláken bez chemické modifikace jejich povrchu v porovnání s kompozity s modifikovanými plniv. [76] V Soleimaniho výzkumu je dalším pozorovaným jevem snížení tepelné vodivosti matrice za přítomnosti rostlinných vláken, s čímž je však spojena i menší rychlost krystalizace a prodloužení doby, ve které je zaznamenán krystalizační pík („peak time“) ve srovnání s neplněným PP. Chemický kompatibilizátor (MAPP) naopak přispěl ke zvýšení rychlosti krystalizace kompozitu, ale měl negativní dopad na dosažený stupeň krystalinity. [74]

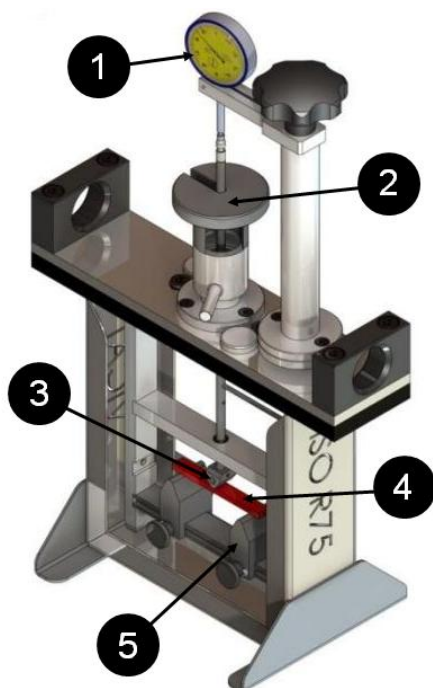
2.6.5 Teplota průhybu při zatížení

Teplota tvarové stálosti (heat deflection temperature) vyjadřuje míru odolnosti polymeru proti tvarovým deformacím při konstantním zatížení a plynule rostoucí teplotě. Standardní rychlost ohřevu je 120°C za hodinu. Rychlost tepelného zatěžování je zvolena tak, aby bylo umožněno proběhnutí všech relaxačních procesů. Hodnota limitní deformace je 0,2 %. Na obrázku 34 je schematicky znázorněn průběh zatěžování v olejové lázni, který odpovídá požadavkům normy ISO 75, která udává mimo jiné i preferované rozměry zkušebního tělesa (především šířku a tloušťku), jeho

polohu na podpěrách při provádění testu a vzdálenost podpěr. Zátěž je aplikována na střed tělesa a napětím odpovídajícím zvolené metodě, a to 1,8 MPa pro metodu A, 0,46 MPa metoda B a 8 MPa metoda C [78]. Napětí je na těleso přenášeno přímkovou styčnou plochou mezi zkušební tělesem a oválnou zatěžovací hlavou, čímž působí v celé šířce zkušebního tělesa, pokud má těleso normou preferované rozměry. Získaná teplota tvarové stálosti potom závisí na typu polymeru (jeho chemickém složení, molekulární a nemolekulární struktuře atd.) a na přítomnosti plniv a dalších aditiv. Teplota tvarové stálosti je důležitým konstrukčním kritériem, které určí, zda je daný materiál vhodný pro aplikace, ve kterých jsou díly namáhány při zvýšené teplotě. Jde však pouze o krátkodobý test, a proto by měly být zvážena i další měřítka aplikovatelnosti daného materiálu při konstrukci dílu. [26, 77, 78]

2.6.5.1 HDT polymerních kompozitů

Tvarová stálost multifázových systémů za zvýšených teplot je výsledkem komplexního působení mnoha vlivů.



Obrázek č. 34: Schéma zařízení pro měření teploty tvarové stálosti
1...úchylkoměr, 2... závaží,
3... ohybník, 4... zkušební těleso,
5... podpěry [79]

- *Vliv matrice*
Hodnota HDT slouží k hodnocení mechanických vlastností materiálu za zvýšených teplot a je proto ovlivňována tranzitními teplotami polymeru T_g a T_f nebo T_m . Pro amorfní termoplasty je HDT 6-

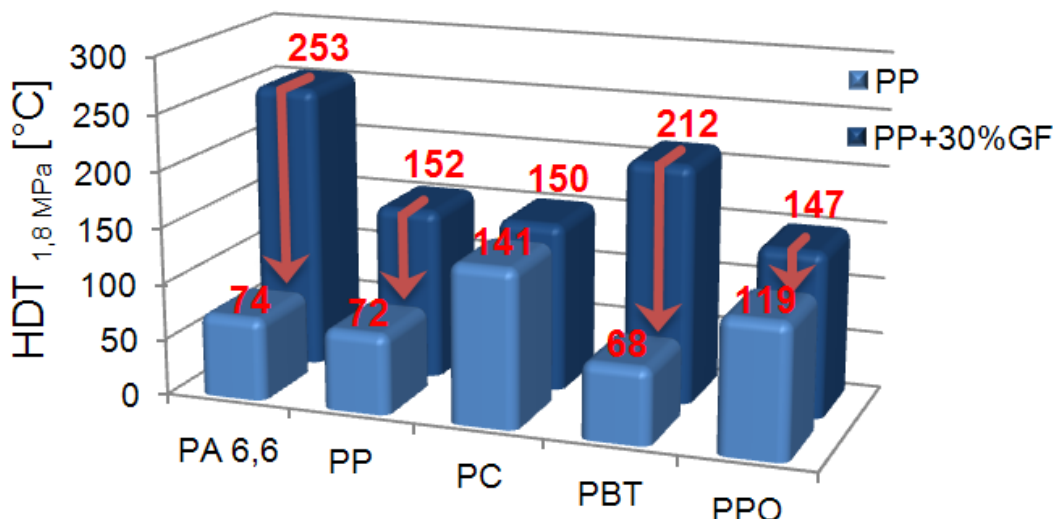
Tabulka 5: Typické hodnoty HDT pro běžně používané amorfní a semikrystalické polymery [77]

Materiál	T_g [°C]	HDT [°C]
PP	-10	60
PA 6,6	55	75
PEEK	143	160
PC	150	132
PES	220	203

20°C pod T_g , viz tabulka 5. V okolí T_g dochází ke zvýšení pohyblivosti makromolekul v látce, a tím i ke zmenšení tuhosti vzorku, což umožňuje dosažení kritické deformace. Pro semikrystalické termoplasty je teplota HDT posunuta nad T_g a to především proto, že vzájemná pohyblivost makromolekul v kompozitu je omezena krystalickými útvary, kterými makromolekuly procházejí. Z hlediska tuhosti je tedy HDT tím výše nad teplotou T_g , čím více krystalické fáze polymer obsahuje. [37, 77]

Santrach také poukazuje na posun hodnoty HDT vlivem přítomnosti anorganických plniv (skelných vláken) u semikrystalických polymerů až k hodnotám teploty tání matrice při vyšším obsahu plniva v kompozitu, zatímco u amorfních termoplastů je pro HDT limitní teplota T_g a její blízké okolí. Při použití amorfní termoplastické matrice má rostoucí obsah plniva mnohem menší efekt na zvýšení HDT, než tomu je u polymeru semikrystalického, což je podloženo výzkumem vlivu 30-ti hm.% krátkých skelných vláken v různých polymerních matricích, viz obr. 35. Měkké složky například u blendů PP-elastomer mají zcela opačný vliv na HDT, která klesá při přítomnosti houževnatých systémů. [26, 55, 77]

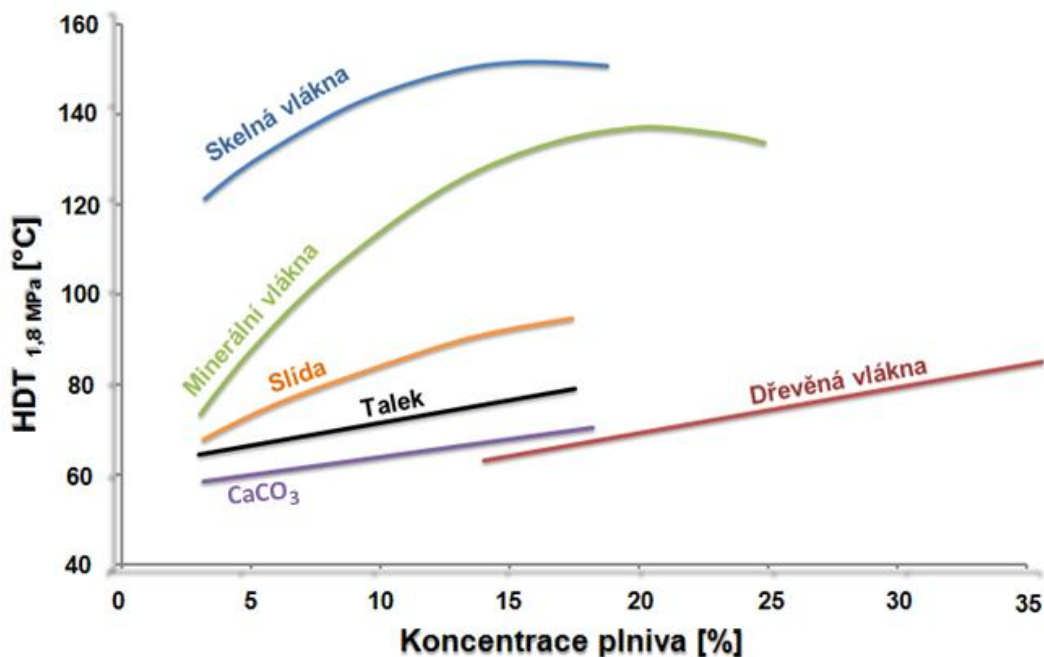
Polypropylenové homopolymery vykazují nejvyšší úroveň HDT, nižší hodnoty jsou dosahované u blokových kopolymerů a mezi polypropyleny mají nejnižší HDT roubované kopolymeru. [55]



Obrázek č. 35: Vliv 30% krátkých skelných vláken na hodnoty HDT různých polymerních matricí [55]

- *Vliv typu plniva*
Vzhledem k tepelné odolnosti přírodních vláken (jejich chemickému složení) lze generalizovat domněnku, že anorganická plniva zvyšují hodnotu HDT o vyšší úroveň než plniva organická. Doprovodným jevem je současný růst modulu pružnosti a snížení krípu i za vyšších teplot. [80]
- *Vliv geometrie a velikosti plniva*
Jedním z významných faktorů, který ovlivňuje výslednou hodnotu HDT ze strany plniva, je jeho tvar. Výsledky zkoušek Franklinova Institutu ukazují, že při obsahu 40 hm. % minerálních plniv v polypropylenové matrici dosahuje nejvyšších hodnot HDT slída, nižší úroveň dosáhlo rozemleté sklo a nejnižší teploty tvarové stálosti mezi vybranými anorganickými plnivami dosáhly skelné vločky a talek. Čím větší jsou potom částice slídy, tím vyšší je dosažená hodnota HDT v porovnání s jemnou slídovou výztuží. [39]
U kompozitů má zásadní vliv na výsledné mechanické vlastnosti mezifázové rozhraní, které je posilováno různými modifikacemi. Bez modifikací interakce mezi plnivem a matricí je vzájemná soudržnost založena na geometrických vazbách. Vlákna s členitým povrchovým profilem vykazují větší soudržnost s matricí než vlákna hladká. [29, 81]
- *Vliv koncentrace plniva*
Výzkum HDT založený na zvyšování koncentrace plniva také ukázal, že k takřka lineárnímu zvyšování HDT dochází plynule do určité koncentrace (skelná vlákna 20-25 hm. % obsahu vláken). S dalším růstem koncentrace je již úroveň HDT takřka konstantní, nebo může dojít i k jejímu poklesu, viz obr. 36. Obecně lze říci, že v intervalu běžně používaných koncentrací plniva (30-50 %) dochází při růstu koncentrace plniva ke zvýšení úrovně HDT. Za nižších teplot však vyšší obsah plniv způsobuje křehký lom. [26, 82]
- *Vliv kompatibilizátoru*
Jak bylo již dříve zmíněno, tak pro zajištění lepších vlastností na mezifázovém rozhraní mezi hydrofobní matricí a hydrofilními přírodními vlákny jsou využívány chemické nebo fyzikální modifikátory. Pro použití chemických modifikátorů byl jejich vliv na výslednou hodnotu HDT charakterizován Canovou. V případě chemických modifikátorů bez spojovacích prvků (mastné kyseliny) byla naměřena nižší HDT než u čistého

termoplastického materiálu, protože uvnitř kompozitu působí jako lubrikanty. Graftované kopolymery, které obsahují dvou-funkční skupiny, naopak zvyšují hodnotu HDT. Nejrozšířenější chemické kompaibilizátory jsou používány v koncentracích 4 až 6 hm. %. [55]



Obrázek č. 36: Vliv koncentrace vybraných plniv na HDT PP matrice [82]

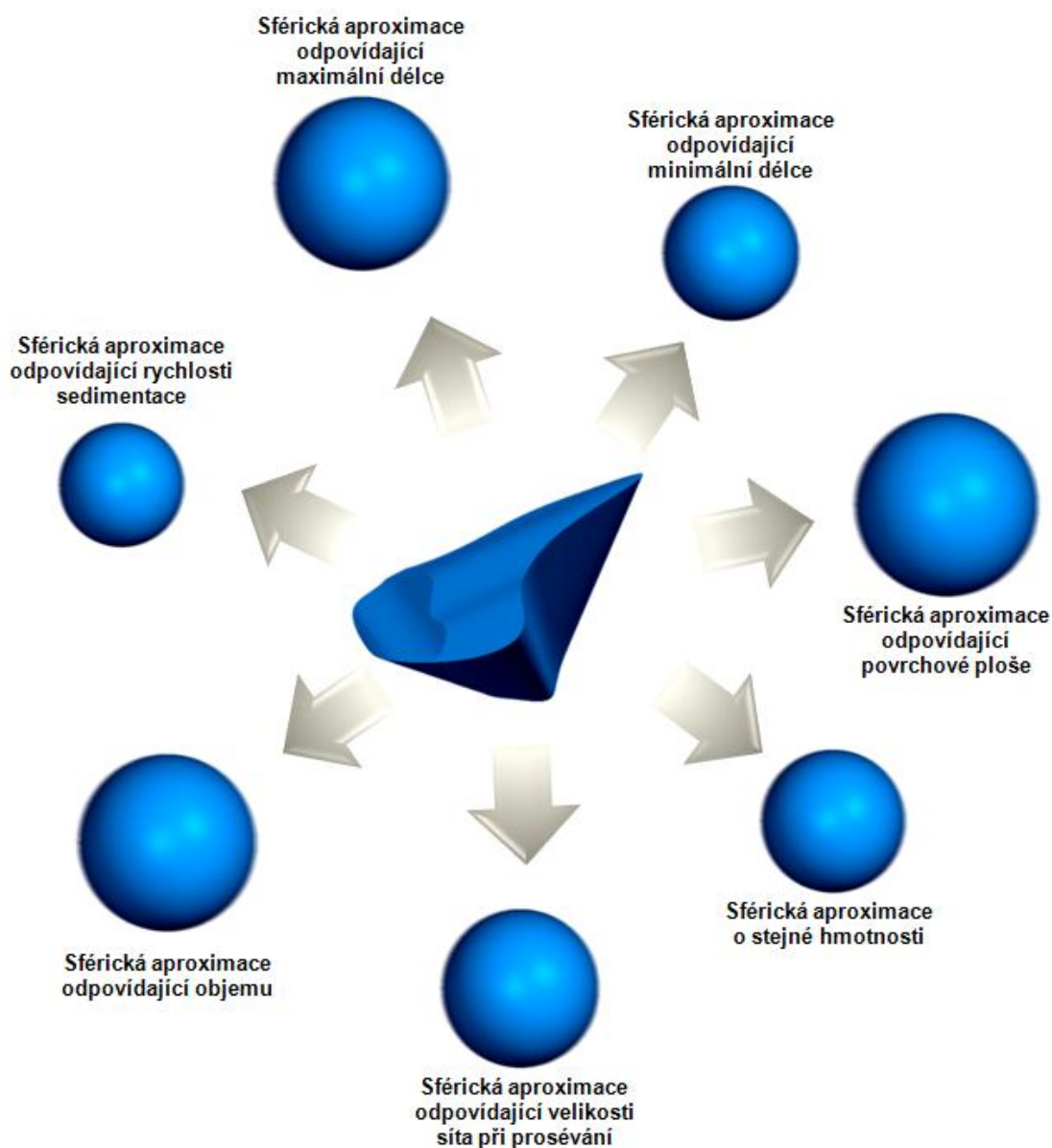
- *Vliv vlhkosti*

Výslednou hodnotu HDT ovlivňuje i přítomnost vody v kompozitu. Ta může být vázána v matrici, v plnivu nebo se může vyskytovat na mezifázovém rozhraní. Vždy záleží na jejím obsahu, ale při nižších teplotách má na teplotu HDT největší vliv voda vázaná v polymerní matrici, kde působí jako změkčovadlo a snižuje tak tuhost polymeru. Podobně tomu je i u vlhkosti vázané na mezifázovém rozhraní, kde narušuje jeho kontinuitu a kompatibilitu, čímž snižuje účinnost působení smykových sil, které přenášejí napětí z matrice na vyztužující plnivo. Vlhkost v plnivu především snižuje jeho pevnost, a tím i vyztužující efekt. Při zvýšených teplotách potom může difundovat i na mezifázové rozhraní a do matrice. [26, 81]

2.6.6 Analýza distribuce velikosti částic (PSA)

Rozměry plniva a jejich efekt na různé fyzikální vlastnosti výsledného kompozitu je popsán v kapitole 2.3.2.2. Distribuce rozměrů se zjišťuje především po přípravě plniva před samotným začleněním do matrice (např.

rozemletí plniva na potřebnou délku, která je dána rozměry mlecího síta). Přesnou finální distribuci rozměrů v kompozitním systému však není možné jednoznačně určit, protože se mění ještě při jeho kompaundaci a následném zpracování granulátu (extruzí nebo injekčním vstřikováním) vlivem velkého smykového namáhání vláken nebo destrukcí usmýknutím mezi šneky v tavící komoře případně tepelnou degradací, které by však měly zabránit vhodně zvolené výrobní technologické parametry. O náročnosti této disciplíny vypovídá už pouhé velmi problematické stanovení tvaru částice plniva. Většina rozměrových analýz pro zjednodušení využívá převedení částice na kulovitý útvar s ekvivalentním průměrem viz obr. 37. [84, 85]



Obrázek č. 37: Sférické aproximace částice plniva [85]

2.6.6.1 Metody měření

Rozměrových analýz, které v současnosti lze využít, je velké množství a zvolená metoda musí vyhovovat měřeným rozměrům, musí být vhodná vzhledem k fyzikálním a chemickým interakcím všech zúčastněných systémů, musí zajistit dostatečné množství výstupů atd. Nejstaršími způsoby měření velikostí částic jsou prosévání a sedimentace. Vzhledem ke klesající velikosti částic se však v současnosti upřednostňují metody typu obrazové analýzy, laserové difrakce, dynamický rozptyl světla (dynamic light scattering), akustická spektroskopie (acoustic spectroscopy) atd., viz obr. 38 na kterém je znázorněn rozsah velikostí pozorovatelných částic. [84, 86]

- Prosévání

Metoda prosévání je velmi často využívána pro svou jednoduchost a nenáročnost na vybavení. Minimální rozměry částic jsou zde 20-40 mikronů, ale těmito sítý již téměř žádná částice nepropadá.

- Sedimentační analýza

Sedimentační analýza vychází z jednoduchého fyzikálního principu rychlejšího poklesu velkých částic v suspenzi ve srovnání s částicemi malými. Proces přípravy vzorku zahrnuje postupy jako rozrušení aglomerátů, míchání, třepání, případně i vaření apod. V odstupňovaných časových intervalech je sledována koncentrace suspenze v určitém místě. Nevýhodou této metody je malá rychlost měření, nutnost odstranit velké částice, které zapříčiňují turbulentní proudění a příliš malé částice jsou ovlivněny Brownovým pohybem.

- Laserová difrakce

Metoda je založena na rozptylu světla analyzovanými částicemi, přičemž je vyhodnocována intenzita a úhel rozptýleného světla.

- Dynamický rozptyl světla (DLS)

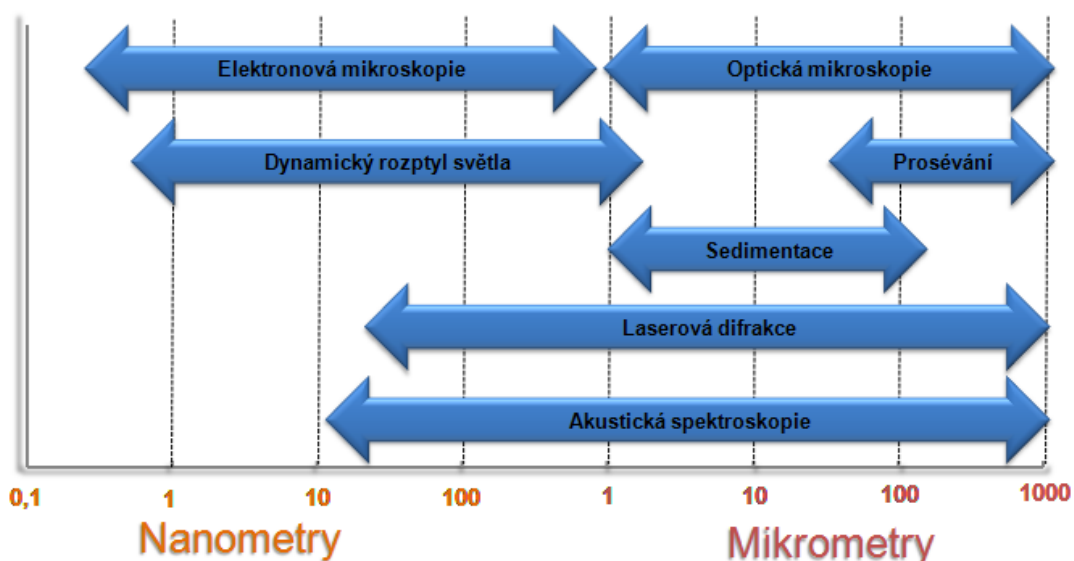
System DLS měří výkyvy rozptylu světla vycházejícího z Brownova pohybu částic v suspenzích a vytváří výkonnostní spektrum rozptýleného světla.

- Akustická Spektroskopie

Technika vychází ze sledování rychlosti šíření zvuku a útlumu pulzů, které procházejí suspenzí v širokém spektru ultrazvukových frekvencí.

- Optická mikroskopie

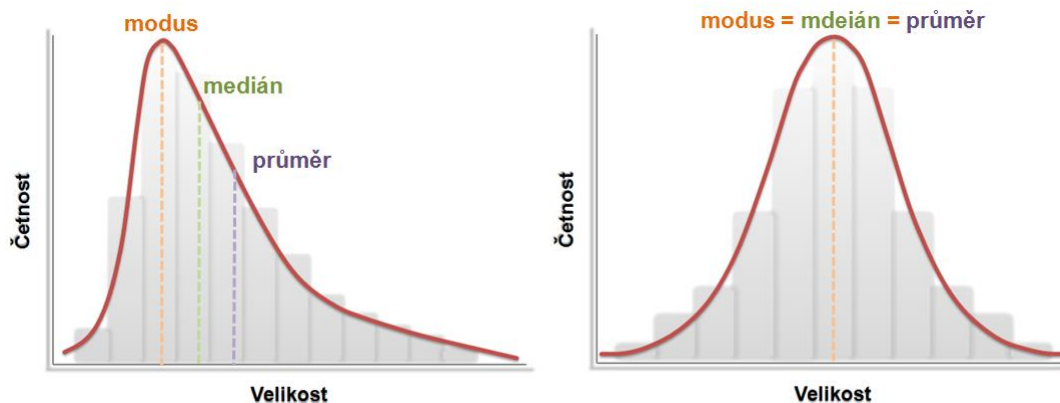
Stanovení distribuce vláken optickou mikroskopii je referenční technika pro ostatní metody. Výhodou přímého pozorování částic a následně jejich vyhodnocování pomocí mikroskopické analýzy je možnost určení přesného tvaru částic. Analýza obrazu poskytuje mnohem více datových hodnot a možností než ostatní. Dle požadavků na přesnost rozměrů a tvarů částic vycházející z jejich velikostí je možné provést analýzy pomocí optické mikroskopie, rastrovací elektronické mikroskopie (SEM), nebo transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Vzhledem k ceně potřebného vybavení a náročnosti přípravy vzorků je nejvíce využívána optická mikroskopie, jejíž obecně akceptovaným limitem pro rozměrovou analýzu je 10-ti násobek rozlišovací hranice použitého objektivu (teoreticky až 0,2 mikrometru). Její nevýhodou je však omezená hloubka ostrosti. Pro vyhodnocení distribucí existují různé softwarové nástroje, které vizuální měření významně zjednodušují a urychlují. [85, 86]



Obrázek č. 38: Rozsah použití nejběžnějších způsobů měření velikostí částic [86]

2.6.6.2 Vyhodnocení výsledků rozměrové analýzy

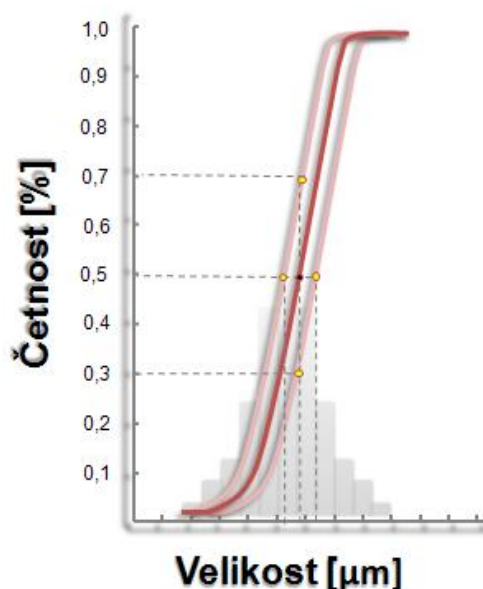
Při grafickém zpracování získaných hodnot reprezentuje osa X míru velikosti, zastoupenou průměrnou velikostí třídy, a na ose Y je vynesena statistická váha každé velikostní třídy. Samotná distribuce velikosti částic je nejčastěji vyjádřena buďto histogramem, nebo prostřednictvím křivek



Obrázek č. 39: Diferenciální tvar křivek asymetrické distribuce velikostí (vlevo) a symetrické distribuce velikostí (vpravo) [85]

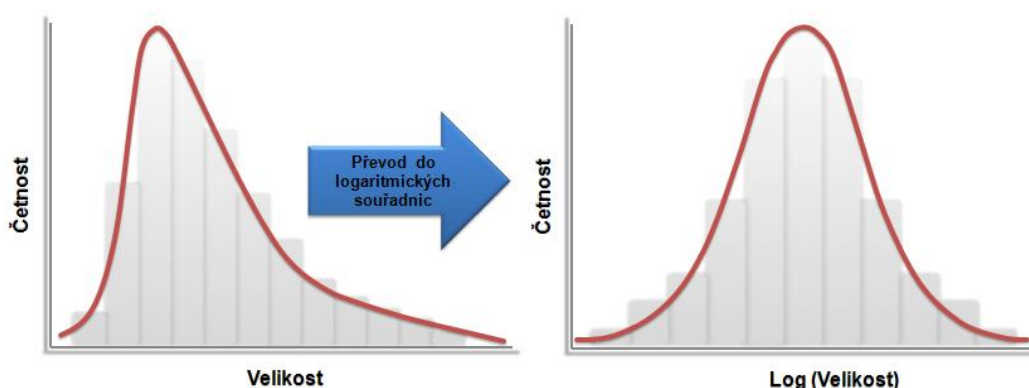
v diferenciálním tvaru (viz obr. 39), či v integrálním tvaru ve formě kumulativních křivek (viz obr. 40). Vzhledem k různorodé distribuci sledovaného rozměru, je možné pro přehlednost použít diferenciálního tvaru křivek jak standardního odstupňování velikostí, tak při asymetrickém rozdělení i převod do logaritmických souřadnic, kdy graf odpovídá Gaussově křivce normálního rozdělení, viz obr. 41. Takto nelze aproximovat pouze distribuce, které obsahují více než jedno maximum. Takovéto multimodální distribuce jsou potom obvykle převáděné na součet více jednotlivých normálových rozdělení. Vrcholy distribucí by však měly být od sebe jednoznačně odděleny. [84, 86]

Ze statistických veličin mají v distribučních grafech patrně nejvýznamnější uplatnění modus



Obrázek č. 40: Integrální tvar křivek distribuce velikostí [85]

(hodnota, která se v daném statistickém souboru vyskytuje nejčastěji), medián (hodnota, která dělí řadu podle velikosti seřazených výsledků na dvě stejně početné poloviny) a aritmetický průměr. Při samotném vyhodnocování vzorků se počítá s odchylkou plus/minus 5% při hodnocení velikosti a plus/minus 20% při procentuálním vyjádření četností, viz obr. 40. Různé metody měření mohou vést k různým výsledkům, což je zapříčiněno rozdíly ve fyzikálních principech, které jsou při měření využívány, použitými algoritmy nebo dynamickým rozsahem přístroje. [85]



Obrázek č. 41: Převod asymetrického rozložení velikostí [85]

2.6.7 LCA analýza

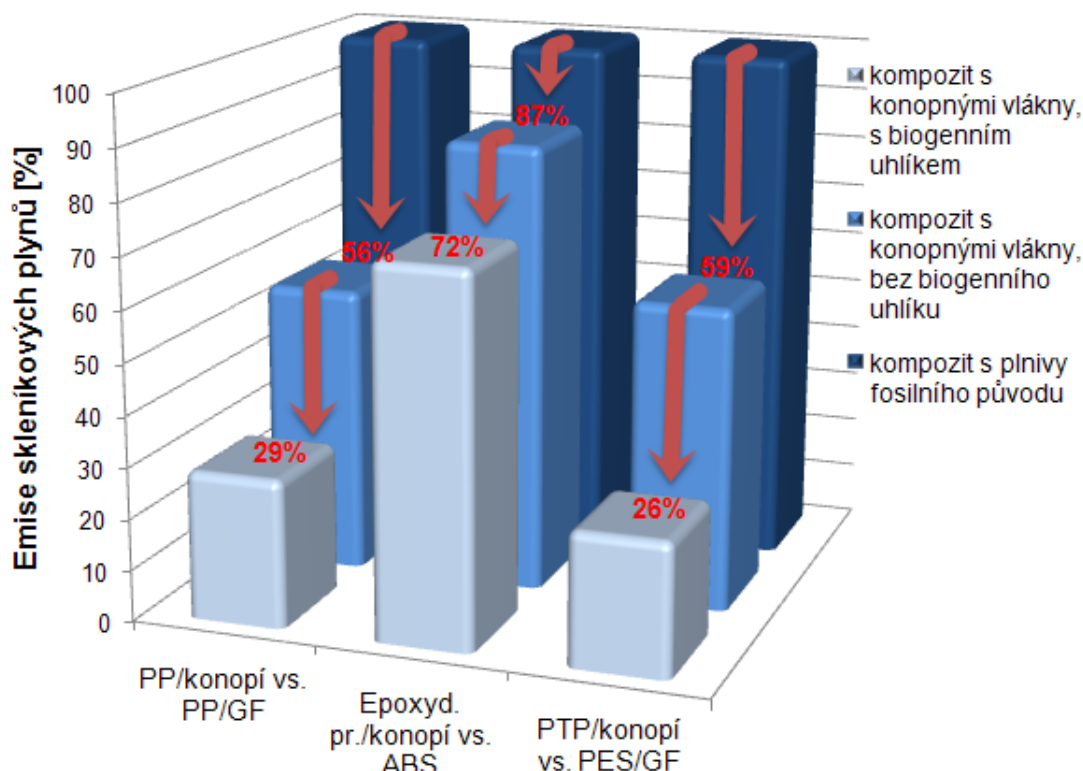
Hodnocení životního cyklu výrobků (life cycle assessment) sice nepatří mezi primární témata této práce, ale je zde zmíněn především jako velmi důležitý prostředek, který slouží k posouzení vlivu produktů lidské činnosti na životní prostředí během celého jejich životního cyklu, nebo-li je nástrojem systémové analýzy určeným pro hodnocení potenciálních environmentálních dopadů spojených s výrobou, užíváním a likvidací nebo recyklací produktu. Bližší specifikace jednotlivých fází životního cyklu produktu, analýza rozsahu environmentálního dopadu a interpretace výsledků je obsažena v normách ISO 14040-43. Každá studie LCA je omezena na funkční jednotku, a to jak výrobku, tak systému. Dále musí být přesně definováno, jaké aspekty jsou hodnoceny a jaké vyloučeny a proč, aby byl splněn základní rámec procesu LCA. Studie LCA musí zahrnovat všechny relevantní procesy, což zajišťují měření energií, sledování látkových přesunů (úbytků hmotnosti) a emisí CO₂ nebo množství uvolněných fosfátů. Posuzování dopadů je prováděno dle několika ukazatelů, jako je globální oteplování, eutrofizace, acidifikace,

toxicita pro člověka, vyčerpání zásob atd. Samostatnou kategorií dopadu pak může tvořit i např. hluk či zápach. Samotné dopady potom mohou být posuzovány z hlediska globálního, regionálního či lokálního. [88, 89]

Hlavním limitujícím faktorem analýzy LCA je velké množství údajů, které jsou nezbytné, aby byly výsledky vypovídající a zahrnovaly aspekty spojené s výrobkem od extrakce potřebných látek z přírodních či syntetických zdrojů až po jejich likvidaci a to je pro svou komplexnost časově velmi zdlouhavý proces. Při LCA analýze biokompozitů (s rostlinnými plnivými) je nutné vycházet z doby, která je nezbytná pro růst rostlin až do fáze, kdy je z ní možné získat potřebná vlákna (lesní ekosystémy se utvářejí několik desítek let, zatímco jednoleté byliny je možné zpracovávat na vlákna již během jednoho roku). Dalšími aspekty především zemědělské činnosti jsou použítá hnojiva, chemikálie (pesticidy), či spotřeba pohonných hmot nutných pro obhospodařování půdy atd. Dále je nutné vzít v úvahu, zda získaná vlákna jsou hlavním nebo vedlejším výstupem bioprodukce a zpracování dané rostliny. Dnes převládají především ekonomická kritéria hodnocení přínosů použití daných materiálů.

Cyklus rostlinných vláken je možné zjednodušit i na oběh CO_2 (jeho vázání do biomasy a jeho uvolněním během spalování nebo rozkladu). Z tohoto hlediska je nutné najít vhodný způsob nakládání s odpady, aby bylo zabráněno tvorbě emisí metanu při anaerobním rozkladu biomasy, který je z hlediska skleníkového efektu mnohem horší než CO_2 . Vzhledem k nejasné likvidaci velkého množství biokompozitů je nutné vycházet z více alternativ pro LCA analýzu. [2, 89]

Pro samotné definování biomateriálů existují dva primární přístupy, kterými je možné hodnotit množství obsažené biomasy v materiálu. Americké metody vyhodnocují obsah obnovitelných zdrojů uhlíku obsažených v kompozitu. Do biomasy není zahrnutý ani uhlík minerálního původu, ale pouze biogenní uhlík, který je v rostlině uvolňován během fotosyntézy ze vzdušného CO_2 nebo z hydrogenuhličitanů obsažených v kyselých deštích či v půdě (hnojiva). Tato metoda však může dávat nejednoznačné výsledky, a to především vlivem velkého obsahu dalších prvků, které jsou v kompozitu vázány (například kyslík) a které nejsou do biomasy započítávány. [1, 89]



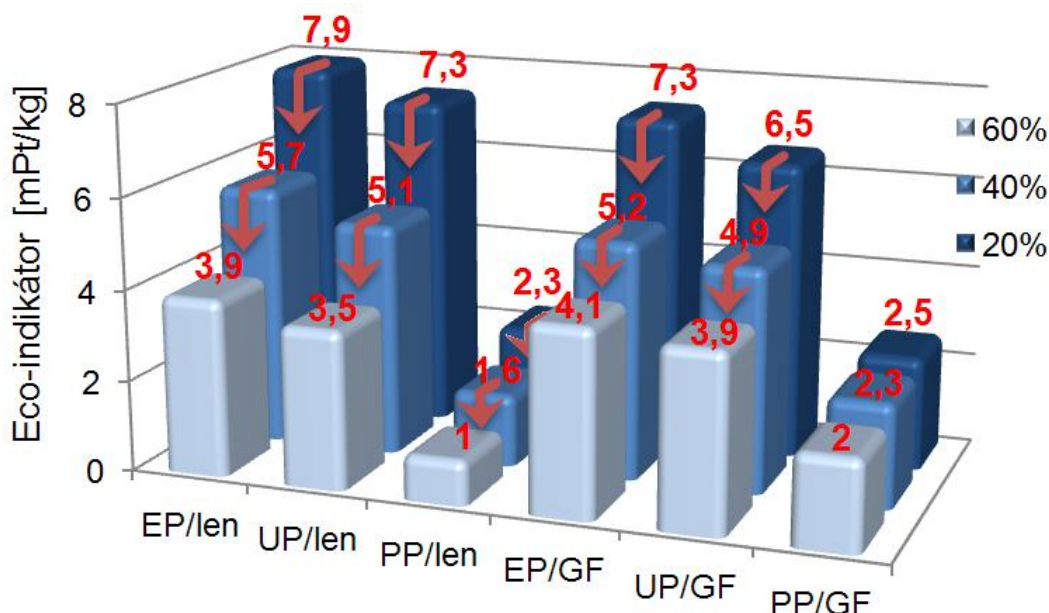
Obrázek č.42: LCA analýza kompozitních materiálů se syntetickou polymerní matricí vyztuženou konopnými vlákny [1]

Přesné stanovení úspory emisí je však možné pouze precizní analýzou LCA, která pojímá veškeré emise CO₂ po celý životní cyklus finálního výrobku. Evropský koncept vypovídá hlavně o fosilních úsporách, kdy je hodnoceno skutečné procentuální zastoupení biomasy ve smyslu původu obnovitelných zdrojů, zatímco americká kritéria posuzují spíše emise skleníkových plynů. Oba způsoby zvýhodňují určitou skupinu materiálů a u jiné zapříčiňují nízké hodnocení kompozitů z hlediska obsahu biomasy. Pokud jako matrice není použita čistě přírodní pryskyřice, potom z hlediska šetrnosti k životnímu prostředí je výhodnější analýza biogenního uhlíku nebo časově náročná LCA. [1]

Jako ukázkovou studii je možné použít výsledků, které byly zveřejněny společností Nova Institut, kde z LCA analýzy konopných vláken vyplývá, že použití přírodních vláken vzhledem k náročnosti jejich pěstování, úpravy, zpracování včetně jejich likvidace přináší úspory emisí skleníkových plynů ve srovnání s plnivem z fosilních zdrojů. Přítomnost uhlíku byla zohledněna v obou výše uvedených úrovních, a to se započítáním biogenního výskytu uhlíku a bez něj. Na obr. 42 jsou graficky srovnávány kompozity s matricemi

na bázi polypropylénu, epoxydové pryskyřice nebo blendy obsahujícího směs triglyceridu a polykarbonátu (PTP), s kompozity nebo čistými polymery používanými především v automobilovém průmyslu, a to ABS (interiérové aplikace) nebo PES/GF (exteriérové aplikace). Bylo prokázáno snížení uvolněných emisí během životního cyklu se započtením biogenního uhlíku až o 76 % a bez jeho zahrnutí až o 44 %. Snížením hmotnosti výrobku je zajištěna rovněž sekundární úspora emisí. [1]

Pro stanovení vlivu kompozitů na životní prostředí byly vytvořeny i další ekologické indikátory, jako například Eco-indikátor 95 (99). Eco-indikátor je zjednodušenou LCA analýzou, která však nezahrnuje vyčerpávání surovin. Používanou jednotkou je millipoint (mPt), který vypovídá o vlivu bloku reprezentujícího určitý úsek životního cyklu výrobku na životní prostředí. Hodnota Eco-indikátoru bývá vztažena na hmotnostní jednotku biomateriálu. Příkladem porovnání materiálů pomocí Eco-indikátoru v závislosti na koncentraci plniva a použité matrici je na obr. 43. Ke zlepšování poměru přírodních a skelných vláken v dopadech na životní prostředí dochází tehdy, pokud je životnost výrobku obsahujícího skelná vlákna minimálně dvojnásobná než produktu s vlákny rostlinnými. [1, 2, 87]



Obrázek .č 43: Srovnání Eco-indikátorů pro polymerní kompozity s matricí na bázi polypropylénu, epoxydové a polyesterové pryskyřice se skelnými vlákny a vlákny lnu [1]

3 PŘÍPRAVA KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ A ANALÝZA JEJICH VLASTNOSTÍ

Proces přípravy třífázových polymerních kompozitních materiálů s vyztužujícími plnivými přírodního původu se skládá z několika na sebe navazujících kroků, které zahrnovaly mletí a sušení vláken, přípravu aditiv, kompaundaci a sušení granulátu před vlastním zpracováním technologií injekčního vstřikování, kterou byla vyrobena zkušební tělíska.

3.1 Příprava přírodních vláken

První úroveň zpracování přírodních vláken bylo jejich rozemletí na střížném mlýnu Retsch SM 300 s cyklónovým odlučovačem (viz obr. 44) s maximální rychlostí 3000 ot. / min a s vyměnitelným sítem s lichoběžníkovými otvory o velikosti 0,5 mm. Systém umožňující odsávání materiálu z oblasti nožové komory měl zajistit plynulý přesun rozemletého materiálu požadované délky do cyklonového odlučovače, kde došlo k oddělení prachových částic. Rozměrová analýza délkové distribuce rozemletých vláken je v kapitole 3.2. Po rozemletí byla vlákna sušena ve stacionární sušárně. Technologické parametry sušení vycházely z termogravimetrické analýzy, která je součástí následující kapitoly.



Obrázek č. 44: Nožový mlýn RETSCH SM 300.

3.2 Výchozí charakteristika plniva přírodního původu (PSA, SEM, TGA)

Vlákna, která byla následně implementována do polymerní matrice, byla po rozemletí analyzována z hlediska délkové distribuce (PSA) a tepelné stability (TGA). Povrchový profil přírodních vláken byl charakterizován pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM).

3.2.1 SEM, distribuce velikosti částic (PSA) a termogravimetrická analýza (TGA)

Analýza velikosti částic (PSA) byla provedena s využitím optického mikroskopu ZEISS Neophot 21 a obraz byl přenášen digitální kamerou Nikon. Pořízené snímky byly dále analyzovány pomocí softwaru NIS-Elements v. 3.0 společnosti Laboratory Imaging. Pro přehledné grafické porovnání délkových distribucí jednotlivých přírodních vláken byly použity spojité křivky v diferenciálním tvaru proložené histogramy zobrazující procentuální zastoupení četností vláken v jednotlivých délkových třídách, viz obrázky 45 až 51. Základními parametry charakterizujícími délkové rozdělení byl zvolen modus, který představuje délkovou třídu s nejvyšší četností, přičemž všechny křivky jsou monomodální. Dále byl určen medián jako míra centrální tendence, která rozděluje soubor na dvě stejně velké části a mezipercentilové rozpětí $Q_{0,95}-Q_{0,05}$ bylo použito jako míra polohy rozdělení. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 7, kde jsou zobrazené délkové intervaly, ve kterých se daná charakteristika nachází.

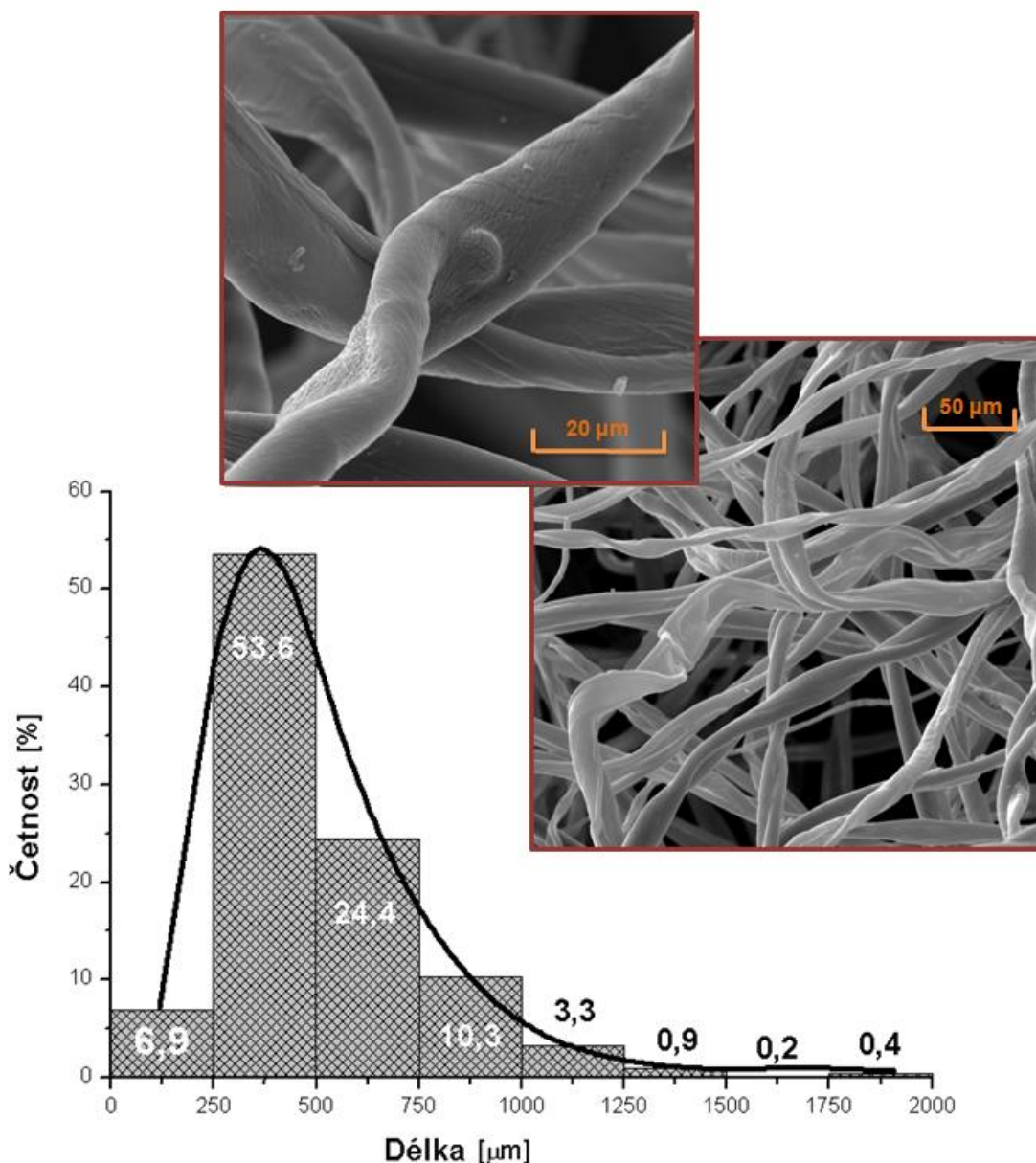
Součástí prvotních rozborů, kterým byla přírodní vlákna podrobena, byla i termogravimetrická analýza, která byla provedena na přístroji DMA DX04T a to v dynamickém režimu, v atmosféře inertního dusíku, který odváděl uvolňované zplodiny. Analyzované vzorky byly vystaveny přesně kontrolovanému teplotnímu režimu. Počáteční teplotou byla zvolena hodnota 25 °C a rychlostí 10 °C/min byly vzorky přírodních vláken zahřívány až na teplotu 250 °C. Jednotlivé průběhy TG křivek jsou znázorněny na obrázcích 52 až 58, přičemž vertikální osa představuje úbytek hmotnosti v procentech vynesena v závislosti na teplotě. Jednotlivé teplotní rozsahy (reakční intervaly), hmotnosti vzorků a dílčí úbytky hmotností pro jednotlivá analyzovaná vlákna jsou přehledně znázorněny v tabulce 7. Před provedením analýzy byla vlákna sušena po dobu 5-ti hodin při teplotě 100 °C a následně kondicionována při teplotě 23 °C a vlhkosti 50 % po dobu 48 hodin.

Topografická analýza napomohla určit kompatibilitu povrchu vláken s matricí, která vychází z členitosti povrchového profilu. Dalším aspektem, který významně ovlivňuje vlastnosti na mezifázovém rozhraní je velikost specifické styčné plochy, která se razantně mění s průměrem vlákna, o jehož

hodnotě dávají SEM snímky také přibližnou představu. Pro možnost posouzení i těchto faktorů, které mají přímý dopad na vyhodnocované vlastnosti, byla provedena analýza pomocí elektronového skenovacího mikroskopu a získané snímky jsou na obrázcích 45 až 51. Vzorky byly pokryty vrstvičkou zlata a analyzovány pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu Tescan Vega XMU.

3.2.1.1 Analýza výsledků SEM, PSA a TGA

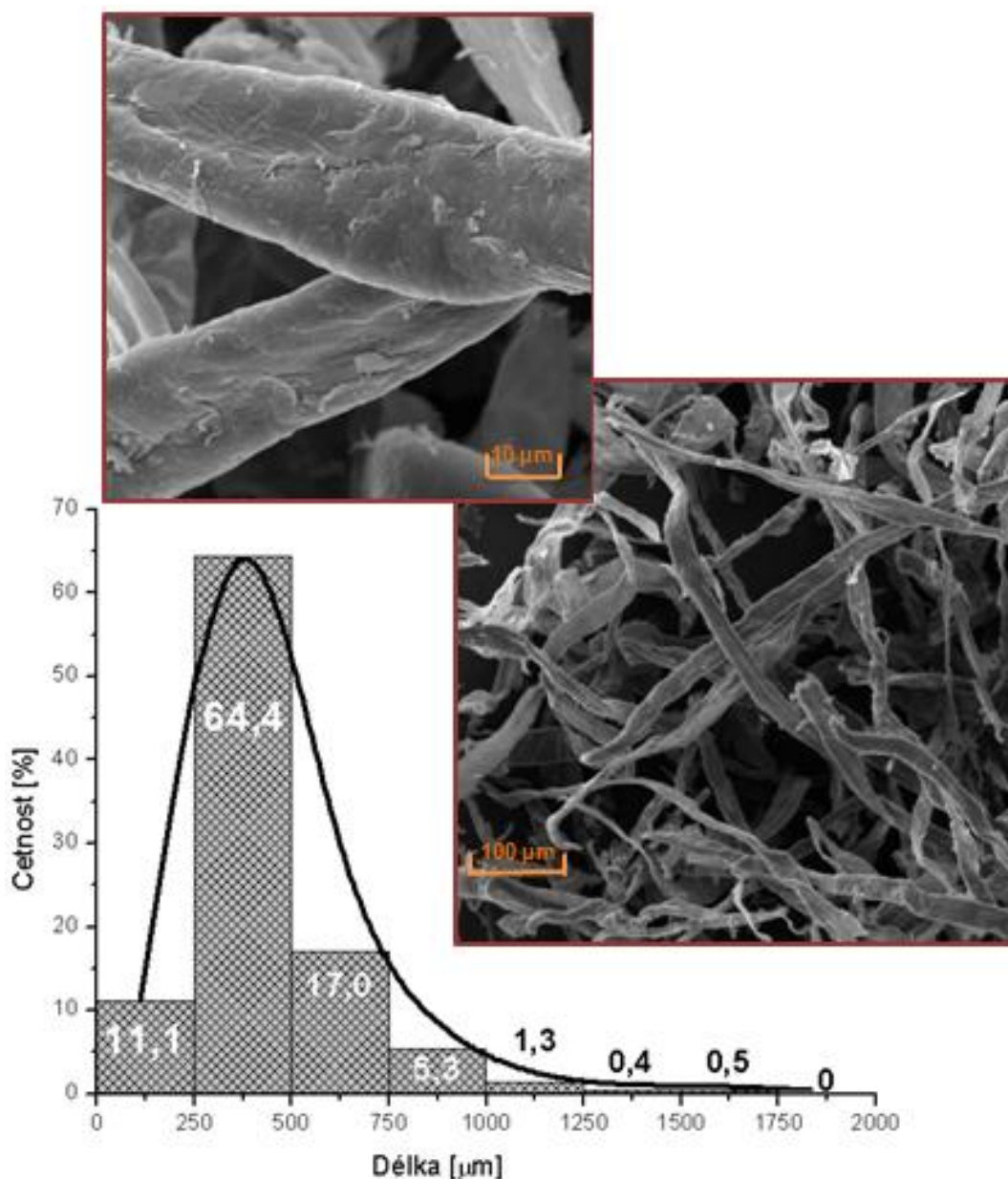
Na obr. 45 je zachycena délková distribuce a SEM snímky vláken bavlny. Povrch vláken vykazuje pouze minimální přítomnost dalších substancí či nečistot a je poměrně zřetelná i lamelární celulózová struktura vláken. Průřez



Obrázek č. 45: SEM analýza povrchu vláken bavlny a jejich délková distribuce po fázi mletí

vláken vykazoval eliptickou geometrii, přičemž maximální průměr se pohyboval v rozmezí 15 až 20 μm . Délka rozemletých bavlněných vláken s nejvyšší četností se nacházela v intervalu 250 až 500 μm , kde byla i hodnota dělicí výběrový soubor na dvě stejně velké části. Hledaný mezipercentilový rozptyl ležel v intervalu 0 až 1000 μm , což značilo poměrně úzkou distribuci mezi studovanými vlákny.

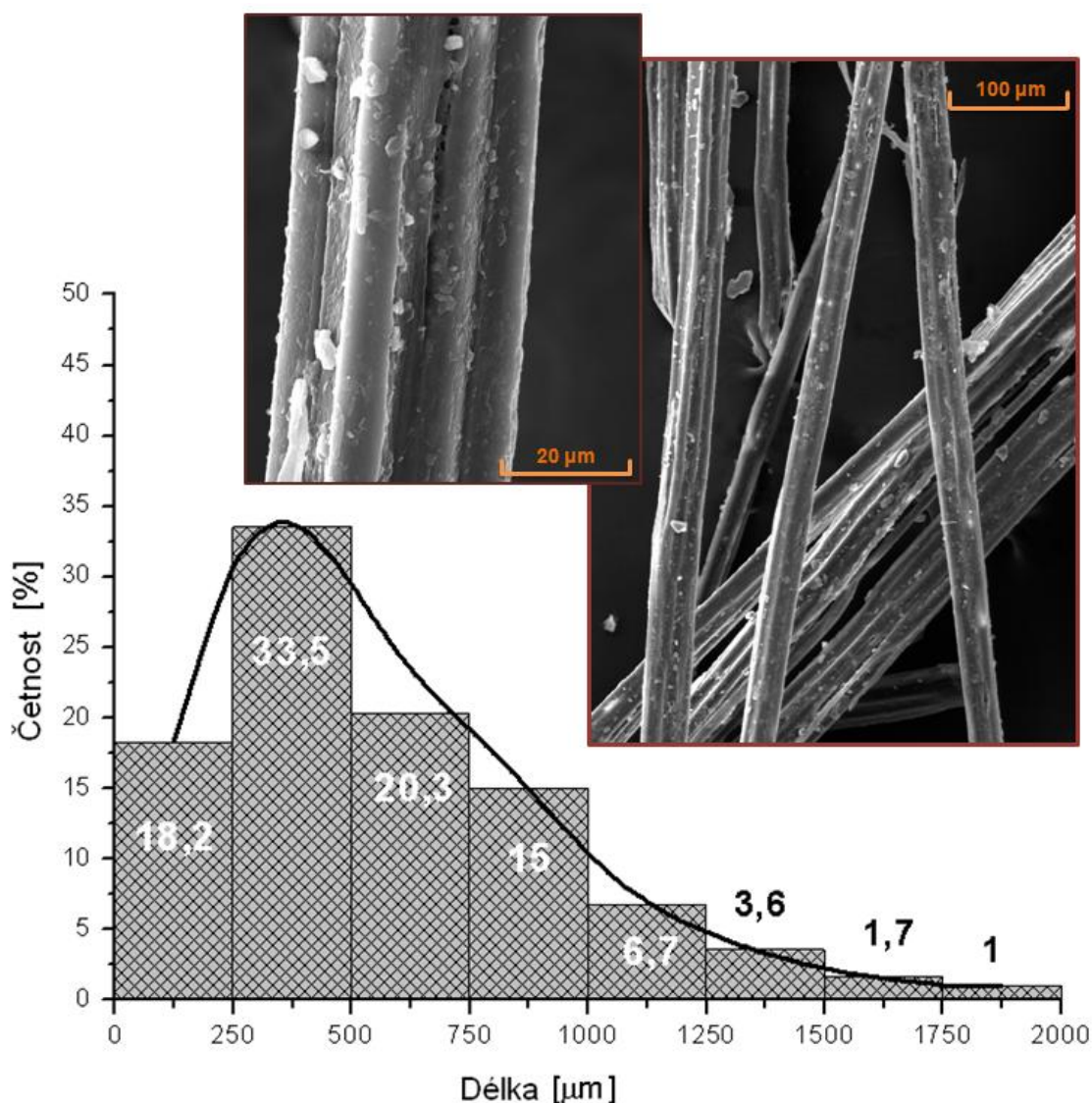
Obrázek 46 obsahuje kombinaci délkové distribuční křivky a SEM snímku vláken celulózy. Vlákna vykazovala velmi heterogenní povrchový profil, ale lamelární struktura již není tak zřetelná. Morfologie povrchu vykazuje velký počet deformací, které jsou výsledkem agresivního procesu extrakce vláken



Obrázek č. 46: SEM analýza povrchu vláken celulózy a jejich délková distribuce po fázi mletí

a odbourávání ligninu a hemicelulózy. Povrchové nerovnoměrnosti tedy nepředstavují nečistoty, ale narušení struktury základních komponent. Průřez vláken měl opět eliptický tvar a průměr je podobný jako u vláken bavlny. Pevnost dutých vláken může být však lokálně výrazně snížena přítomností pórů a „proláklin“ vzniklých během extrakce, čímž došlo ke snížení efektivní plochy průřezu. Hodnoty modu a mediánu celulózy jsou rovněž shodné s výsledky dosaženými u vláken bavlny, což potvrzuje předpoklad, že analyzovaná celulóza byla extrahována právě z bavlny, ve které je obsažena ve velmi vysokém procentu. Distribuční křivka má tedy úzký profil i u vláken celulózy.

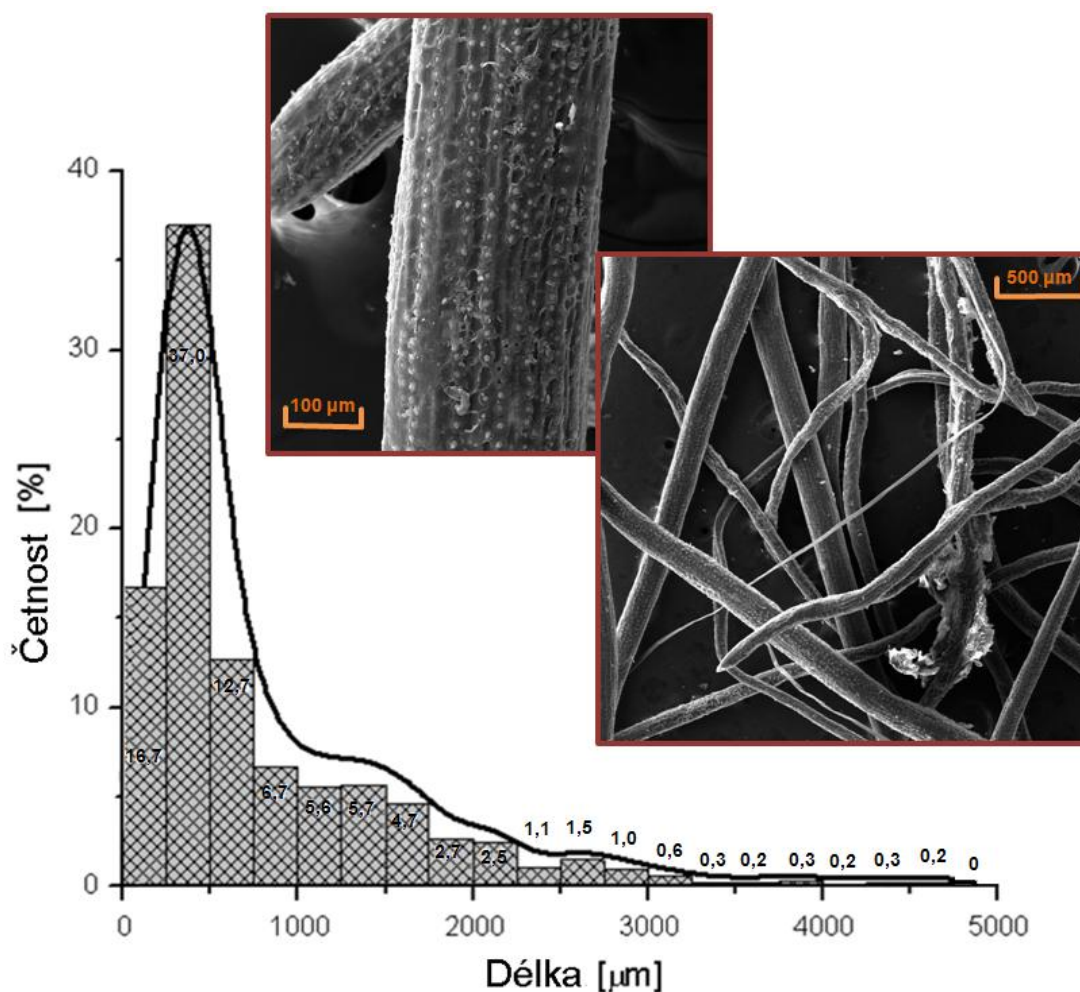
Na obrázku 47 je zachycena distribuční křivka délek spolu s povrchovou



Obrázek č. 47: SEM analýza povrchu vláken juty a jejich délková distribuce po fázi mletí

strukturou vláken juty. Ze snímků SEM je patrné, že analyzovaná vlákna juty jsou stále seskupena do svazků, na jejichž povrchu jsou patrné ligninové a pektinové útvary jakožto pozůstatky tmelících elementů, které vlákna ve svazcích obklopují. Dalším charakteristickým rysem vláken juty je jinak hladká morfologie povrchu bez náznaků odkrytí celulózové struktury, což naznačuje stále přítomnost tuků a voskových substancí na povrchu vláken. Průměr samotných vláken juty dosahoval hodnot do 10-ti μm , ale pozorované svazky měly celkový průměr až 10 krát větší. Maximální četnost i hodnota dělicí výběrový soubor se opět nacházely v délkové třídě definované hodnotami 250 až 500 μm . Šířka distribuce patřila mezi analyzovanými vlákny ke středním a mezipercentilové rozpětí se nacházelo v intervalu 0 až 1500 μm .

Obrázek 48 obsahuje SEM snímky a profil délkové distribuční křivky vláken kokosu. Povrch vláken vykazuje velmi nerovnoměrnou morfologii

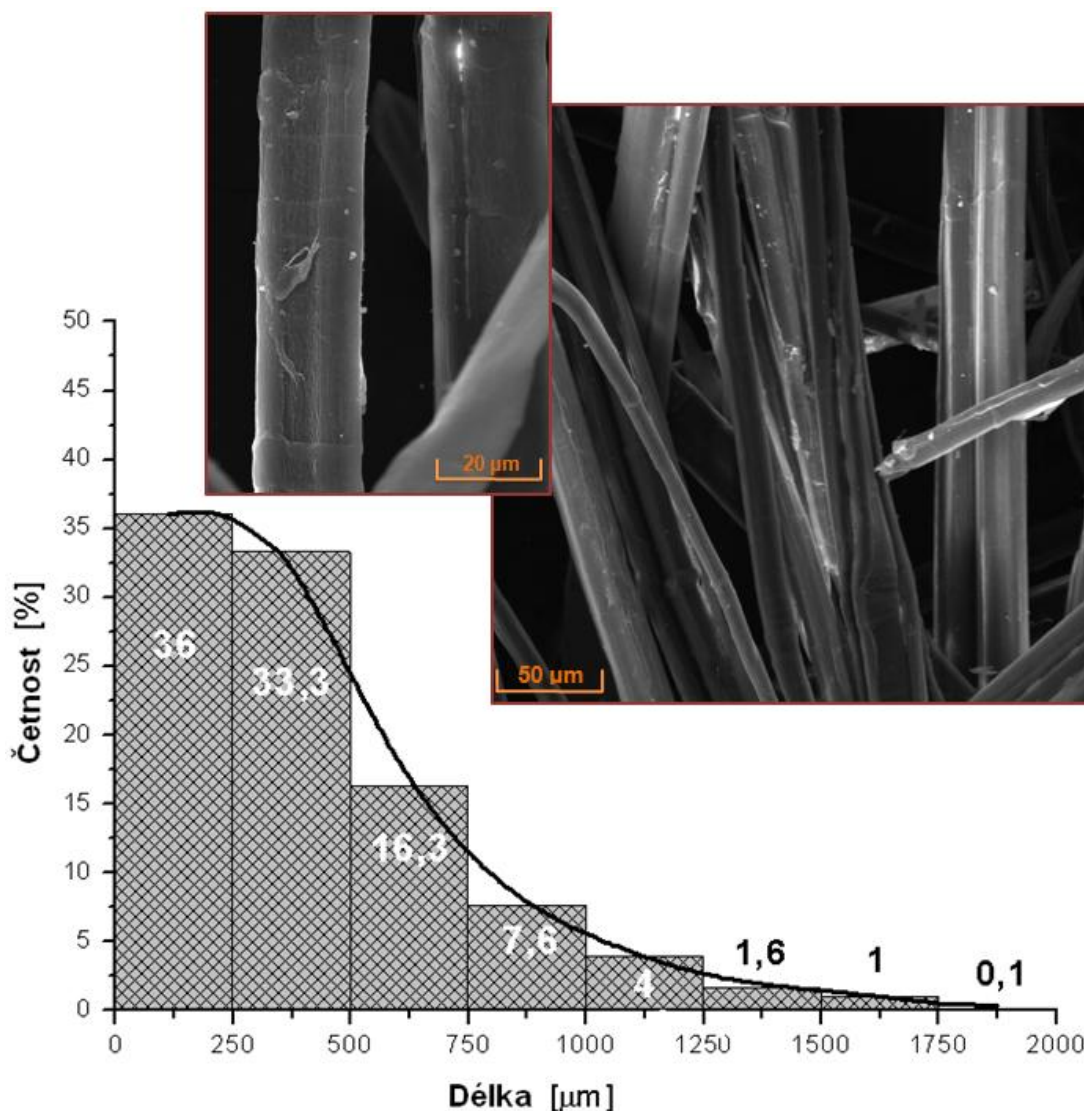


Obrázek č. 48: SEM analýza povrchu vláken kokosu a jejich délková distribuce po fázi mletí

s výraznou pórovitostí. Nečistoty a další substance nevystupují nad linii povrchu kokosových vláken, ale vyplňují prostory mikropórů. Vlákná kokosu mají kruhový průřez a nepoměrně větší průměr v porovnání s ostatními analyzovanými vlákny, a to přibližně 100 až 300 μm , což jim zajišťuje poměrně vysokou pevnost, přestože patří mezi vlákna s nejnižším obsahem celulózy. Na rozdíl od ostatních analyzovaných vláken se na jejich povrchu nevytvářel statický náboj a byla proto vzájemně dobře separovatelná. Tento fakt umožnil projít síty střížného mlýnu i delší vlákna, což mělo za následek výrazné rozšíření mezipercentilového rozptylu ve srovnání s ostatními analyzovanými vlákny, a to až na 2500 μm . Modus a medián ležel opět ve třídě zastupující délky 200 až 500 μm .

Na obrázku 49 je znázorněná distribuční křivka délek doplněná snímky SEM vláken konopí. Podobně jako u vláken juty jsou na snímcích umožňujících topografickou analýzu zřetelná seskupení vláken do svazků, které však nedosahují takových průměrů jako celky tvořené vlákny juty. Konopná vlákna mají kruhový průřez a průměr 10 až 15 μm . Svazku mají celkový průměr až 50 μm . Povrch vláken vykazuje poměrně málo defektů. Hladká morfologická struktura naznačuje přítomnost tuků a voskových substancí, kterou narušují opět pouze ligninové a pektinové útvary bez obnažení vnitřní celulózové struktury. Konopná vlákna vykazovala mezi studovanými plnivý jedinečnou délkovou distribuci, a to především vysokým zastoupením velmi krátkých vláken, což vedlo k posunu modu do délkového intervalu 0 až 250 μm . Hodnota dělicí výběrový soubor na dvě stejně velké části zůstává ve třídě ohraničené hodnotami 250 až 500 μm . Šířka délkové distribuční křivky se řadí mezi střední, což dokládá mezipercentilové rozpětí 0 až 1250 μm .

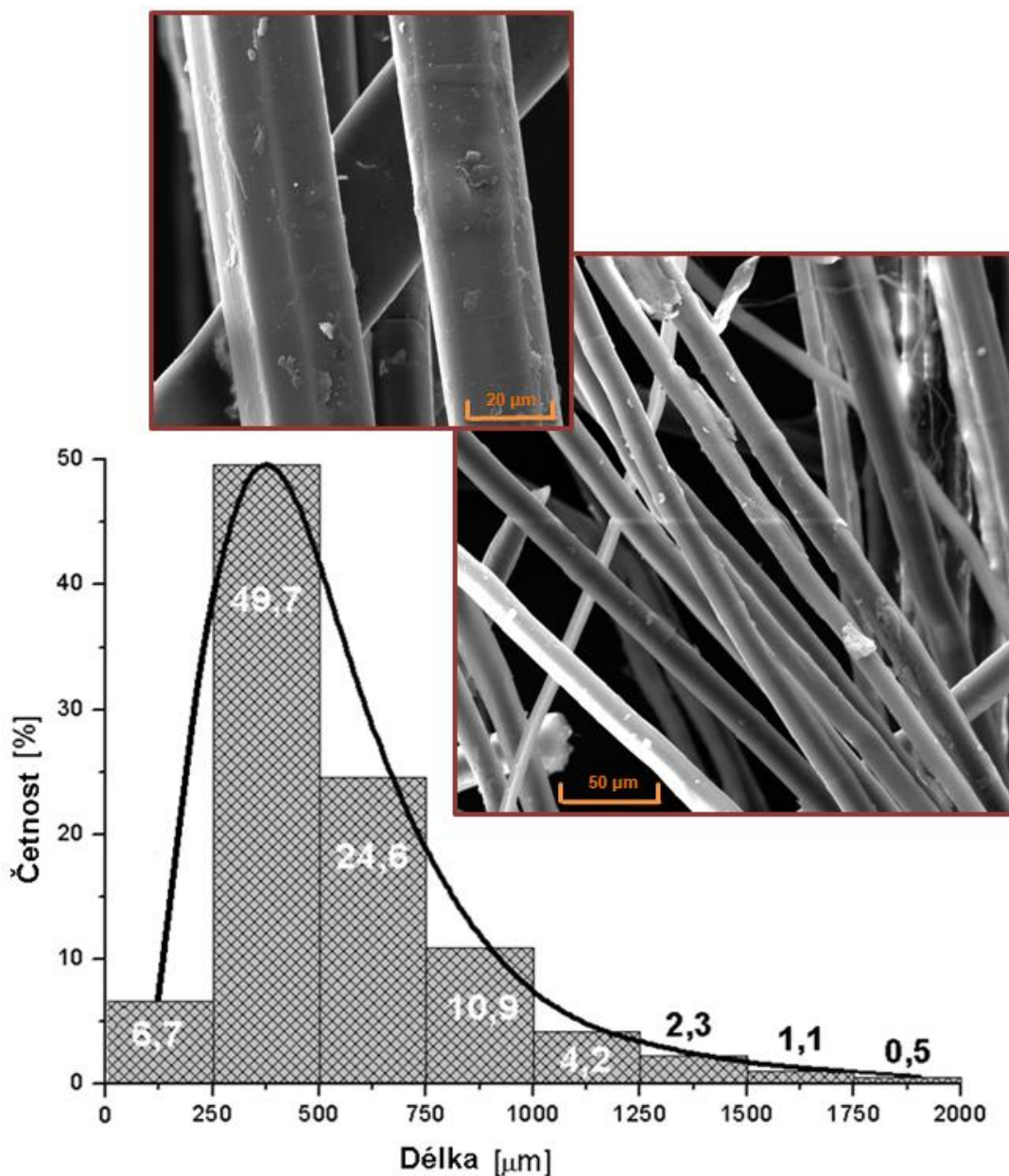
Obrázek 50 obsahuje snímky pro topografickou analýzu vláken lnu spolu s jejich délkovou distribuční křivkou. Snímky z elektronové mikroskopie znázorňují dobře separovaná elementární vlákna kruhového průřezu o průměru 20 až 25 μm . Na povrchu vláken jsou opět poměrně dobře rozeznatelné nečistoty a zbytkové útvary. Lamelární struktura je rovněž překryta vrstvou vosků a tuků, a proto vlákna lnu vykazují poměrně hladkou povrchovou morfologii. Charakteristika distribuční křivky je totožná jako u



Obrázek č. 49: SEM analýza povrchu vláken konopí a jejich délková distribuce po fázi mletí

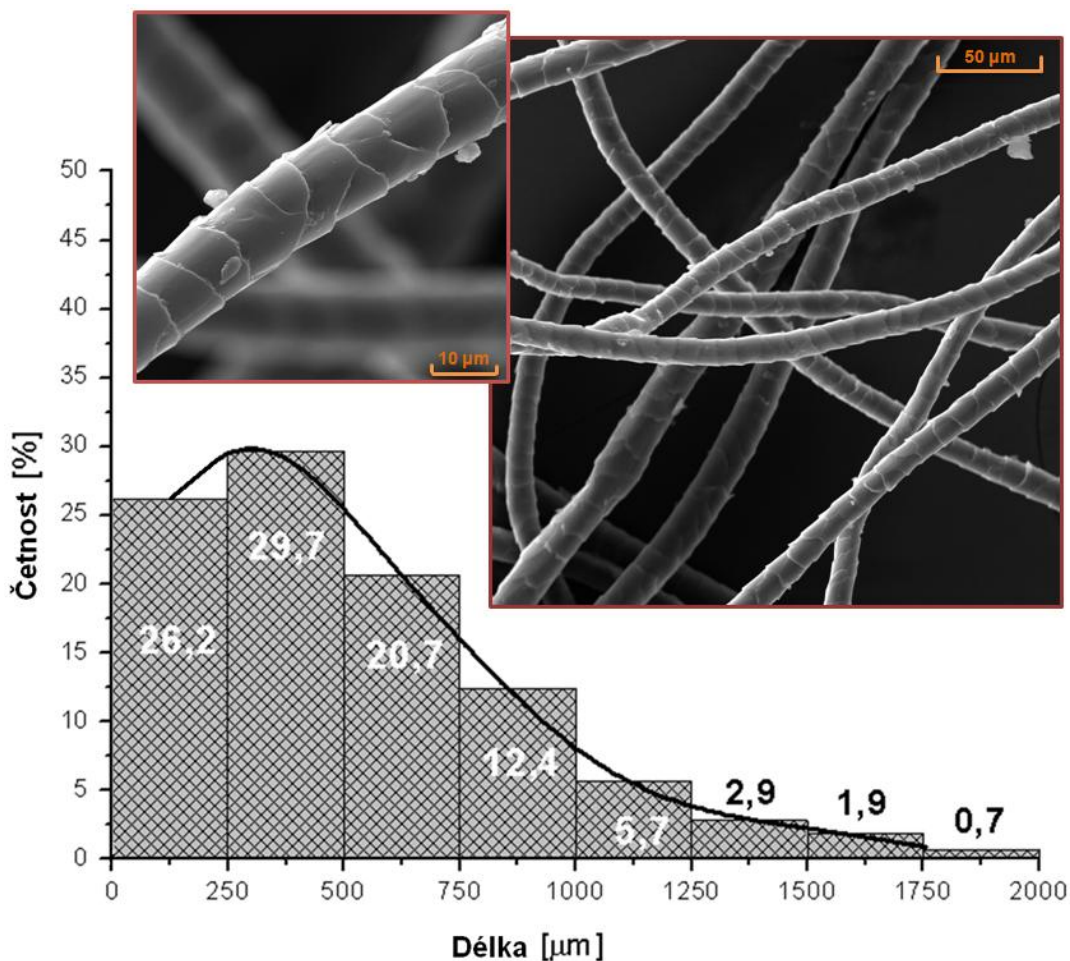
většiny analyzovaných vláken. Modus i medián spadají do téže délkové třídy, která je ohraničená hodnotami 250 až 500 μm. Distribuční křivky délek s mezipercentilovým rozpětím 0 až 1250 μm spadají také mezi středně široké.

Na obrázku 51 je zachycena délková distribuce a SEM snímky vláken vlny, jejichž stavba vychází z principu růstu živočišných vláken. Vzhledem k izolovanému růstu vlákna netvoří žádné větší ucelené útvary. Na snímcích pořízených elektronovým mikroskopem jsou dále velmi dobře rozeznatelné ostře definované obrysy nehomogenního povrchového profilu. Kromě kutikuly, kterou pokrývá ochranná vrstva tuků, jsou na povrchu vláken zřetelné další nečistoty, které mohou být i anorganického charakteru. Vlákna



Obrázek č. 50: SEM analýza povrchu vláken lnu a jejich délková distribuce po fázi mletí

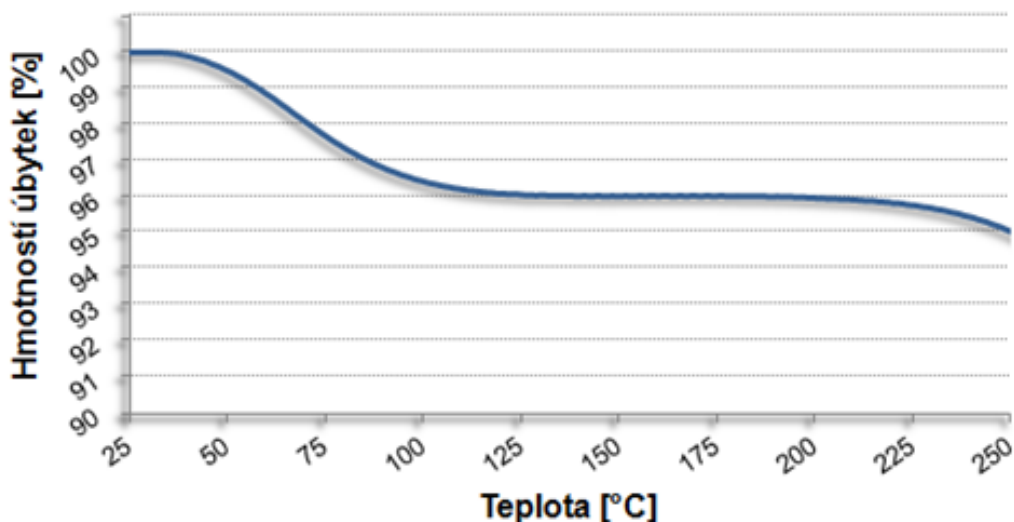
mají kruhový průřez o průměru 10 až 25 μm. Nejčastěji zastoupená délková třída se opět nacházela v intervalu 250 až 500 μm spolu s hodnotou dělicí soubor na dvě stejně velké části. Mezipercentilové rozpětí 0 až 1500 μm opět řadilo délkovou distribuci mezi středně široké.



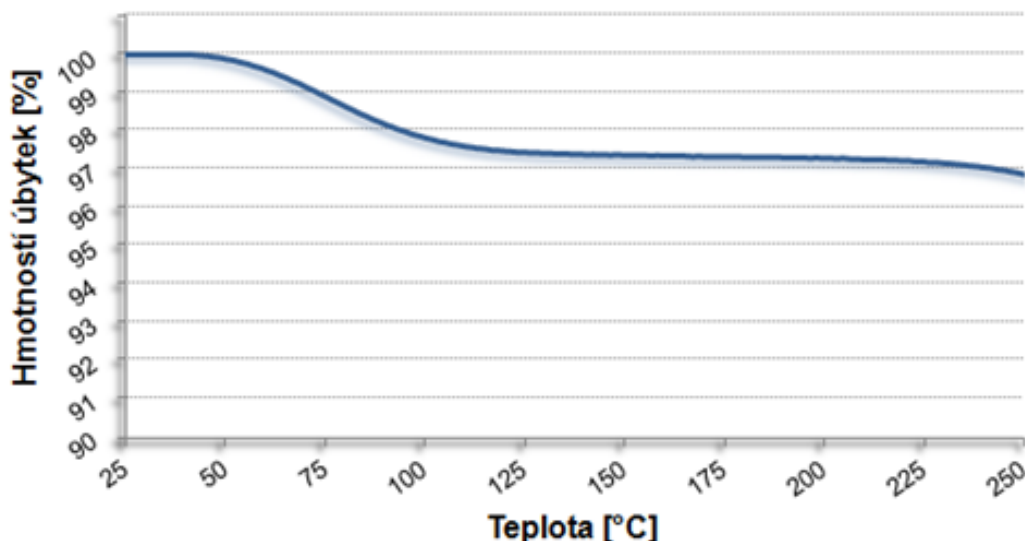
Obrázek č. 51: SEM analýza povrchu vláken vlny a jejich délková distribuce po fázi mletí

Tabulka 6: Přehled výsledků TG a PSA analýzy

Délkové třídy pro zvolené typy vláken							
	Bavlna	Celulóza	Juta	Kokos	Konopí	Len	Vlna
Modus	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0-0,25	0,25-0,5	0,25-0,5
Medián	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5	0,25-0,5
Q0,95-Q0,05	0-1	0-1	0-1,5	0-2,5	0-1,25	0-1,25	0-1,5
Termogravimetrická analýza							
Teplota konce 1. hm. úbytku [°C]	118	121	130	104	134	141	128
Teplota začátku 2. hm. úbytku [°C]	200	223	158	193	197	201	192
Úbytek hmotnosti odpařením vodou [%]	3,9	2,53	5,85	3,97	2,95	3,01	7,8
Celkový hm. úbytek do 250 °C [%]	4,97	3,13	7,75	5,68	4,55	4,66	13,05
Původní hmotnost vzorku [mg]	6,562	6,314	6,767	6,25	6,379	6,318	6,126

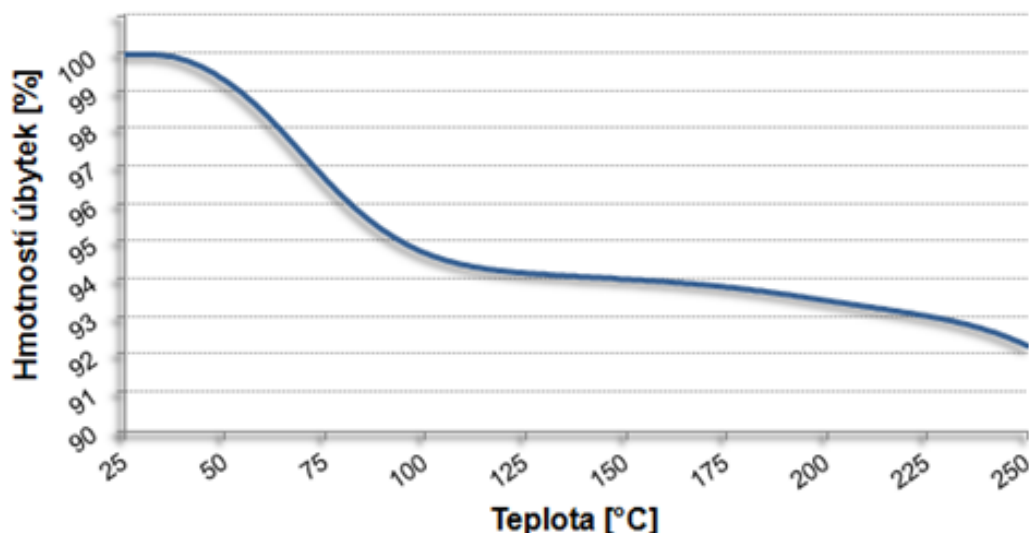


Obrázek č. 52: Gravimetrická analýza vláken bavlny.



Obrázek č. 53: Gravimetrická analýza vláken celulózy.

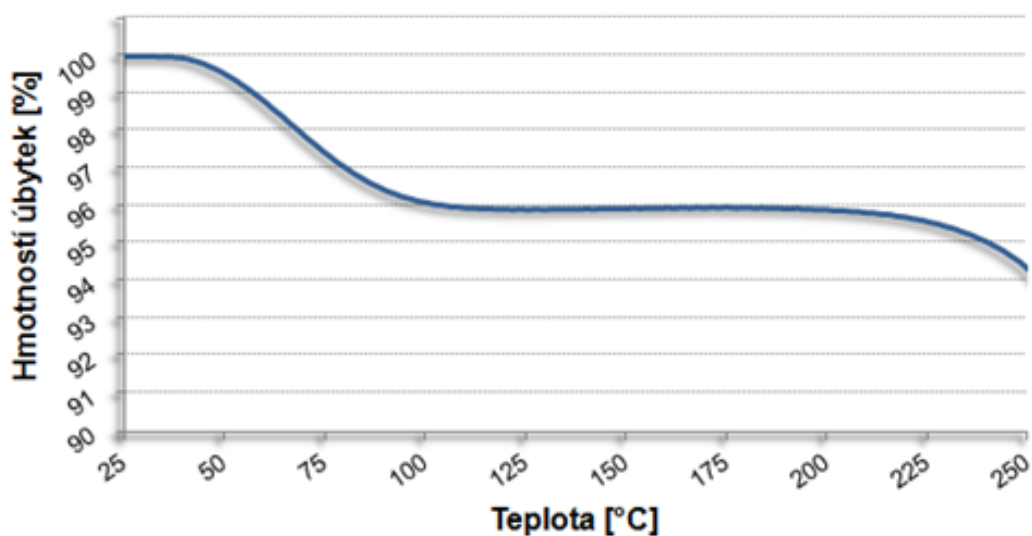
. Na obrázcích 52 až 58 jsou zachyceny křivky zaznamenané při termogravimetrické analýze vybraných přírodních vláken. Ve sledovaném teplotním rozsahu byly na profilech zaznamenány dva zlomy, a to jak u lignocelulóзовých vláken, tak u jediného zástupce keratinových vláken. První relativní hmotnostní úbytek začínal již při mírném zvýšení teplot a končí na teplotě definované v tabulce 6 jako teplota konce 1. hmotnostního úbytku, čímž byla identifikována oblast, ve které dochází především k odpařování vody vázané uvnitř vláken, a to v rozmezí teplot od 30 °C až do 141 °C v závislosti na typu vlákna, jeho chemickém složení a strukturním uspořádání. Nejrychleji proběhl proces sušení u vláken kokosu a dále bavlny a z ní extrahované celulózy, čemuž napomohla i výrazně mikroporézní



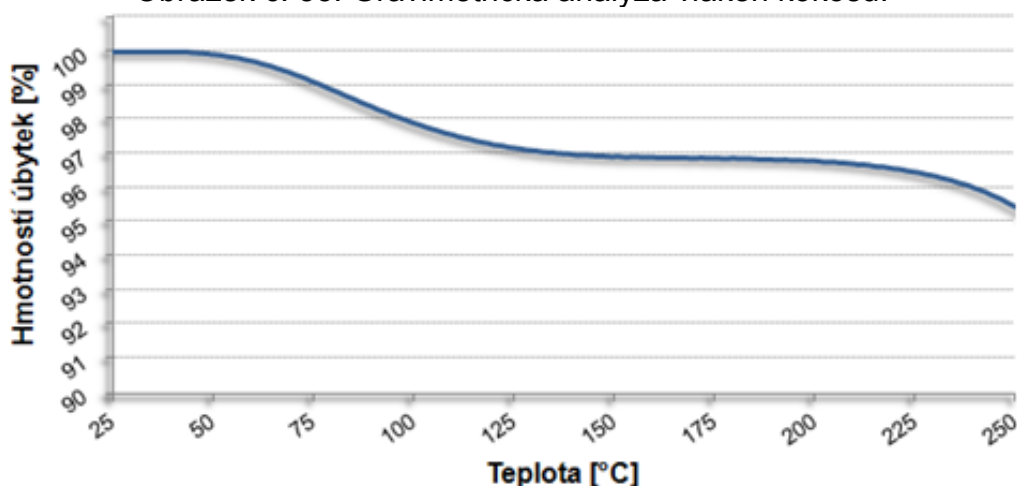
Obrázek č. 54: Gravimetrická analýza vláken juty.

struktura a povrch bez necelulózních komponent a tedy s odkrytou lamelární strukturou. Nejméně vlhkosti pak bylo zaznamenáno u vláken celulózy, která obsahují nejmenší podíl amorfních složek s velkým potenciálem pro vázání vlhkosti. Nejvíce vlhkosti bylo zjištěno u jediného zástupce živočišných vláken, tedy u vlny. Vzhledem k silnému zápachu při zpracování živočišných vláken však lze předpokládat, že kromě odpařování vody docházelo i k významnému rozkladu tuků na povrchu vláken. Druhý úbytek hmotnosti signalizuje začínající tepelnou degradaci ligninu a hemicelulózy, která je limitujícím faktorem pro nastavení zpracovatelských teplot kompozitních materiálů. Počáteční teplota, při níž je iniciován 2. hmotnostní úbytek, se pro analyzovaná vlákna pohybovala v rozmezí 158 °C až 223 °C, přičemž nejmenší tepelná stabilita byla zaznamenána u vláken juty a naopak nejdéle odolávala zvýšeným teplotám celulóza, která obsahuje redukované množství tepelně nestabilních složek, čemuž odpovídá i nejmenší celková redukce hmotnosti v analyzovaném teplotním intervalu (do 250 °C), a to konkrétně 3,1 % původní hmotnosti vzorku. Naopak u vláken vlny byl zaznamenán největší hmotnostní úbytek mezi analyzovanými vlákny, a to více jak 13 %, což naznačuje malou tepelnou odolnost proteinových struktur, a to především keratinu. Zbývá testovaná rostlinná vlákna vykazovala v analyzovaném teplotním rozsahu celkový úbytek hmotnosti v rozmezí 4,5 až 5,7 %. Jedinou výjimkou byla vlákna juty, u kterých došlo v témže teplotním intervalu

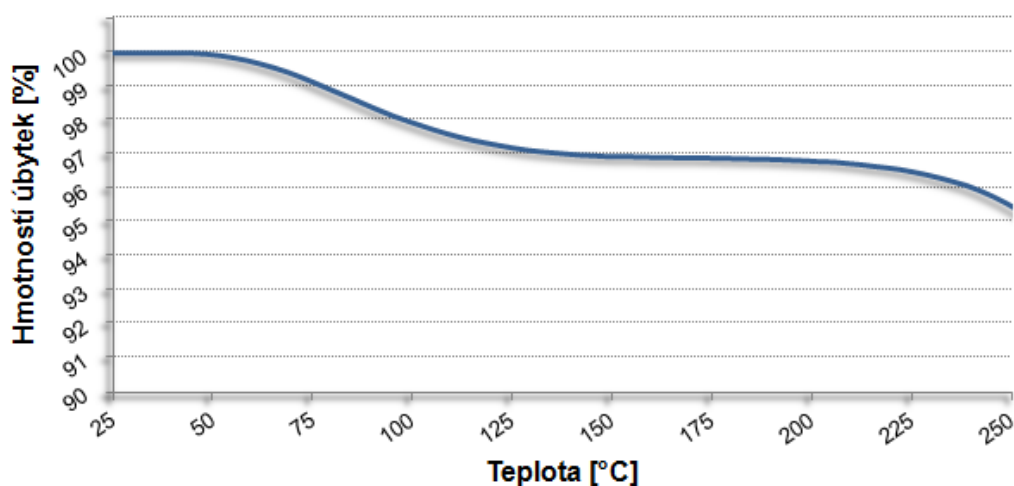
k poklesu hmotnosti vzorku o více jak 7,7 %. Tepelný rozpad celulózy již tento termogravimetrický k poklesu rozbor nezahrnoval.



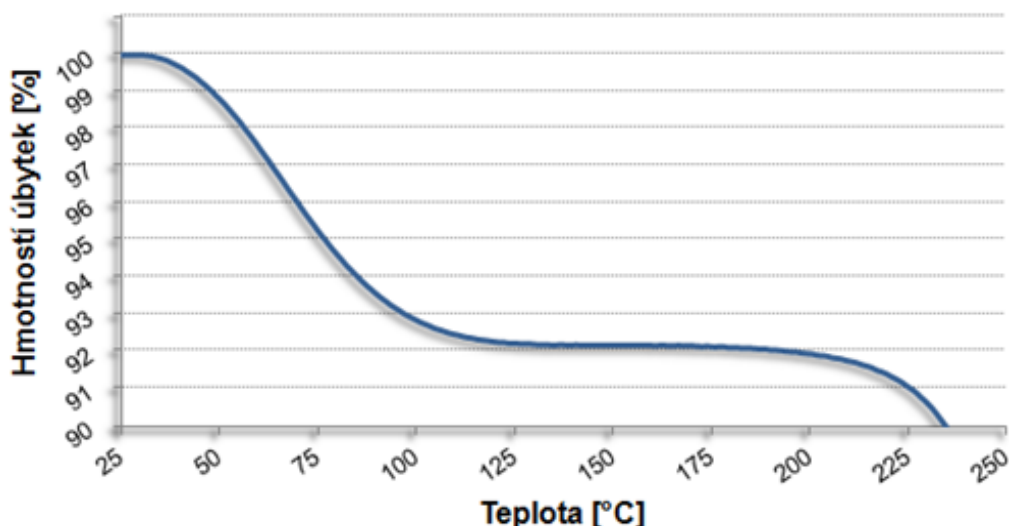
Obrázek č. 55: Gravimetrická analýza vláken kokosu.



Obrázek č. 56: Gravimetrická analýza vláken konopí.



Obrázek č. 57: Gravimetrická analýza vláken Inu.



Obrázek č. 58: Gravimetrická analýza vláken vlny.

3.2.1.2 Diskuse výsledků SEM, distribuce velikosti částic (PSA) a termogravimetrické analýzy (TG)

Termogravimetrická analýza umožnila kvantitativní hodnocení hmotnostních změn přírodních vláken při přesně specifikovaném tepelném zatěžování. Data vymezila oblasti termální stability, která byla určující pro následný výběr matrice, do které byla přírodní vlákna implementována. Dále byly termogravimetrické křivky využity pro stanovení intervalu teplot sušení přírodních vláken před jejich dalším zpracováním, který leží na platu mezi zlomy 1 a 2, tedy mezi teplotou, do které se z vláken uvolňovala vázaná vlhkost a teplotou iniciace degradačního procesu hemicelulózy. Během prvního zlomu došlo také k degradaci tuků a vosků. Optimální teplota sušení přírodních vláken byla stanovena na hodnotu 140 °C na základě vyhodnocení získaných TG-křivek. Doba sušení vláken byla experimentálně stanovena na 3 hodiny. Nejvíce zbytkové vlhkosti a významná ztráta vosků a tuků byla sledována především u vláken vlny. Mezi rostlinnými vlákny byl největší hmotnostní úbytek do teploty sušení zaznamenán u vláken juty. Další limitující teplotou je teplota začátku 2. zlomu, která definuje maximální teplotu, jíž mohou být vlákna během zpracování vystavena. Dle TG-křivek analyzovaných vláken bylo zpracovatelské teplotní maximum stanoveno na 190 °C a krátkodobě až 200 °C.

Z *topografické analýzy* povrchu přírodních vláken bylo možné určit povrchový profil vybraných přírodních vláken, jeho případnou nehomogenitu

a přítomnost tuků, vosků a případně dalších nečistot, které by mohly negativně ovlivnit vlastnosti na mezifázovém rozhraní. Pro maximální využití potenciálu vyztužující fáze je nezbytné „aktivovat“ reaktivní hydroxilové skupiny, a to především odbouráním ochranných vrstev a odhalením celulózových struktur. U vláken s členitým povrchovým profilem je dále předpoklad vzniku potenciálně většího počtu kotevních bodů, které zlepší kvalitu a zvýší homogenitu přechodové fáze mezi přírodním vláknem a polymerní matricí a zároveň mají potenciál působit jako nukleační činidla. SEM analýza umožnila i odhad průměru analyzovaných vláken a tím porovnat vzájemnou specifickou plochu vybraných typů přírodního plniva, která je v interakci s polymerní matricí. Nejvhodnějšími vlákny pro implementaci do polymerní matrice z analyzovaného výběru se jevila být z hlediska členitosti povrchového profilu, a tedy předpokládané kvality mezifázového rozhraní vlákna kokosu, vlny, bavlny a celulózy, přičemž vlákna kokosu mají největší průměr a při dané objemové koncentraci tudíž nejmenší specifickou plochu. Z hlediska zpracovatelnosti pak bude pravděpodobně nejvhodnější hladký povrchový profil přírodních vláken, který zajistí dobrou pohyblivost částic plniva mezi makromolekulárními řetězci a jejich minimální vzájemné tření.

Distribuční křivky nezohledňují další dělení vláken, k němuž dochází v průběhu kompaundace nebo při vlastním zpracování v tavící komoře vstřikovacího stroje, ale znázorňují pouze variace délek přírodních vláken po jejich dělení technologií mletí. Z hlediska efektivního vyplnění prostoru částicemi je vhodnější širší distribuční křivka s rovnoměrněji rozloženými frekvencemi (s více plochým průběhem). Pro cílenou modifikaci specifických vlastností kompozitních materiálů jsou však vhodnější plniva charakterizována úzkou distribuční křivkou. Primární funkcí přírodních vláken je především maximální snížení ceny kompozitu při minimálním poklesu mechanických vlastností, tedy dosažení nejvyššího plnění, což svou délkovou distribucí splnila především vlákna konopí.

3.3 Kompaundace kompozitních materiálů s přírodními vlákny a příprava zkušebních těles vláken

Aby bylo možné kompozit granulovat a dále zpracovat technologií injekčního vstřikování, aniž by vlákna plniva byla vystavena teplotám nad 210°C, kdy by teoreticky mohlo docházet k jejich strukturním změnám, případně až k degradaci, byl jako syntetická matrice zvolen vysokotekutostní polypropylén Sumika Thermofil E020M. Jednalo se o kopolymer bez nukleačních činidel, který je blíže specifikován materiálovým listem v příloze č.1. Tento materiál dosahuje dostatečné tekutosti již pod hranicí 200°C. Vzhledem k povaze polymeru nebylo překročeno k jeho sušení před procesem kompaundace. Vlastní kompaundaci předcházelo přimíchání kompatibilizačních činidel do polypropylénové matrice, a to konkrétně 4 hm. % Fusabondu a v druhém případě 1,5 hm. % Smartu. Složení jednotlivých kompatibilizačních činidel a jejich interakce s dalšími složkami kompozitu jsou popsány v kapitolách 2.5.2.1 a 2.5.2.2.

Proces kompaundace byl proveden na dvoušnekovém extrudéru fy. Zamak, který byl součástí granulační linky uzpůsobené pro granulaci za studena. Samotný extrudér je složen z konvenčních prvků. Jedinou konstrukcí však vykazují šneky, které jsou složeny z přeskupitelných a zaměnitelných bloků umožňující jejich snadnou přestavbu a případný přesun míchacích zón, které byly během experimentu nakonfigurovány tak, aby první zóna homogenizovala směs tavenina / kompatibilizační činidlo a druhá mixážní zóna aby zajišťovala rozpad aglomerátů a rovnoměrnou distribuci jednotlivých vláken v tavenině těsně před vytlačovací hlavou. Celý proces byl řízen otáčkami šnekových dopravníků jak pod násypkou obsahující směs polymer / kompatibilizační činidlo, tak pod násypkou obsahující přírodní vlákna. Technologickými parametry granulace byla především teplota nastavená na válci (zónách tavicí komory), a to v rozmezí 150°C až 180°C, přičemž maximální teplota byla nastavena pro oblast druhé mixážní zóny. Teplota zóny pod násypkou byla nastavena na hodnotu 40 °C a teplota vodní lázně byla 15 °C. Dalším důležitým technologickým parametrem byly otáčky extrudéru, které byly nastaveny na 180 min⁻¹.

Zkušební tělesa byla připravena technologií injekčního vstřikování na stroji Arburg S270 400-100. Vzhledem k faktu, že materiál během granulační fáze přišel do kontaktu s vodou, byl granulát před dalším zpracováním opět sušen při teplotě 80 °C a to po dobu 90 minut ve vakuové sušárně. Vstřikovací parametry jsou znázorněny v tabulce 7. Postup výroby a kondicionování vycházel z norem ČSN EN ISO 294-1, ČSN ISO 1873-2 a ČSN EN ISO 291.

Tabulka 7: Vstřikovací parametry pro výrobu zkušebních těles

Teplota topných pásem [°C]	Natavená hodnota					
	násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
	40	180	180	180	180	180
Vstřikovací rychlost	45 cm ³ s ⁻¹					
Dotlak	50 MPa; 40 s					
Protitlak při plastikaci	15 MPa					
Obvodová rychlost šneku	18 m min ⁻¹					
Celková rychlost šneku	60 s					
Teplota formy	40 °C					

3.4 Hodnocení indexu toku taveniny kompozitů s přírodními vlákny

Z hlediska zpracovatelnosti udává objemový index toku taveniny (MVR) velmi důležité informace umožňující sledování kvality materiálu a optimalizaci technologických parametrů a to jak u technologie injekčního vstřikování, tak extruze. MVR tedy umožňuje vzájemné porovnání a nastíní reologického chování, které je závislé především na tlaku a teplotě. Vlastní zkouška byla provedena na plastometru Melt flow tester společnosti Ceast, jehož popis a schéma je v kapitole 2.5.1.2.1 Průběh zkoušky vycházel z normy ČSN EN ISO 1133 a vyloučením vlivu hustot všech zúčastněných systémů byl měřen objemový index toku taveniny (MVR), udávaný v jednotkách cm³/10 min. Vzhledem k velmi vysoké viskozitě způsobené již při implementaci kompatibilizačních činidel byly zkušební parametry nastaveny na hodnoty 180°C a tavenina byla vystavena namáhání vyvolaným závažím o hmotnosti 10 kg. Před samotným testováním byl

granulát kompozitu sušen při teplotě 80°C po dobu dvou hodin. Získané hodnoty jsou uvedeny v tabulce 8 a dále jsou podrobeny analýze a diskuzi v následujících kapitolách.

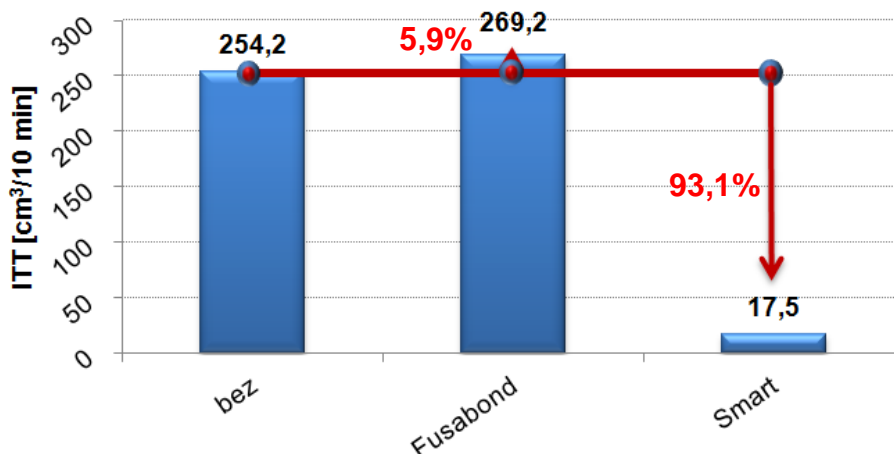
3.4.1 Analýza výsledků indexu toku taveniny

Tabulka se získanými indexy toků taveniny obsahuje i porovnávací část, která je členěná na sloupce A, B a C. Ve sloupci A je komplexní srovnání všech materiálových kombinací v porovnání s objemovým indexem toku taveniny čistého polypropylénu bez jakéhokoliv plniva či aditiva. Už při porovnání dvoufázových systémů obsahujících pouze matici a kompatibilizační činidlo je zřejmý přímý dopad další implementované složky, v tomto případě aditiva, na viskozitu kompozitního materiálu, viz obr. 59. Zatímco maleinanhydridové kompatibilizační činidlo Fusabond objemový index toku taveniny mírně zvýšilo, tak přidáním organosilikátového kompatibilizátoru došlo k výraznému snížení tekutosti celého systému. Tento jev vychází z fyzikálně-chemických mechanismů, které zásadním způsobem ovlivňují chování analyzovaných aditiv za zvýšených teplot. Zatímco Fusabond má lubrikační charakter, kdy nedochází k proplétání a vzájemnému zaklesnutí hlavních a bočních řetězců makromolekul polymeru matrice se segmenty graftovaného polypropylénu, což umožňuje jejich lepší vzájemný pohyb v tavenině. Za zvýšených teplot by mělo dojít pouze k chemickému navázání reaktivních skupin graftovaných segmentů na částice plniva a k fyzikálnímu zesílení a posílení struktury dochází až pod teplotou tání tedy až po zatuhnutí kompozitu. Naopak obě skupiny kapalného systému organosilikátového kompatibilizačního činidla Smart jsou reaktivní právě za zvýšených teplot, čímž dochází k zakotvení přírodních vláken do struktury polymerní matrice již ve fázi taveniny. Bez vyztužujících aditiv dochází vlivem přítomnosti chemického kompatibilizátoru Smart k maximálnímu provázání jednotlivých makromolekul matrice. Následné přidávání plniva a zvyšování jeho objemového podílu v polypropylénové matici dále snižuje objemový index toku taveniny, přičemž k mnohem výraznějšímu růstu viskozity s růstem koncentrace plniva dochází za přítomnosti aditiva Fusabond, viz obrázky 60 až 66 (nahore). Ve srovnání s objemovým indexem toku taveniny čisté polymerní matrice klesá tekutost

Tabulka 8: Naměřené hodnoty objemového indexu toku taveniny kompozitních materiálů vyztužených plnivý přírodního původu s a bez implementace kompatibilizačních činidel

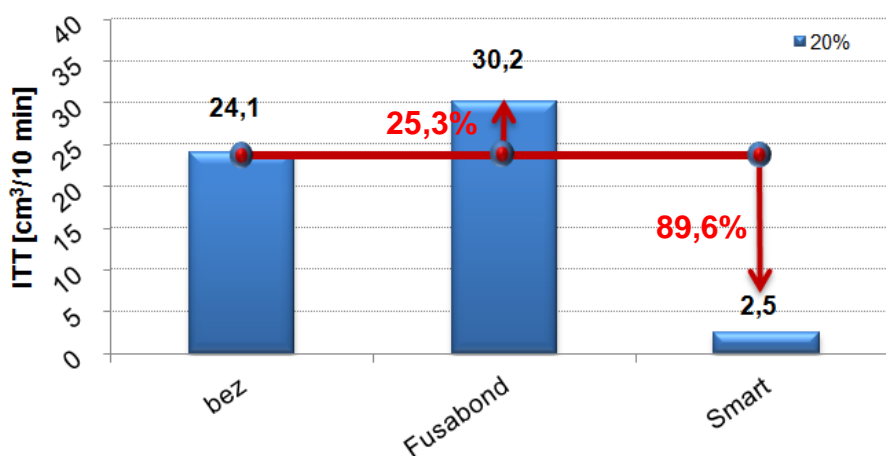
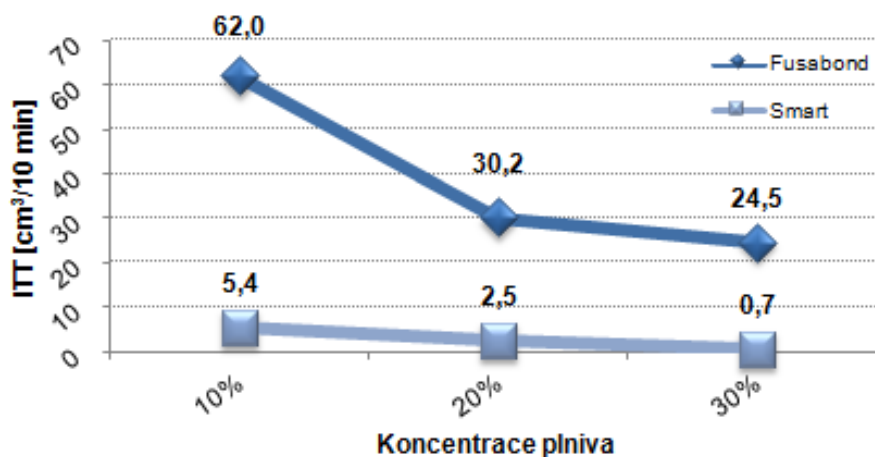
Matrice	Plnivo	Typ aditiva	Koncentrace plniva [%]	ITT [cm ³ /10min]	Směrodatná odchylka	A		B		C	
						pokles o [%]	nárůst o [%]	pokles o [%]	nárůst o [%]	pokles o [%]	nárůst o [%]
Thermofil E020M	x	Fusabond	x	254,24	7,62	100,0					
			x	269,24	5,42	5,9					
			x	17,46	2,79	93,1					
	Bavlna	Fusabond	x	20	24,08	0,57	90,5		100,0		
			10	62,01	1,17	75,6			100,0		
			20	30,19	1,78	88,1		25,4	51,3		
		Smart	30	24,46	1,28	90,4			60,6		
			10	5,45	0,54	97,9			100,0		
			20	2,47	0,45	99,0		89,8	54,7		
	Celulóza	Fusabond	30	0,74	0,05	99,7			86,4		
			x	20	39,83	1,35	84,3		100,0		
			10	80,51	1,53	68,3			100,0		
		Smart	20	60,47	4,82	76,2		51,8	24,9		
			30	32,53	0,75	87,2			59,6		
			10	16,32	2,97	93,6			100,0		
	Juta	Fusabond	20	5,26	0,68	97,9		86,8	67,8		
			30	3,78	0,35	98,5			76,8		
			x	20	34,60	0,80	86,4		100,0		
		Smart	10	92,50	1,85	63,6			100,0		
			20	39,92	1,43	84,3		15,4	56,8		
			30	26,04	1,17	89,8			71,9		
	Kokos	Fusabond	10	9,81	0,70	96,1			100,0		
			20	4,28	0,30	98,3		87,6	56,4		
			30	3,54	0,40	98,6			63,9		
		Smart	20	125,89	3,10	50,5		100,0			
			10	199,32	5,44	21,6			100,0		
			20	159,71	4,29	37,2		26,9	19,9		
	Konopí	Fusabond	30	146,82	2,02	42,3			26,3		
			10	16,72	2,05	93,4			100,0		
			20	13,23	1,25	94,8		89,5	20,9		
		Smart	30	4,63	0,48	98,2			72,3		
			x	20	28,59	1,83	88,8		100,0		
			10	37,53	1,09	85,2			100,0		
	Len	Fusabond	20	24,87	1,42	90,2		13,0	33,7		
			30	12,54	2,02	95,1			66,6		
			10	4,81	0,27	98,1			100,0		
		Smart	20	3,60	0,18	98,6		87,4	25,2		
			30	2,30	0,26	99,1			52,1		
			x	20	37,90	0,78	85,1		100,0		
	Vlna	Fusabond	10	69,69	1,57	72,6			100,0		
			20	50,87	3,80	80,0		34,2	27,0		
			30	39,02	2,19	84,7			44,0		
		Smart	10	7,65	0,55	97,0			100,0		
			20	3,16	0,29	98,8		91,7	58,7		
			30	0,81	0,24	99,7			89,4		
	Vlna	Fusabond	20	36,13	1,14	85,8		100,0			
			10	104,75	2,90	58,8			100,0		
			20	46,61	0,96	81,7		29,0	55,5		
Smart		30	40,23	1,05	84,2			61,6			
		10	8,52	0,82	96,6			100,0			
		20	6,04	0,72	97,6		83,3	29,2			
30	3,55	0,44	98,6			58,3					

Thermofil PP E020M



Obrázek č. 59: Vliv kompatibilizačních činidel na tekutost polypropylénu Thermofil E020M

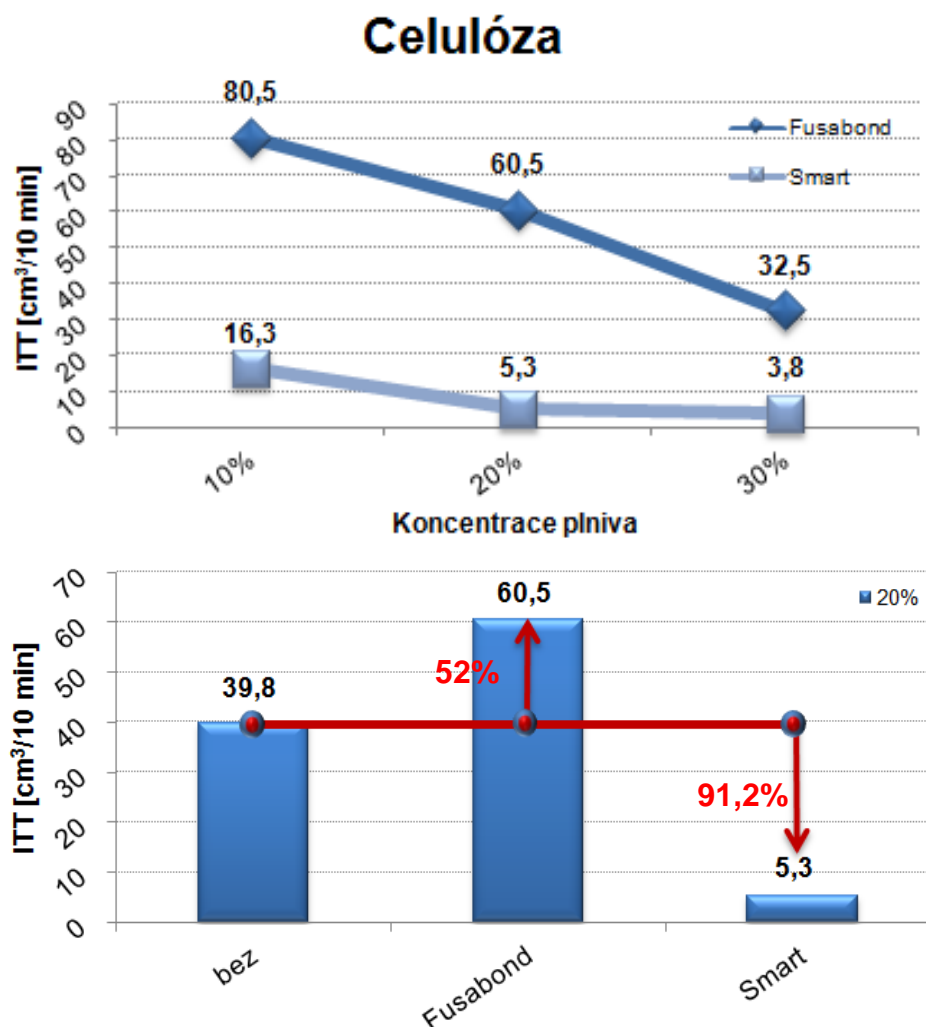
Bavlna



Obrázek č. 60: Vliv různých koncentrací vláken bavlny (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken bavlny (dole) na objemový index toku taveniny

kompozitních systémů s rostoucí koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) za přítomnosti aditiva Smart v úzkém intervalu 93,4% až více jak 99%, zatímco u maleinanhydridového aditiva je pokles v rozmezí 21,6 až 95,1% a je výrazně závislý na obsahu plniva.

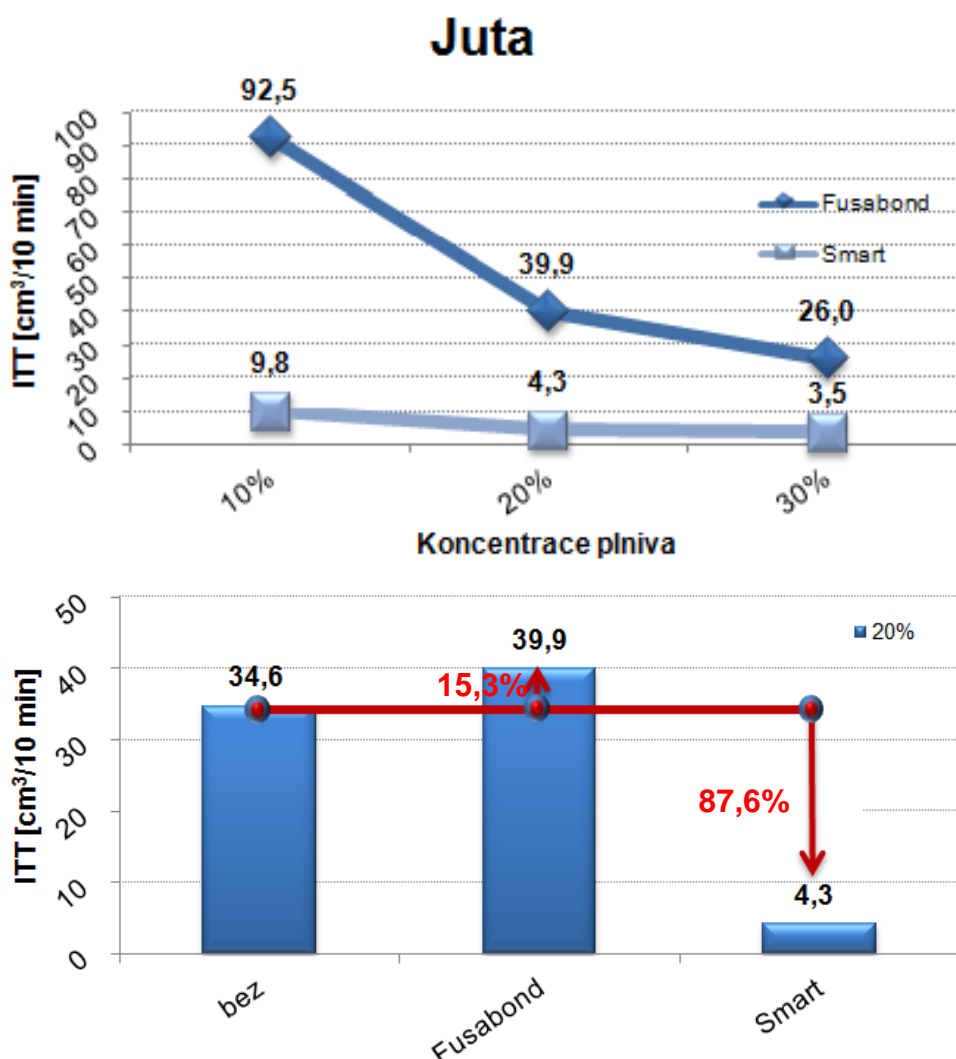
Další analýzou, kterou je možno z hodnot ve sloupci A provést je porovnání hodnot objemového indexu toku taveniny čisté polymerní matrice s kompozity bez kompatibilizačních činidel obsahující pouze 20 hm. % vyztužujícího plniva přírodního původu. Za předpokladu, že vlákna prošla před samotnou kompaundací stejným procesem přípravy (extrakce, čištění, mletí, sušení atd.), je v tomto srovnání dominantní vliv délkové distribuce, povrchového profilu a průměru přírodních vláken. Z tabulky 8 vyplývá, že až na vlákna kokosu, která dle naměřených hodnot objemového indexu toku



Obrázek č. 61: Vliv různých koncentrací vláken celulózy (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken celulózy (dole) na objemový index toku taveniny

taveniny ovlivňují viskozitu taveniny kompozitního systému mnohem méně, tak u dvoufázových systémů vyztužených ostatními sledovanými přírodními vlákny bylo dosaženo vzájemně poměrně vyrovnaných výsledků, kdy pokles tekutosti byl při koncentraci 20 hm. % v rozmezí 85 až 90 %. Z PGA a SEM analýz vyplývá, že k výrazně nižšímu dopadu přítomnosti vláken kokosu na viskozitu systému přispívá především mnohem větší průměr, a tedy menší specifická plocha povrchu ve srovnání s ostatními analyzovanými vlákny, což má za následek i méně interakcí, a to jak vzájemně mezi vlákny, tak mezi vlákny a polymerní matricí. Tento faktor byl tedy dominantní a potlačil i vliv poměrně členité morfologie povrchu kokosových vláken.

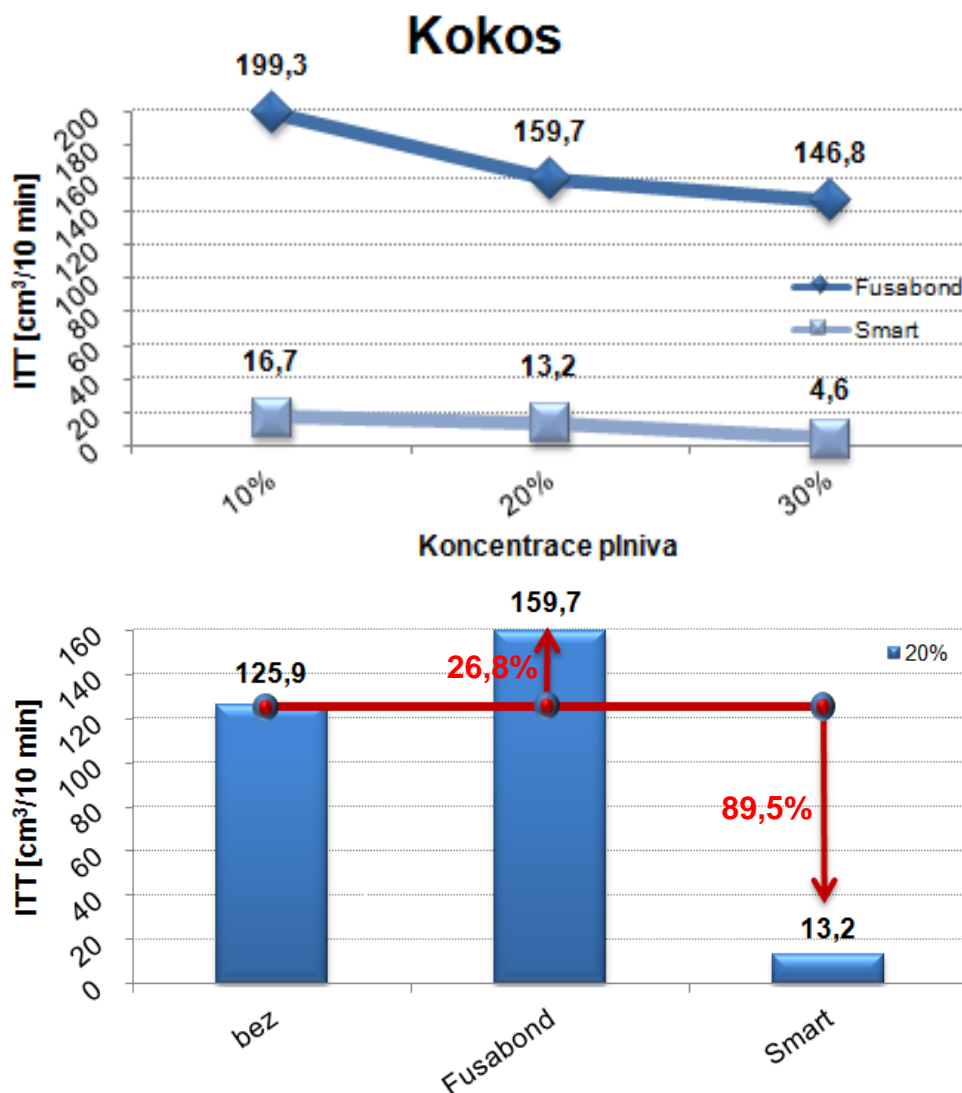
Ve sloupci B je zvýrazněn vliv přítomnosti maleinanhydridového a organosilikátového kompatibilizačního činidla v rámci konkrétních přírodních



Obrázek č. 62: Vliv různých koncentrací vláken juty (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken juty (dole) na objemový index toku taveniny

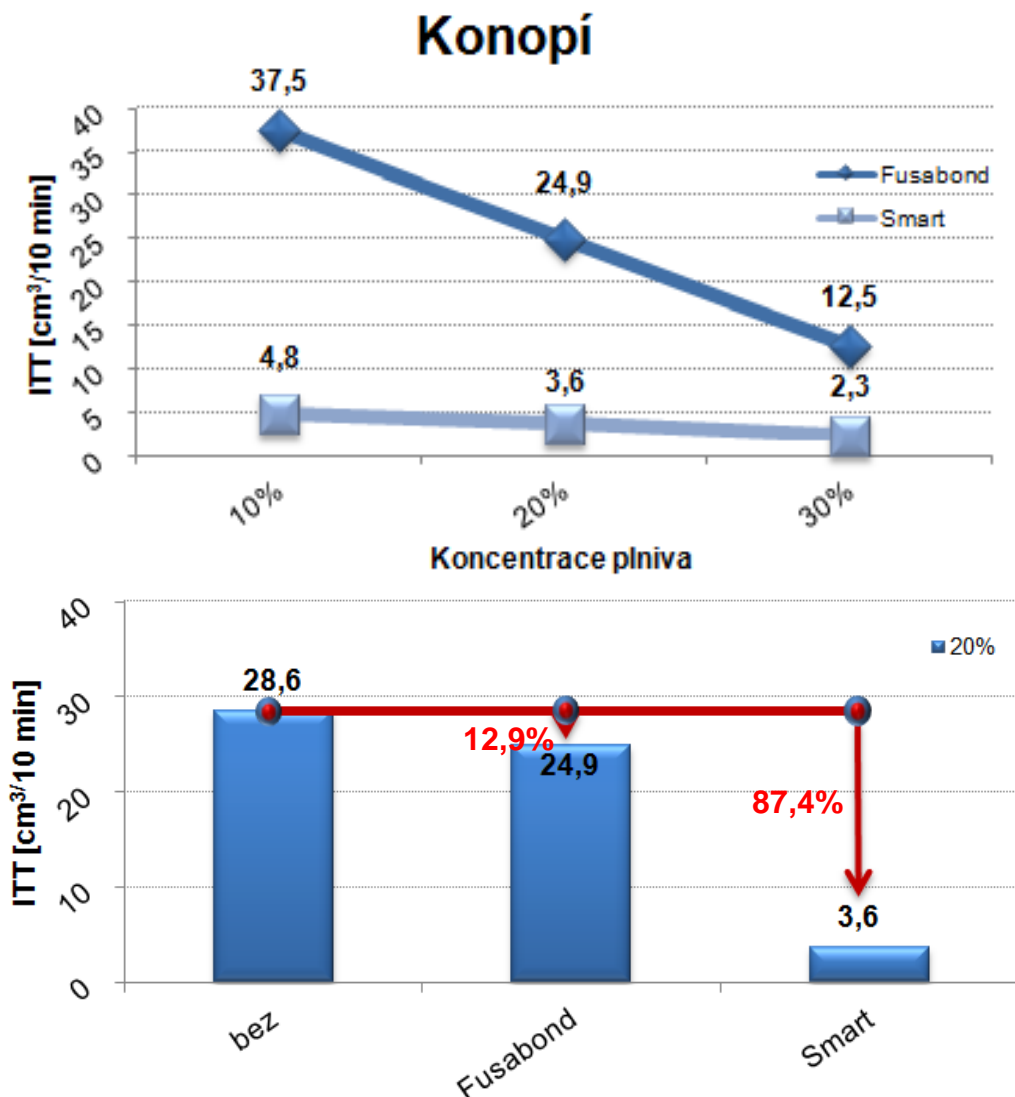
vláken v koncentraci 20-ti hm. % na objemový index toku taveniny kompozitních systémů. V porovnání s dvoufázovými kompozity, které obsahovaly pouze přírodní vlákna difundovaná v polymerní matrici, byly i u třífázových systémů opět pozorovány lubrikační účinky aditiva Fusabond, které zjevně snižovalo vzájemné interakce plniva s makromolekulami polymerní matrice ve fázi viskózní taveniny, viz obrázky 60 až 66 (dole). Tekutost analyzovaných třífázových systémů modifikovaných maleinanhydridovým činidlem byla zvýšena v rozsahu mezi 15-ti až 35-ti %, až na kompozity vyztužené vlákny celulózy, kde došlo k nárůstu o téměř 52%, a vlákny konopí, kde došlo naopak ke zvýšení viskozity a to o 13 %. Malý efekt na zvýšení tekutosti třífázového systému vyztuženého vlákny juty a dokonce zhoršení zpracovatelnosti třífázového kompozitu vyztuženého vlákny konopí za přítomnosti aditiva Fusabond lze vysvětlit přítomností svazků, které se rozpadly až po následném zpracování granulátu po kompaundaci a v kompozitu tak došlo skokově k nárůstu specifického povrchu, který nebyl modifikován kompatibilizačním činidlem. Naopak velký nárůst tekutosti třífázových kompozitů obsahujících vlákna celulózy lze vysvětlit odstraněním povrchových substancí z vláken a odblokováním reaktivních hydroxylových skupin, čímž došlo k vytvoření velkého počtu vazeb mezi povrchem vláken a kompatibilizačním činidlem, což zesílilo lubrikační efekt aditiva Fusabond. Implementace organosilikátového kompatibilizátoru Smart naopak vedla ke snížení objemového indexu toku taveniny třífázových systémů vyztužených vlákny rostlinného původu, a to ve velmi úzkém rozmezí 87 až 92 %, což potvrdilo agresivní tvorbu vazeb mezi polymerní matricí a právě rostlinnými vlákny. V případě kompozitu vyztuženého vlnou byl pokles tekutosti o něco nižší, konkrétně měl hodnotu 83,3 %, což patrně způsobila silnější vrstva tuků pokrývající kutikulu živočišných vláken.

Poslední sloupec C zohledňuje především vliv koncentrace vyztužujícího plniva přírodního původu na objemový index toku taveniny vztáženého k 10-ti % koncentraci plniva a to separátně pro každé aditivum. Pro aditivum Fusabond byl pokles tekutosti mezi 10-ti a 20-ti hm% plniva rozdělen do dvou úzkých intervalů, a to pro vlákna kokosu, celulózy, konopí a lnu v rozmezí od 19-ti do 33-ti % a pro vlákna vlny, bavlny a juty v rozsahu od



Obrázek č. 63: Vliv různých koncentrací vláken kokos (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken kokosu (dole) na objemový index toku taveniny

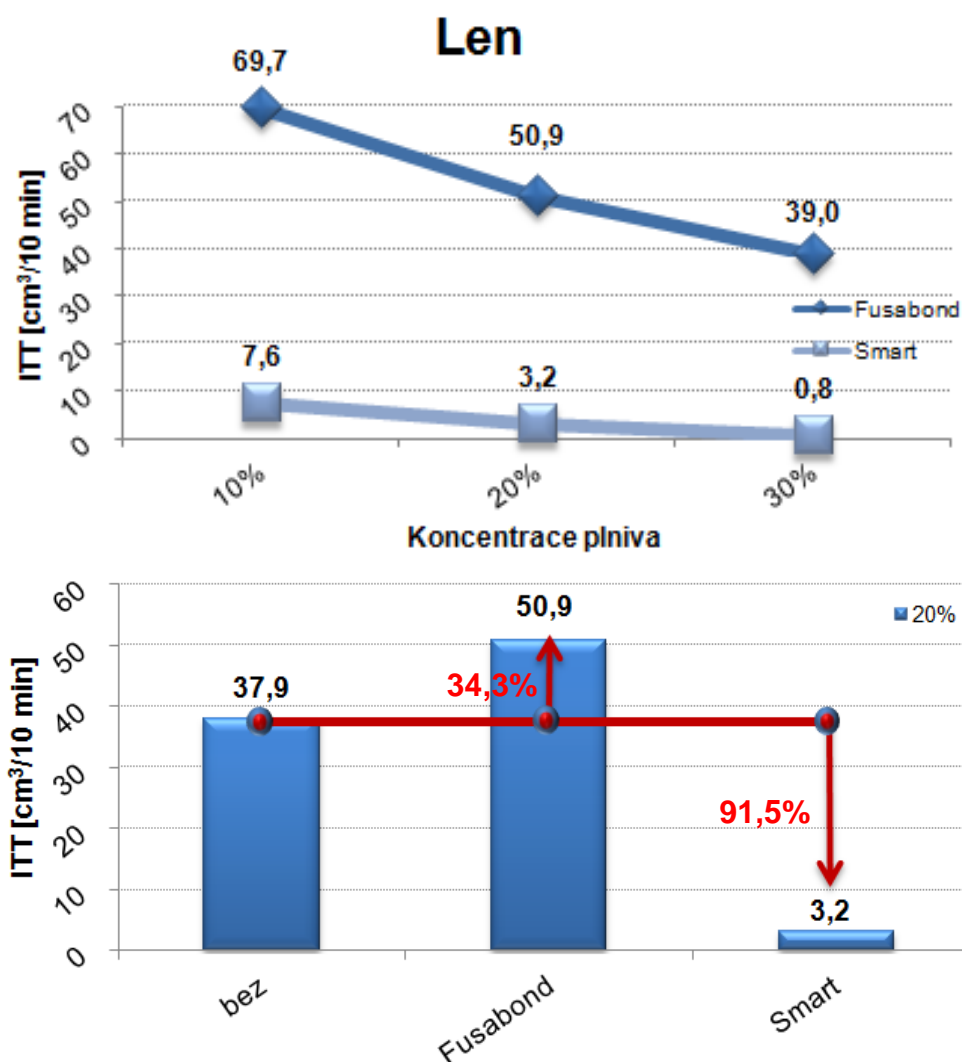
51-ti do téměř 57-ti %. K dalšímu růstu viskozity dochází při přechodu koncentrace plniva z 20-ti na 30 hm. %. Za přítomnosti kompatibilizačního činidla Fusabond byl pokles u většiny vláken o dalších 5 až 17%, u vláken konopí o 33% a vláken celulózy až o 35%. Podobně tomu bylo při implementaci aditiva Smart, kdy při porovnání 10-ti a 20-ti hm. % koncentrace plniva dochází k poklesu tekutosti taveniny třířázových systémů od 20-ti do 29-ti % u vláken vlny, konopí a kokosu a o 54 % až téměř 68% u vláken ostatních. Při zvýšení koncentrace plniva z 20-ti na 30 hm. % došlo k dalšímu poklesu objemového indexu toku taveniny za přítomnosti aditiva Smart u vláken kokosu až o 51 %, u vláken bavlny, vlny, lnu a konopí k poklesu o 27 až 32 % a vláken juty a celulózy o 8 až 9 %.



Obrázek č. 64: Vliv různých koncentrací vláken konopí (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken konopí (dole) na objemový index toku taveniny

Vzájemné porovnání vlivu rostoucí koncentrace plniva a přítomnosti chemických kompatibilizátorů na objemový index toku taveniny je poměrně komplikované. Při aplikaci obou aditiv lze rozeznat dvě skupiny s charakteristickým reologickým chováním. V první skupině jsou třífázové systémy, ve kterých je patrný výrazný skokový nárůst viskozity zvýšením koncentrace vyztužujícího plniva z 10-ti na 20 hm. % Při dalším navýšení koncentrace na 30 hm. % je již nárůst viskozity maximálně poloviční. Do této kategorie třífázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond patří kompozity vyztužené vlákny bavlny, juty a vlny. Při modifikaci kompatibilizačním činidlem Smart sem dále patří kompozity vyztužené vlákny bavlny, celulózy, juty a lnu. Druhou skupinu tvoří třífázové systémy, u nichž

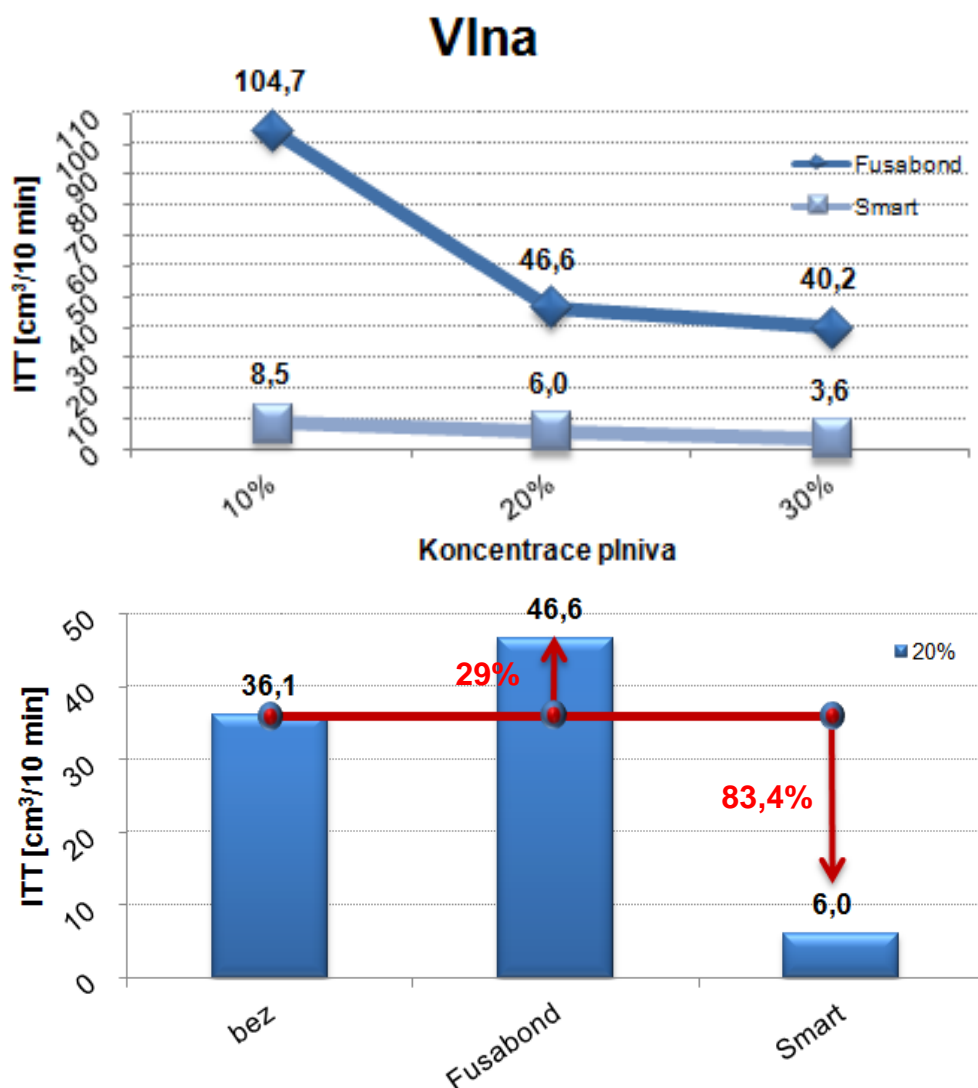
byl sledován rovnoměrný nárůst viskozity při postupném zvyšování koncentrace vyztužujícího plniva. Do druhé kategorie spadají z třífázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond kompozity vyztužené vlákny celulózy, konopí a lnu. Při implementaci kompatibilizátoru Smart byl rovnoměrný pokles objemového indexu toku taveniny zaznamenán u kompozitů plněných vlákny konopí a vlny.



Obrázek č. 65: Vliv různých koncentrací vláken lnu (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken lnu (dole) na objemový index toku taveniny

3.4.2 Diskuse získaných výsledků indexu toku taveniny

Obecně byla potvrzena predikce zhoršení zpracovatelnosti kompozitních materiálů zapříčiněné implementací přírodních vláken. Hodnocen byl především vliv dvou kompatibilizačních činidel s rozdílným

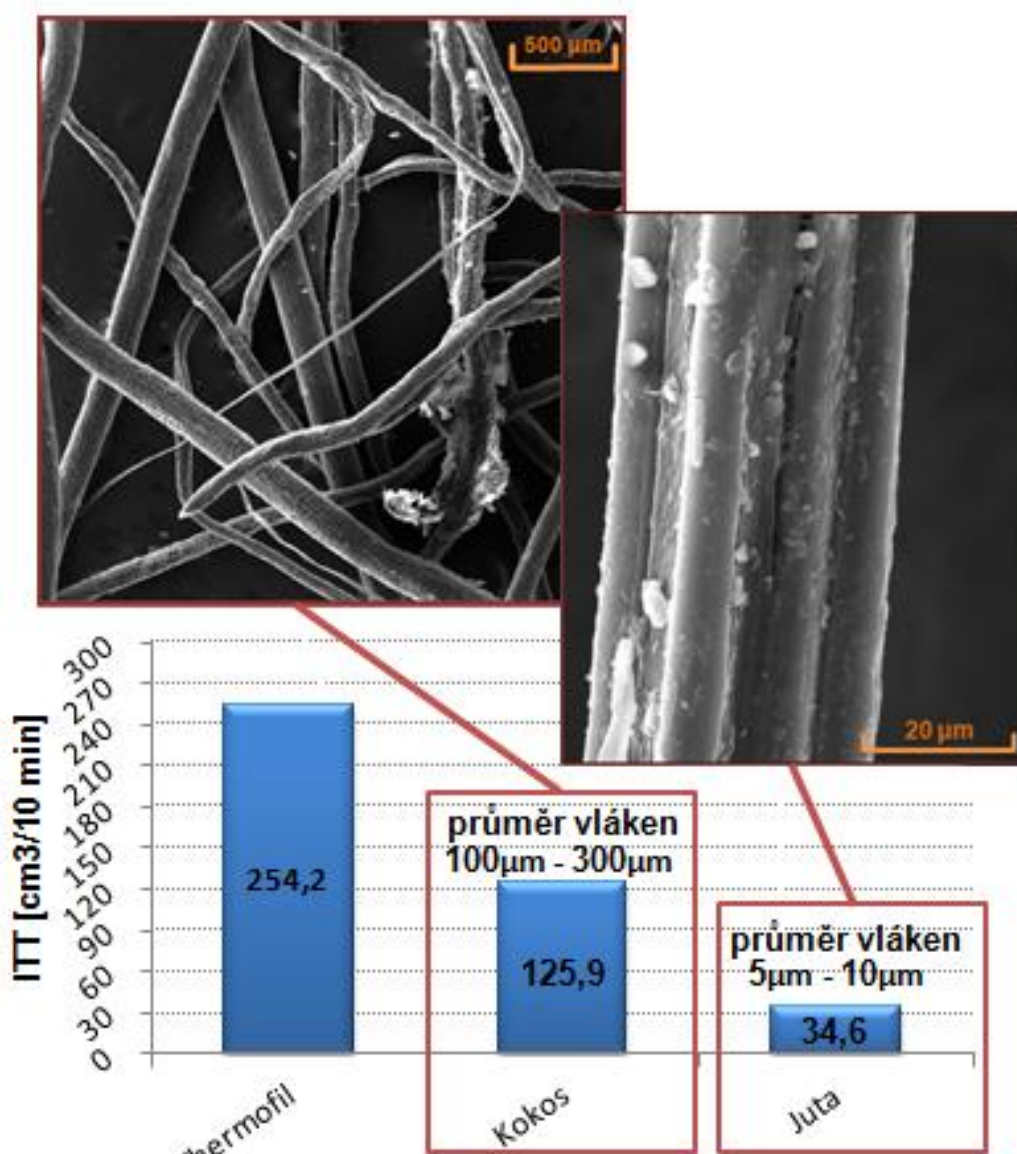


Obrázek č. 66: Vliv různých koncentrací vláken vlny (nahore) a vliv chemických kompatibilizátorů při konstantní koncentraci vláken vlny (dole) na objemový index toku taveniny

mechanismem modifikace mezifázového rozhraní, dále pak vliv členitosti povrchového profilu vláken a jejich průměr a samozřejmě i vliv hmotnostní koncentrace vyztužujících plniv přírodního původu v kompozitu.

Lubrikační účinky kompatibilizačního činidla Fusabond byly za přítomnosti přírodních vláken v matrici ještě výraznější než ve dvoufázovém kompozitu matrice / aditivum, kde se zvýšení tekutosti taveniny pohybovalo v jednotkách procent a při přidání 20-ti hm. % plniva se index toku taveniny zvyšoval v desítkách procent v porovnání s dvoufázovými systémy matrice / 20 hm. % vyztužujícího plniva. Vliv aditiva Smart na viskozitu taveniny PP matrice byl naopak nepatrně větší než u dvoufázového kompozitu obsahujícího 20 hm. % vyztužujícího plniva, které se vklínilo mezi

makromolekuly matrice, ale nebylo příčinou vzniku tak velkého odporu proti tečení taveniny jako vazby tvořené organosilikátovým modifikátorem mezi polymerními řetězci. Srovnatelný vývoj průběhů indexu toku taveniny v rámci jednoho typu vlákna, a to u obou analyzovaných aditiv při rostoucí koncentraci plniva vykazovaly kompozitní systémy vyztužené vlákny bavlny, juty a konopí. U ostatních porovnávaných třífázových systémů nebyl zaznamenán vzájemně srovnatelný efekt nárůstu viskozity s rostoucí koncentrací plniva pro obě variace chemických aditiv a vykazovaly tak vzájemně nerovnoměrný nárůst viskozity taveniny



Obrázek č. 67: Vliv geometrie přírodních vláken na objemový index toku taveniny u dvoufázových systémů bez přítomnosti kompatibilizačního činidla při koncentraci 20% plniva

Z hodnocené *geometrie plniva* měl mnohem výraznější vliv na tekutost taveniny kompozitního systému průměr vláken než diferenciací povrchového profilu. Čím větší průměr vláken, tím je menší celková povrchová plocha vlákna v kontaktu s polymerní matricí pro danou koncentraci plniva, a tím méně interakcí mezi matricí a vyztužujícími vlákny i mezi vlákny vzájemně, což omezuje tok taveniny v mnohem menší míře, viz obrázek 67.

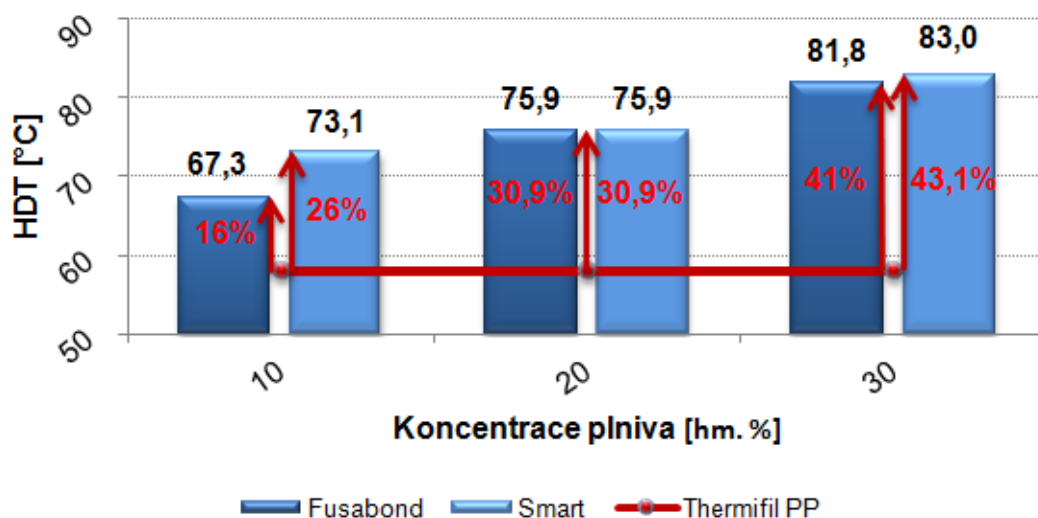
Vliv koncentrace vyztužujícího plniva na výsledný objemový index toku taveniny nelze úzce specifikovat a byla pouze potvrzena premisa uvedená na začátku této diskuse, že s rostoucí koncentrací plniva klesá tekutost, a tím i zpracovatelnost kompozitního systému. Vzhledem ke snaze dosáhnout kompaktního mezifázového rozhraní matrice / plnivo jsou v současnosti již kompatibilizační činidla standardně využívána. V případě činidla Smart měl na výsledný objemový index toku taveniny při porovnání s reologickými vlastnostmi čisté matrice mnohem větší dopad výběr typu aditiva než koncentrace přírodních vyztužujících plniv a to do koncentrace 20-ti hm. %. U kompozitních materiálů plněných přírodními vlákny se však předpokládá s mnohem vyšší koncentrací plniva, kdy má na výslednou tekutost taveniny již rozhodující vliv právě koncentrace, typ a charakteristika plniva. Při použití aditiva Fusabond byla však viskozita třífázových systémů řízena koncentrací a parametry plniva již od minimálního analyzovaného stupně plnění. Přesnější predikce reologického chování třífázových systémů na základě znalosti viskozity matričního polymeru a základní charakteristiky plniva uvedené v této studii je poměrně komplikované vzhledem k synergickému efektu a velkému počtu proměnných, které výsledek ovlivňují. Získané výsledky analýzy objemového indexu toku taveniny rezultují ve dva závěry. Prvním je vliv specifického povrchu vlákna. Tento parametr se ukázal být dominantní charakteristikou krátkých vláken s ohledem na tekutost kompozitního systému. Dále lze generalizovat fakt, že viskozita kompozitů vyztužených vlákny se srovnatelným specifickým povrchem definovaným průměrem pod 100 μm a v koncentraci nad 30 hm. % klesá na více jak 90 % čistého polymeru, a to nezávisle na použitém kompatibilizačním činidle. Pro zpracovatelnost technologií injekčního vstřikování a plnění tvarové dutiny výrobní formy byly z analyzovaných systémů nejvhodnější kompozity plněné kokosovými vlákny a kompatibilizované aditivem Fusabond. Optimalizace

zpracovatelského procesu prostřednictvím technologických parametrů je u kompozitů vyztužených přírodními vlákny výrazně omezena maximální teplotou, kterou mohou být vlákna zatížena, aniž by došlo k poklesu jejich mechanických vlastností. Nižší teplota taveniny vede ke zvýšení její viskozity s nepříznivým dopadem na průběh plnění dutiny formy. Zhoršená zpracovatelnost materiálu může být do jisté míry kompenzována zvýšením vstřikovací rychlosti a tlaku. Sekundárním jevem je však rovněž zanášení většího vnitřního pnutí do výrobku a možné uzavírání vzduchu se zvýšenou tendencí k povrchovým vadám, jako je nedotečený výrobek či „diesel efekt“. Analyzované kompozitní materiály jsou svým reologickým chováním vhodnější pro zpracování technologií extruze, kde jsou preferovány materiály s relativně nízkým indexem toku taveniny.

3.5 Zkouška teploty průhybu při zatížení kompozitů s přírodními vlákny

Zkouška byla provedena v souladu s normou ČSN EN ISO 75 a to dle metody A, viz kapitola 2.5.5, kde je schematicky znázorněn i měřicí přístroj (obr. 34). Těleso bylo deformováno konstantním napětím 1,8 MPa v olejové lázni ohřívané rychlostí 120°C za hodinu. Vzdálenost mezi podpěrami činila 64 mm a tělesa na ně byla umístěna v poloze naplocho. Rozměry

Bavlna



Obrázek č. 68: Vliv koncentrace vláken bavlny a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

zkušebních těles, které odpovídaly normalizované ohybové zkoušce, byly 80x10x40 mm (délka x šířka x tloušťka) a z toho vycházející limitní smluvní průhyb byl 0,34 mm.

3.5.1 Analýza výsledků zkoušky teploty průhybu při zatížení

Mechanicko-fyzikální vlastnosti vycházejí i z pevnostní charakteristiky vláken, jejichž srovnání je v tabulce 3. Naměřené teploty tvarové stálosti jsou potom znázorněny v tabulce 9. Levá část tabulky obsahuje střední hodnotu HDT kompozitních materiálů vyztužených zvolenými vlákny přírodního původu, která vychází ze dvou provedených měření. V pravé části tabulky (sloupce D, E, F, G) jsou získaná data vzájemně porovnána na různých úrovních.

Ve sloupci D jsou veškeré naměřené hodnoty teploty tvarové stálosti porovnávány s teplotou průhybu čisté matrice. Vzhledem k modifikaci mezifázového rozhraní chemickými kompatibilizátory a vyztužujícímu charakteru plniva došlo u všech sledovaných kompozitních systémů k nárůstu hodnoty HDT. Při porovnání dvoufázových systémů bez vyztužujícího plniva, tedy při sledování vlivu přítomnosti pouze chemických modifikátorů v PP matrici, bylo s použitím kompatibilizačního činidla Smart zjištěno více jak dvojnásobné zvýšení teploty tvarové stálosti než za přítomnosti maleinanhydridového aditiva Fusabond, což potvrdilo větší reaktivitu organosilikátového činidla s polypropylénovými makromolekulami, která byla zjevná už při hodnocení objemového indexu toku taveniny. Při porovnání účinků jednotlivých aditiv u třífázových systémů byl účinek organosilikátového aditiva Smart na HDT ještě výraznější v porovnání s kompozity modifikovanými kompatibilizačním činidlem Fusabond. U kompozitu vyztuženého vlákny bavlny byl největší rozdíl mezi naměřenými hodnotami systémů modifikovaných rozdílným typem aditiv při koncentraci plniva 10 hm. % a to o 10 %, viz obr. 68. Koncentrace 20-ti hm. % vykazovala při porovnání účinků obou typů aditiv stejnou tepelnou tvarovou stabilitu, což bylo pozorováno i při koncentraci vláken bavlny dosahující 30-ti hm. %, kdy byl rozdíl mezi hodnotami HDT minimální, a to pouze o 2 % větší

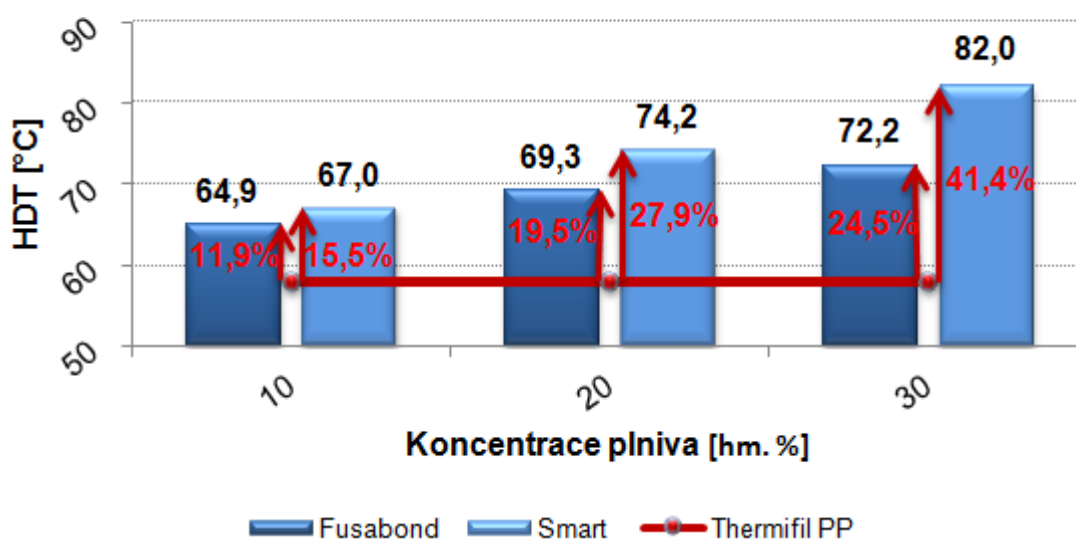
Tabulka 9: Naměřené hodnoty zkoušky teploty průhybu při zatížení kompozitních materiálů vyztužených plnivý přírodního původu s a bez implementace kompatibilizačních činidel

F... Fusabond, S... Smart, Konc. Pl... koncentrace plniva,
Sm. Odch. ... směrodatná odchylka

Matrice	Plnivo	Typ aditiva	Konc. Pl. [%]	HDT [°C]	Sm. od.	1. měření [°C]	2. měření [°C]	D		E		F		G	
								pokles o [%]	nárůst o [%]	pokles o [%]	nárůst o [%]	pokles o [%]	nárůst o [%]	pokles o [%]	nárůst o [%]
Thermofil E020M	x	x	x	58	0,8	58,6	57,5	100,0		100,0					
		F	x	60	1,1	59,3	60,8		3,4						
		S	x	63	0,5	63,4	62,7		8,6						
	Bavlna	x	20	72,4	0,7	71,9	72,9		24,8		24,8		100,0		
			10	67,3	2	68,7	65,9		16,0					100,0	
			20	75,9	2,2	74,4	77,5		30,9			4,8		12,8	
		F	30	81,8	1,3	82,7	80,9		41,0					21,5	
			10	73,1	1,7	74,3	71,8		26,0					100,0	
			20	75,9	0,4	76,2	75,6		30,9			4,8		3,8	
	S	30	83	0,4	83,3	82,8		43,1						13,5	
		Celulóza	x	20	71	0,5	70,6	71,3		22,4		22,4		100,0	
				10	64,9	1,9	66,3	63,6		11,9					100,0
	20			69,3	0,4	69,6	69,0		19,5			2,4		6,8	
	F		30	72,2	2,9	74,3	70,1		24,5					11,2	
			10	67	0,9	66,3	67,6		15,5					100,0	
			20	74,2	0,4	73,9	74,4		27,9			4,5		10,7	
	S	30	82	3,4	84,4	79,6		41,4						22,4	
		Juta	x	20	82,4	0,4	82,7	82,1		42,1		42,1		100,0	
				10	77,5	2,2	75,9	79,0		33,6					100,0
	20			81,5	1,8	82,8	80,3		40,5			1,1		5,2	
	F		30	88,1	5,2	84,5	91,8		51,9					13,7	
			10	81,4	0,1	81,5	81,4		40,3					100,0	
			20	87,4	0,2	87,6	87,3		50,7			6,1		7,4	
	S	30	99,8	0,1	99,9	99,8		72,1						22,6	
		Kokos	x	20	70,7	1,2	71,5	69,9		21,9		21,9		100,0	
				10	60,8	1,2	61,7	60,0		4,8					100,0
	20			67,1	0,2	67,0	67,2		15,7			5,1		10,4	
	F		30	73,8	0,2	73,9	73,7		27,2					21,4	
			10	66,2	0,9	65,5	66,9		14,1					100,0	
			20	71,3	2	69,9	72,7		22,9			0,8		7,7	
	S	30	77,1	1,7	75,9	78,3		32,9						16,5	
		Konopí	x	20	75,4	0,4	75,2	75,7		30,0		30,0		100,0	
				10	67,1	0,8	66,5	67,6		15,7					100,0
	20			74,3	1	73,6	75,0		28,1			1,5		10,7	
	F		30	83,1	2,4	84,8	81,4		43,3					26,1	
			10	73,7	0,4	73,4	74,0		27,1					100,0	
			20	76,3	1,2	77,1	75,4		31,6			1,2		3,5	
	S	30	84,6	1	83,9	85,4		45,9						12,8	
		Len	x	20	71,4	0,8	70,8	71,9		23,1		23,1		100,0	
				10	67,1	2,9	65,0	69,1		15,7					100,0
	20			70,6	1,5	69,6	71,7		21,7			1,1		5,2	
	F		30	77,3	0,5	76,9	77,6		33,3					15,2	
			10	73,9	2,8	71,9	75,9		27,4					100,0	
			20	76,3	0,7	76,8	75,8		31,6			6,9		3,2	
	S	30	81	0,3	80,8	81,2		39,7						9,6	
		Vlna	x	20	70,5	0,1	70,6	70,5		21,6		21,6		100,0	
				10	62,8	2,4	64,4	61,1		8,3					100,0
	20			69,4	0,8	70,0	68,9		19,7			1,6		10,5	
F	30		75,5	1,7	74,3	76,7		30,2					20,2		
	10		70,1	1,9	71,5	68,8		20,9					100,0		
	20		72,1	0,3	72,3	71,9		24,3			2,3		2,9		
S	30	76,5	3,1	78,7	74,3		31,9						9,1		

u systému obsahujícího kompatibilizátor Smart než tomu bylo u aplikace modifikované činidlem Fusabond. Kompozitní systémy vyztužené vlákny celulózy s aditivem Smart dosáhly přibližně stejné tvarové stálosti za zvýšených teplot jako třífázové systémy vyztužené vlákny bavlny. Při použití kompatibilizačního činidla Fusabond již byla ale patrná větší diference získaných hodnot mezi oběma třífázovými systémy v neprospěch kompozitu modifikovaného právě maleinanhydridovým činidlem, viz obr. 69. S rostoucí koncentrací plniva rostl i vzájemný rozdíl mezi hodnotami HDT třífázových systémů získaných pro jednotlivé modifikace chemickými kompatibilizátory. Při koncentraci 10 hm. % vláken celulózy za přítomnosti organosilikátového kompatibilizátoru byla teplota tvarové stálosti o 4 % větší ve srovnání s třífázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond. U koncentrace 20 hm. % vláken celulózy byl rozdíl v hodnotách HDT způsobený použitými kompatibilizačními činidly již 9 % a u koncentrace 30 hm. % vyztužujících vláken byla hodnota HDT dosažená při modifikaci kompozitů aditivem Fusabond o 16 % nižší než s aditivem Smart. Maximálních hodnot bylo ve všech koncentracích a při aplikaci obou aditiv dosaženo u třífázových systémů vyztuženými vlákny juty. Trend postupného růstu diferenciací mezi hodnotami HDT pro každé aditivum s rostoucí koncentrací plniva je obdobný

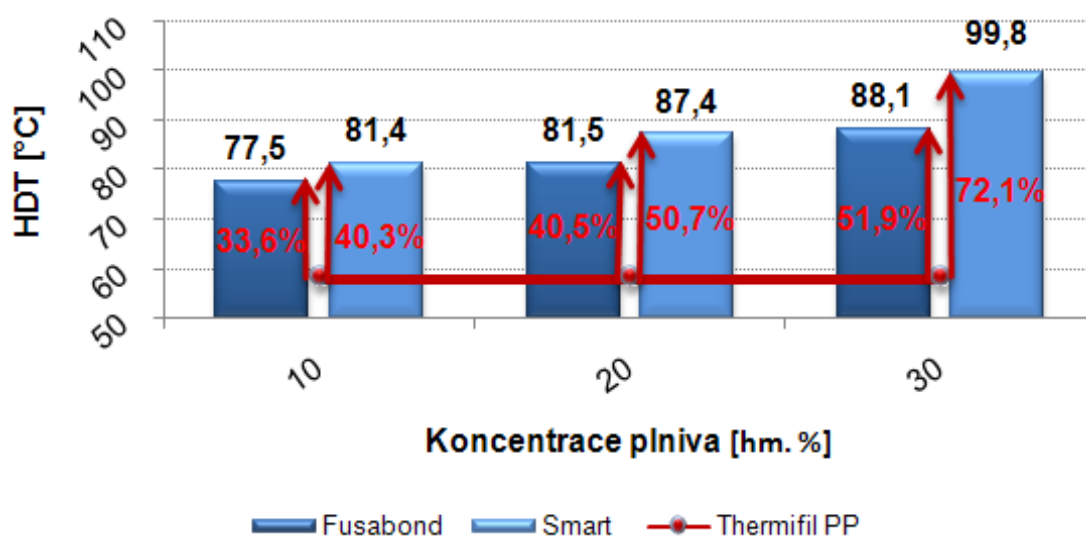
Celulóza



Obrázek č. 69: Vliv koncentrace vláken celulózy a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

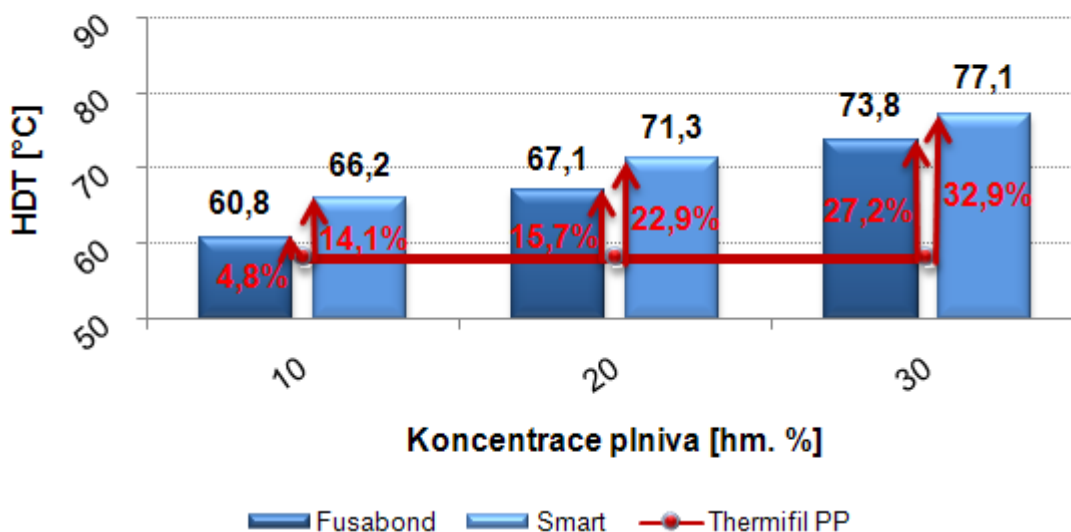
jako u kompozitů s implementovanými vlákny celulózy. Při obsahu 10 hm. % vláken juty byla teplota průhybu při zatížení u systému obsahujícího aditivum Fusabond o 7 % nižší než u varianty modifikované organosilikátovým kompatibilizátorem Smart. Pro koncentraci 20 hm. % je vzájemný rozdíl dosažených HDT již 10 % a s obsahem 30 hm. % je teplota tvarové stálosti kompozitu vyztuženého vlákny juty s aditivem Smart dokonce o 20 % větší než při aplikaci kompatibilizátoru Fusabond, viz obr. 70. Naopak třífázové systémy plněné vlákny kokosu dosahují jedné z nejnižších hodnot teploty HDT mezi analyzovanými kompozity s přírodními vlákny a kompatibilizačními činidly. Kokosem vyztužené kompozity se vyznačují postupným vyrovnáváním teplot tvarové stability s rostoucí koncentrací obsahu plniva při vzájemném porovnání vlivu obou aditiv, viz obr. 71. Při koncentraci 10 hm. % vláken kokosu jsou teploty definovaného průhybu při zatížení nižší o 10 % u aplikace aditiva Fusabond než za přítomnosti kompatibilizátoru Smart. U koncentrace 20 hm. % se rozdíl ve zjištěných hodnotách HDT mezi modifikacemi různými aditivami snížil na 7 % a s obsahem 30 hm. % vláken kokosu klesá rozdíl mezi teplotami HDT kompozitů s organosilikátovým činidlem Smart a maleinanhydridovým činidlem Fusabond na 5 %, přičemž systémy modifikované aditivem Smart vždy odolávaly vyšším teplotám. Třífázové systémy vyztužené vlákny konopí vykazovaly velmi podobné

Juta



Obrázek č. 70: Vliv koncentrace vláken juty a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

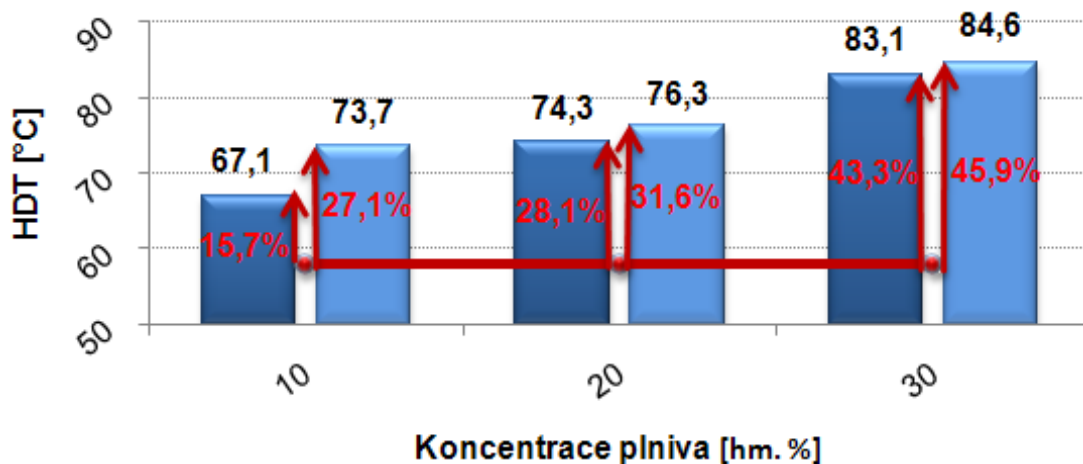
Kokos



Obrázek č. 71: Vliv koncentrace vláken kokos a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

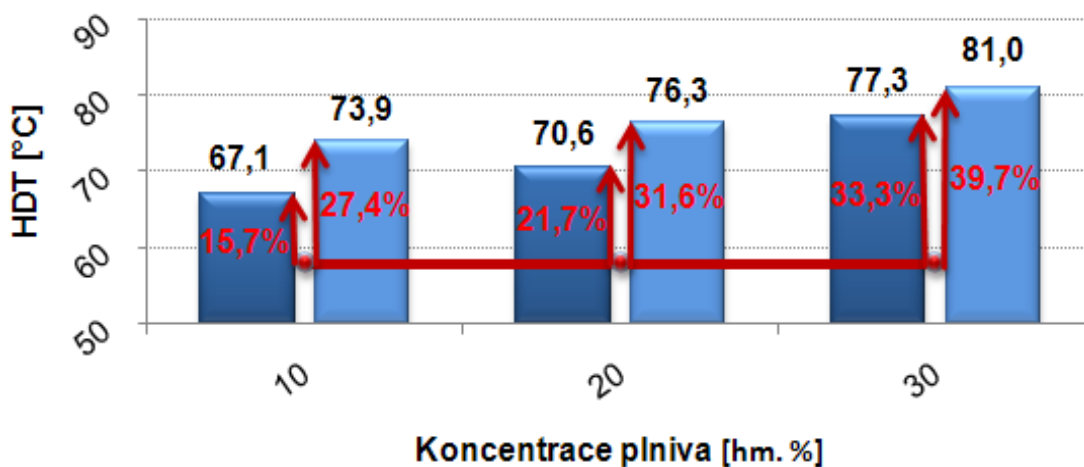
chování při definovaném průhybu za zvýšených teplot jako kompozity plněné vlákny bavlny. Teploty HDT třífázových systémů jsou u všech koncentrací obou přírodních vláken téměř stejné. Při koncentraci 10 hm. % byl naměřen maximální rozdíl mezi kompozity plněnými vlákny konopí a modifikovanými aditivou Fusabond a Smart, a to přes 11% opět ve prospěch kompatibilizátoru Smart. Rozdíly při koncentracích 20 a 30 hm. % jsou u obou aditiv již minimální a to 3% v prvním případě a 2% v druhém, viz obr. 72. Třífázové kompozity vyztužené vlákny lnu se svým chováním během průhybu za zvýšených teplot velmi podobají kompozitům plněným vlákny kokosu. Dominantním jevem je opět klesající diference mezi hodnotami HDT u obou aditiv s rostoucí koncentrací plniva. Při koncentraci 10-ti hm. % vláken lnu jsou hodnoty dosažené s aditivem Fusabond téměř o 12 % nižší než při implementaci aditiva Smart. S koncentrací 20 hm. % klesá rozdíl získaných teplot tvarové stálosti na 10 % a u 30-ti hm. % vláken lnu je rozdíl teplot HDT mezi oběma třífázovými systémy modifikovanými kompatibilizátory Fusabond a Smart jen 6%, viz obr. 73. Druhým typem plniva, které spolu s vlákny kokosu dosáhlo nejnižší teploty tvarové stálosti, byl jediný zástupce živočišných vláken. Jako u většiny testovaných třífázových kompozitů je opět největší rozdíl mezi hodnotami HDT při aplikaci aditiva Fusabond a Smart při koncentraci 10 hm. %, a to konkrétně 12 % ve prospěch kompozitního

Konopí



Obrázek č. 72: Vliv koncentrace vláken konopí a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

Len



Obrázek č. 73: Vliv koncentrace vláken lnu a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

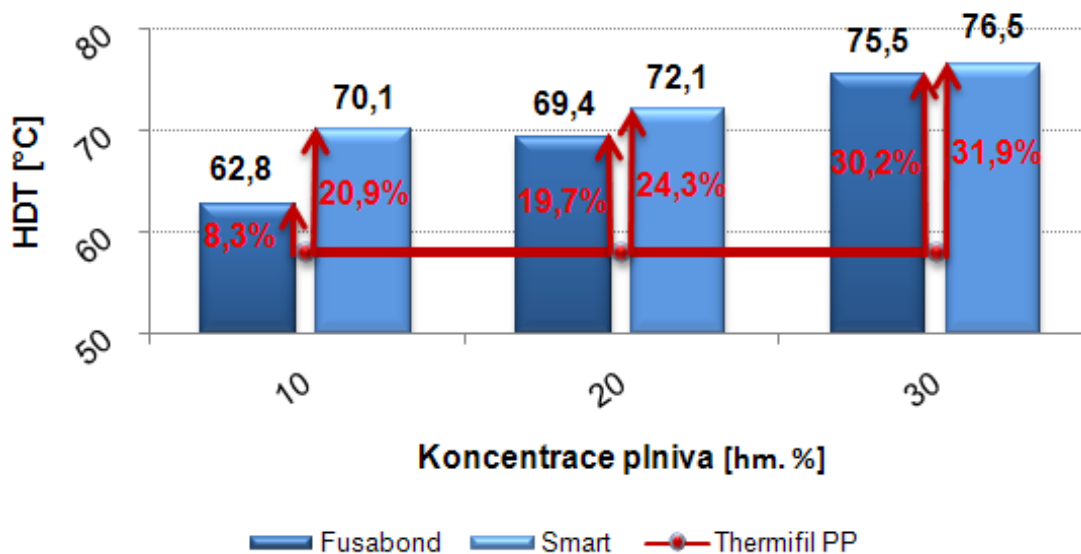
materiálu obsahujícího organosilikátové kompatibilizační činidlo Smart. S koncentrací 20 hm. % tento rozdíl klesá na necelých 5 % a při koncentraci 30 hm. % vláken vlny jsou naměřené hodnoty HDT pro oba třífázové systémy již téměř shodná, přičemž rozdíl tvoří necelá 2 %, viz obr. 74.

Ve sloupci E je zvýrazněn účinek přítomnosti 20-ti hm. % přírodních vláken v PP matrici na teplotu tvarové stálosti a to bez modifikace

mezifázového rozhraní chemickými kompatibilizátory, což umožňuje hodnocení vlivu pouze charakteristických parametrů plniva, jakými jsou geometrie, povrchový profil a délková distribuce částic. Implementace přírodních vláken zvýšila tvarovou stálost matrice za působení zvýšených teplot o 21 až 30 %, přičemž spodní hranice je tvořena výsledky dosaženými dvousložkovými kompozity plněnými vlákny kokosu a vlny. Jedinou výjimkou je dvousložkový kompozit plněný vlákny juty, které posunuly teplotu tvarové stálosti o více jak 42 % ve srovnání s hodnotou HDT zjištěnou pro čistý polypropylén.

Ve sloupci F je srovnání zaměřené na hodnocení vlivu přítomnosti kompatibilizačních činidel na teplotu tvarové stálosti u kompozitů plněných 20-ti hm. % přírodních vláken. Hodnoty v každé sadě představující porovnání v rámci jednotlivých vláken jsou vztaheny vždy k dvoufázovému systému PP matrice / přírodní vlákno. Pouhá přítomnost kompatibilizačních činidel v PP matici zvýšilo hodnotu HDT v porovnání s teplotou tvarové stálosti čisté matrice. Při implementaci třetí fáze, tedy přírodních vláken, však již působení chemických aditiv není tak jednoznačné. Obecně tříložkové kompozity plněné 20-ti hm. % přírodních vláken a modifikované organosilikátovým činidlem Smart mají tendenci odolávat vyšším teplotám, než dvoufázový kompozit PP matrice / přírodní vlákna v koncentraci 20 hm. %. Nárůst teploty tvarové stálosti byl v rozmezí od 0,8 do 6,9 %. Nejmenší vliv kompatibilizačního činidla Smart byl pozorován v kompozitech vyztužených vlákny kokosu (0,8 %), což je dáno především malou kontaktní specifickou plochou povrchu, a dále konopí (1,2 %) a vlny (2,3 %). Naopak nejlepšího účinku působení chemického modifikátoru Smart na teplotu tvarové stálosti u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % přírodních vláken bylo dosaženo v kombinaci s vlákny juty (6,1 %) a lnu (6,9 %). Při implementaci maleinanhydridového činidla Fusabond byl dopad na třífázové systémy vyztužené 20-ti hm. % přírodních vláken opačný. Z porovnání ve sloupci F jednoznačně vyplývá, že modifikace kompozitních materiálů prostřednictvím aditiva Fusabond při analyzované koncentraci plniva snížila teplotu tvarové stálosti kompozitů o 1,1 až 5,1 %. Jedinou výjimkou byl kompozit vyztužený 20-ti hm. % vlákny bavlny, u kterého naopak došlo ke zvýšení HDT, a to na stejnou úroveň jako při použití aditiva Smart.

Vlna



Obrázek č. 74: Vliv koncentrace vláken vlny a přítomnosti aditiv Fusabond a Smart na hodnotu HDT třífázových kompozitů v porovnání s čistým PP

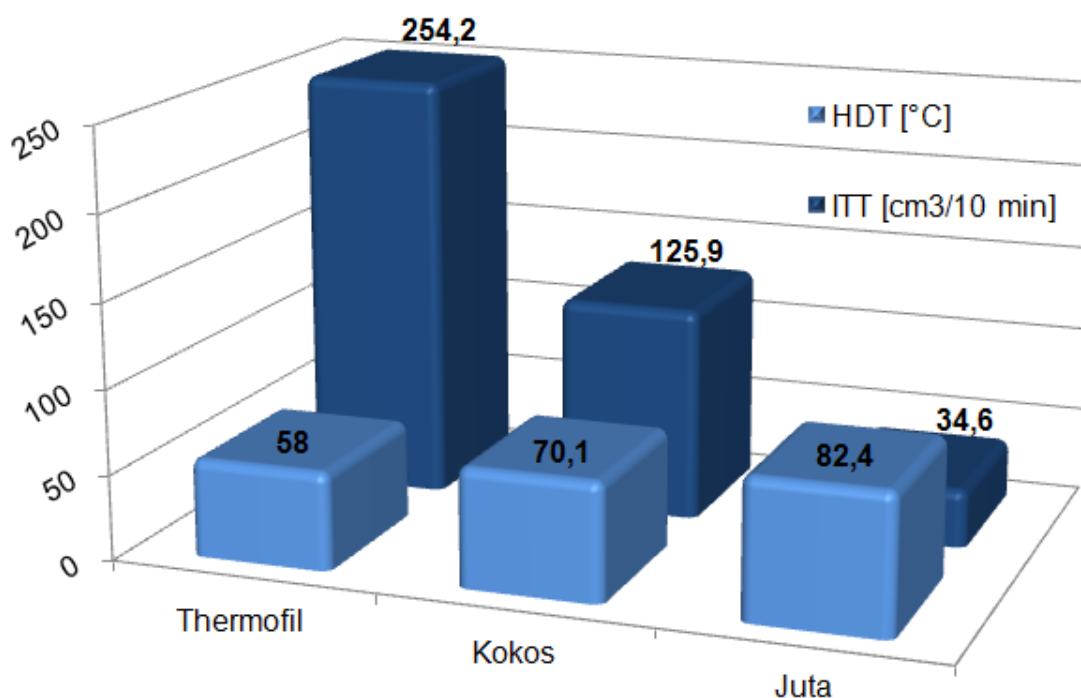
Ve sloupci G tabulky 9 je sledován účinek rostoucí koncentrace přírodních vláken na hodnoty HDT u třífázových systémů a to separátně pro každý analyzovaný typ přírodního vlákna a každé kompatibilizační činidlo. Hodnoty v každé výsledkové sadě jsou tedy vztaženy ke koncentraci 10 hm. % daného třífázového systému modifikovaného aditivem Smart nebo Fusabond. Ve všech případech docházelo k postupnému nárůstu teploty tvarové stálosti s rostoucí koncentrací přírodních vláken u třífázových kompozitů. Maximálních hodnot v analyzovaných systémech tedy bylo dosaženo při koncentraci 30 hm. % přírodních vláken. U kompozitů vyztužených vlákny celulózy a juty je růst hodnot HDT progresivnější při modifikaci aditivem Smart. Ostatní studované třífázové systémy vykazovaly strmější nárůst hodnot teplotní tvarové stálosti při použití aditiva Fusabond.

3.5.2 Diskuse výsledků zkoušky teploty průhybu při zatížení

Teplota průhybu při zatížení neposkytuje informaci o zpracovatelnosti polymerních kompozitních materiálů, ale přibližuje konstrukční možnosti daného materiálu. Hodnocení teploty průhybu při zatížení vychází z mechanického namáhání vzorku při měnících se fyzikálních podmínkách a proto výsledky, které byly dosaženy kompozitními systémy, byly výrazně

ovlivněny pevnostní charakteristikou vyztužujícího plniva, přestože přírodní vlákna jako fáze analyzovaných polymerních kompozitů nemají primárně vyztužující funkci. Při nejefektivnějším přenosu napětí houževnatou maticí na vlákněné plnivo došlo v intervalu analyzovaných koncentrací k nárůstu tvarové stálosti za zvýšených teplot až více jak o 70% ve srovnání se základní maticí. K tomu zásadním způsobem přispívá i homogenní mezifázové rozhraní, které pro účely této studie bylo modifikováno kompatibilizačními činidly Fusabond a Smart. Při porovnání s výsledky objemového indexu toku taveniny je možné si povšimnout, že s růstem viskozity systému dochází i k nárůstu teploty tvarové stálosti kompozitů, což může být důsledkem většího počtu interakcí mezi maticí a plnivem a efektivnějšího přenosu zatěžujícího napětí na vyztužující plnivo, viz obr. 75. Míra tohoto efektu však vychází především z pevnosti inkorporovaných vláken.

Z parametrů charakterizujících *geometrii plniva* měl dominantní vliv průměr vláken a z něj vycházející specifická plocha povrchu. Čím menší průměr vlákna, tím větší specifická plocha povrchu vláken je v kontaktu s polymerní maticí, a tím více kotevních bodů je k dispozici pro tvorbu



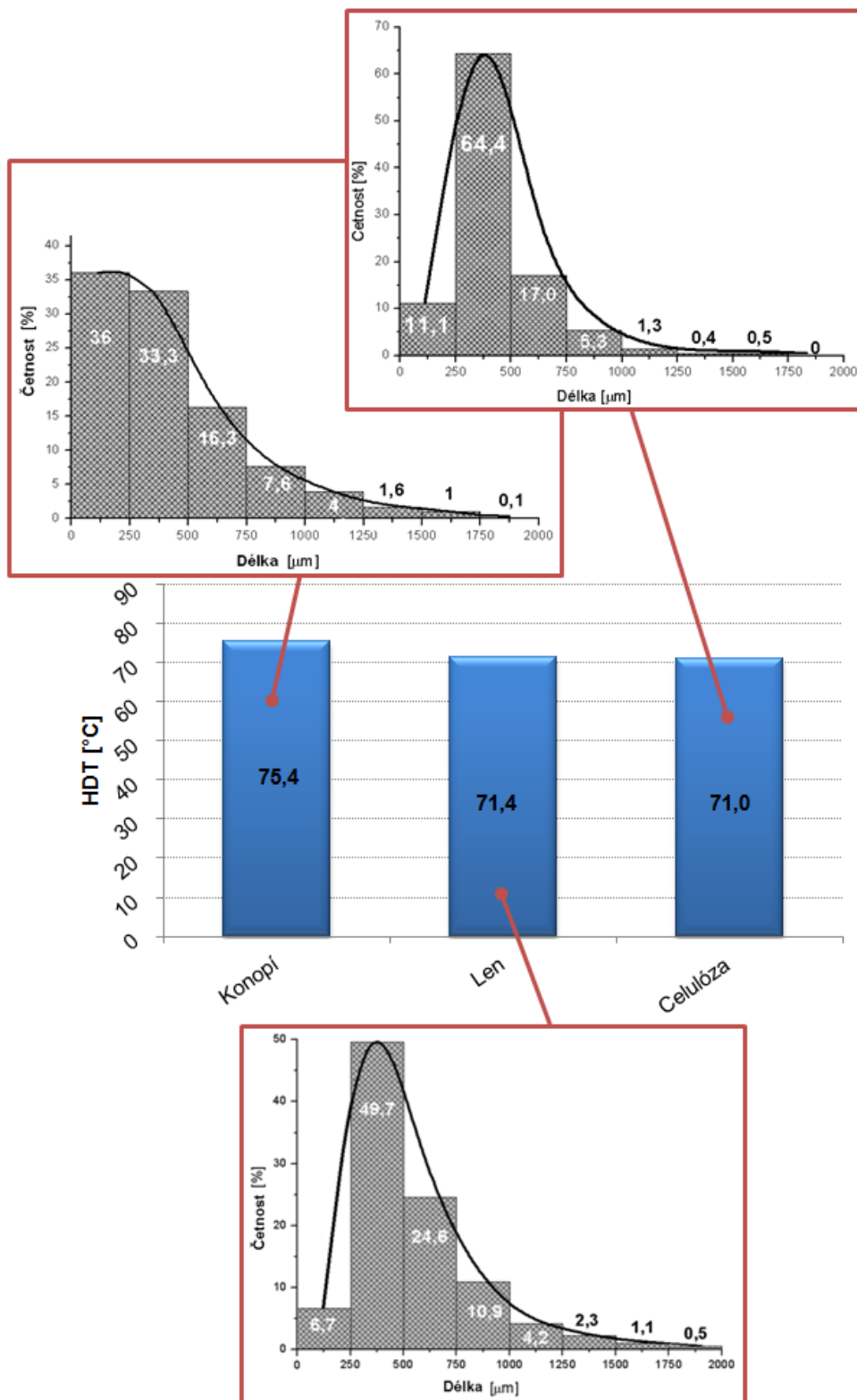
Obrázek č. 75: Vztah mezi objemovým indexem toku taveniny a teploty průhybu při zatížení u dvoufázových kompozitů za přítomnosti 20-ti hm. % vláken

homogenního mezifázového rozhraní. Výsledky HDT tedy opět potvrdily dříve uvedený závěr, že v průběhu kompaundace a následného zpracování kompozitního materiálu dochází k rozpadu svazků tvořených vlákny juty a konopí, které jsou patrné z rozboru vláken analýzou SEM.

Na výsledky HDT neměl různorodý *povrchový profil* přírodních vláken výraznější vliv. Mírně lepších výsledků bylo dosaženo u vláken s hladkou topografií bez větších povrchových nehomogenit.

Z hlediska *délkových distribucí* vláken se vhodnějším pro tvarovou stálost za vyšších teplot jeví být rozdělení s plochým profilem, čemuž odpovídají především profily distribučních křivek zjištěných u vláken juty a konopí, viz obr 76. Srovnatelná distribuční křivka, kdy mezi četnostmi zaznamenanými u na sebe navazujících velikostních tříd jsou minimální rozdíly (pod 15 %), byla zjištěna i pro vlákna vlny, ta však obecně nedosahují tak vysokých pevností, což je dominantní faktor vláken ovlivňující hodnoty HDT.

Z výsledků je patrný jednoznačný trend pro všechny třífázové systémy, a to růst teploty tvarové stálosti s rostoucím *obsahem přírodních vláken*. S růstem koncentrace vyztužujícího plniva rovněž klesá vliv matrice na HDT kompozitů. Až na systémy plněné vlákny celulózy a juty je rovněž patrná tendence postupného přibližování se teplot tvarové stálosti při rostoucí koncentraci plniva v rámci jednotlivých vláken pro oba typy aditiv. Tepelně stabilnější vazby byly tvořeny organosilikátovým aditivem. Nejlepší tvarovou stálost vykázaly kompozity vyztužené vlákny juty, a to jak za přítomnosti aditiv při koncentraci 30 hm. %, tak bez nich v koncentraci 20 hm. %. O něco nižších hodnot HDT bylo dosaženo u aplikací s vlákny konopí. Ostatní analyzované kompozity dosáhly již vzájemně velmi blízkých teplot průhybu na předdefinovanou deformaci. Lze předpokládat, že při dalším zvyšování objemu vyztužujícího plniva budou diference mezi hodnotami HDT způsobené rozdílnými modifikátory mezifázového rozhraní již zanedbatelné. Výsledky rovněž potvrzují závěr ze studie SEM, že analyzovaná vlákna celulózy byla extrahována z vláken bavlny. Systémy vyztužené oběma typy vláken vykazovaly velmi podobných výsledků při zkoušce HDT. Narušená struktura vláken celulózy však způsobila pokles jejich pevnosti, a tím i nižší teplotu tvarové stálosti ve srovnání s třífázovými systémy vyztuženými vlákny bavlny.



Obrázek č. 76: Vliv délkové distribuce vláken na teplotu průhybu při zatížení u dvoufázových kompozitů za přítomnosti 20-ti hm. % vláken

3.6 Diferenciační snímací kalorimetrie kompozitů s přírodními vlákny

Analýza DSC zvolených kompozitních materiálů byla provedena za účelem zjištění kinetiky tání a krystalizace při anizotermickém ohřevu / chlazení a rozsahu vlivu jednotlivých komponent dvou případně třífázových systémů na tyto děje. Zkoušky byly provedeny dle normy ČSN EN ISO 11357-1, a to na přístroji DSC 1 Star^e System firmy Mettler Toledo s vyrovnáváním příkonu, přičemž byl zaznamenáván rozdíl elektrického příkonu potřebného k udržení stejné teploty analyzovaného tělesa a referenčního vzorku, a to v atmosféře dusíku, aby bylo zamezeno oxidační nebo hydrolytické degradaci analyzovaného materiálu. Vzorky byly připravovány na mikrotomové řezačce a to tak, aby jejich tvar, plocha povrchu a hmotnost byly v maximální míře vzájemně srovnatelné, a byly zalisovány do hliníkových kapslí, aby bylo docíleno dokonalého kontaktu s topnými tělesy. Materiály byly v měřeném teplotním rozsahu charakterizovány píky, které se zvedají od základní čáry a jejichž plocha je přímo úměrná teplu uvolněnému nebo spotřebovanému na reakci. Píky dávají velmi dobrou představu o energetických poměrech daného procesu a šířka píku je pak přímo úměrná rychlosti procesu. Teploty, které vymezují píky, jsou T_{ei} a T_{ef} , což jsou průsečíky interpolované virtuální základní čáry a tečny narýsované v inflexním bodě, přičemž T_{ei} je počáteční teplota a T_{ef} konečná. Posledním hodnotícím kritériem je T_p teplota píku v jeho maximu nebo minimu. Dalšími použitými indexy jsou c a m , které přiřazují výše popsané teploty k exotermickému píku krystalizace (c) nebo endotermickému píku tání (m). Teplotou tání T_m se v různých zdrojích značí jiná teplota (např. je za ní považována T_{pm} nebo T_{fm} , přičemž dle její definice je patrně vhodnější T_{pm}). Vzhledem k této nejednoznačnosti se proto v této práci označení teplota tání nevyskytuje. Naměřené profily mají standardní průběh, přičemž horizontální základní čára mění svůj průběh až v oblasti tání, kde má akcelerující charakter. Příčinou je nastavený teplotní režim, který se pohybuje nad teplotou skelného přechodu polypropylénové matrice. Podobně tomu je i při následném chlazení vzorku a zaznamenané procesy jsou tedy pouze fázové přeměny prvního řádu, přičemž tání zvyšuje míru neuspořádanosti systému a krystalizace naopak.

3.6.1 Analýza výsledků diferenční snímací kalorimetrie

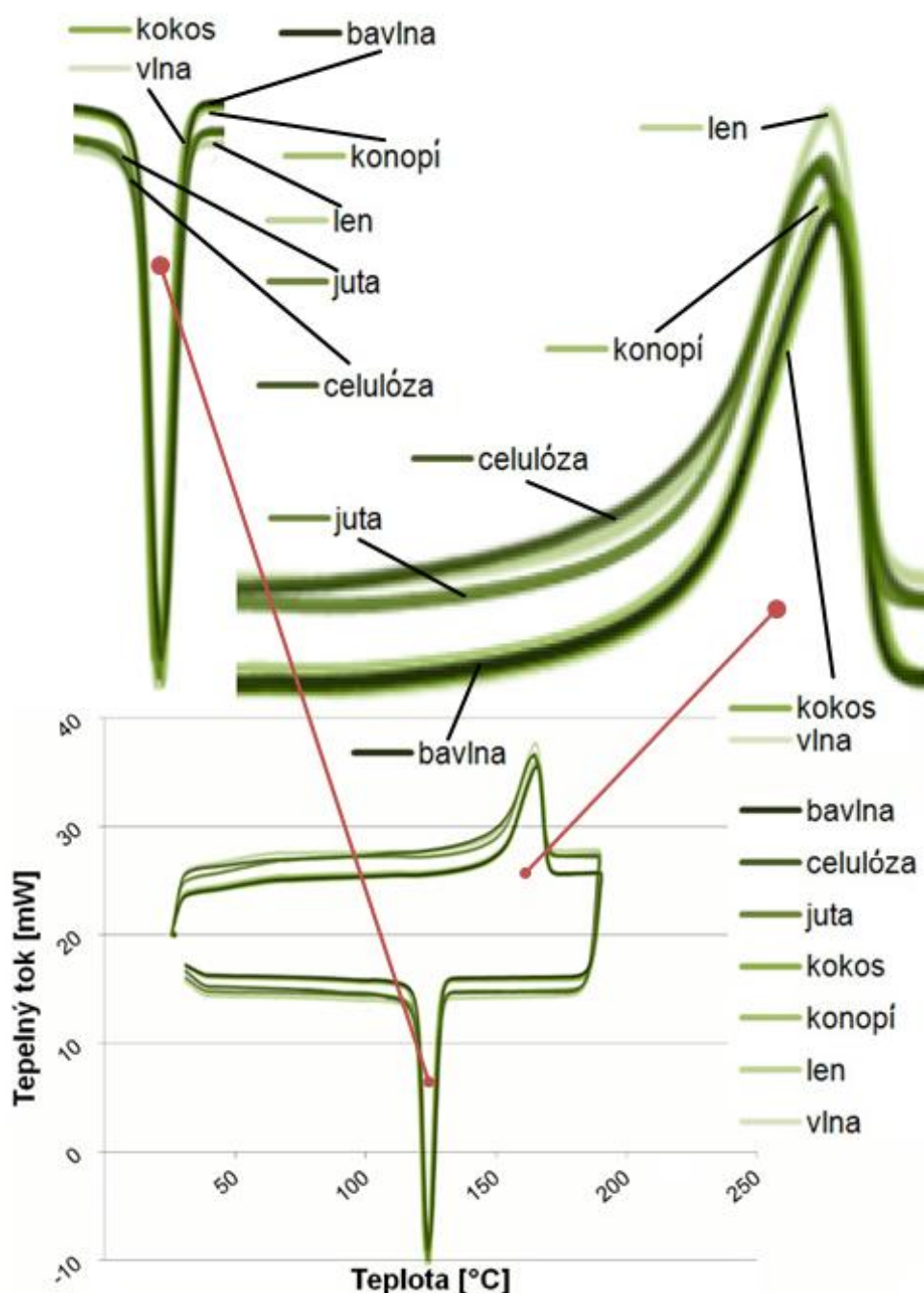
Vzorky byly uzavřeny v hliníkových kapslích a byly zahřívány rychlostí 10 °C/min z teploty 25 °C na 190 °C a následně chlazeny stejnou rychlostí zpět na teplotu 25 °C. V prvním cyklu byla odstraněna historie tepelného zatěžování vzorku, kterému byly vystaveny během předešlých zpracovatelských operací, a vlastní měření bylo provedeno v cyklu následujícím. Výsledky analýzy jsou přehledně zobrazeny v tabulce 10, přičemž jako srovnávací kritérium byly zvoleny parametry definující píky spolu s entalpií tání ΔH , relativní krystalinitou X_c , teplotním intervalem tání θ_m (rozdíl mezi T_{eim} a T_{efm}), teplotním intervalem krystalizace θ_c (rozdíl mezi T_{eic} a T_{efc}) a z nich odvozených časových intervalů, v nichž k fázovým přechodům prvního řádu dochází (t_m pro proces tání a t_c pro proces krystalizace). Teplotní a časové intervaly θ_m a θ_c , t_m a t_c nemají svoji oporu v normě a spolu se stupněm krystalinity X_c nebyly přímo odečteny z naměřených průběhů, ale byly následně dopočítány.

Obr. 77 zachycuje vliv přítomnosti 20-ti hm. % přírodních vláken v polypropylénové matici na kinetiku procesů tání a krystalizace výsledného dvoufázového systému. Proces tání začínal při minimální teplotě 152,24 °C, a to u kompozitu vyztuženého čistou celulózu, viz tabulka 9. U ostatních kompozitních systémů ležely teploty iniciace tání v úzkém teplotním intervalu o šíři necelého 1 °C nad T_{eim} kompozitu vyztuženého 20-ti hm. % celulózy. V porovnání s DSC-křivkou čistého polypropylénu byla teplota T_{eim} posunuta vlivem přítomnosti vybraných přírodních vyztužujících vláken o více jak 11 °C výše. Při porovnání teplot pík procesů tání byly opět zjištěny jen minimální rozdíly mezi získanými hodnotami. V intervalu 165,2 až 166,55 °C naměřeného pro dvoufázové systémy s 20 hm. % plniva a bez chemických aditiv byla i teplota T_{pm} čistého polypropylénu. Podobné tendence byly zaznamenány i při hodnocení rychlosti procesu tání. Interval tání měl šíři 17 až 18 °C přičemž nejrychleji proces rozpadu krystalitů proběhl u kompozitů vyztužených jutou a nejpomaleji byla semikrystalická struktura odbourána u kompozitu s kokosovými vlákny. U čistého polypropylénu byl proces tání ukončen při teplotě vyšší, než u dvoufázových systémů s 20-ti hm. % plniv bez chemických aditiv a výsledná rychlost tání byla až o 80 % nižší než u

Tabulka 10: Přehled parametrů DSC křivek

Matrice	Plnivo	Typ aditiva	Konc. Pl. [%]	T _{eim} [°C]	T _{pm} [°C]	T _{efm} [°C]	ΔH [J/g]	θ _m [°C]	t _m [s]	T _{eic} [°C]	T _{pc} [°C]	T _{efc} [°C]	θ _m [°C]	t _c [°C]	x _c [%]	
Thermofil E020M	x	x	x	141,1	165,6	171,9	71	30,8	184,9	133,7	124	109	24,6	147,8	34,3	
		F	x	143,3	165,7	173,9	75	30,6	183,7	134,4	125,8	110,2	24,3	145,6	36,8	
		S	x	144,7	166,1	175,3	76,3	30,6	183,6	141,2	132,2	116,8	24,4	146,2	38,4	
	Bavlna	x	20	20	152,4	165,7	169,9	66,5	17,5	105,1	128,2	122,7	119,8	8,4	50,4	40,2
			10	10	152,6	165,7	170	73,3	17,4	104,5	129,1	123,3	120,7	8,4	50,3	41,2
		F	20	20	153,4	166,4	170,2	66,5	16,8	100,9	129,1	123,2	120,8	8,3	49,7	42,3
			30	30	153,9	166,9	169,9	67,5	16	96,2	129,9	124,1	121,6	8,3	49,6	49,4
		S	10	10	153,1	166,1	169,5	70,7	16,3	98	133,9	127,6	125	8,9	53,3	38,6
			30	30	153,6	166,5	169,8	76,5	16,3	97,6	134,4	128,6	125,5	8,9	53,2	47,1
	Celulóza	x	20	20	152,2	165,8	169,8	64,9	17,5	105,2	127,1	122,1	118,6	8,5	51,1	39,2
			10	10	152,3	165,7	169,9	74	17,6	105,7	127,1	122,3	118,7	8,4	50,3	41,6
		F	20	20	152,7	165,9	170	76,2	17,3	103,7	127,4	122,6	119,3	8,1	48,4	48,4
			30	30	153,2	166,2	170,4	69,5	17,2	103,3	127,3	122,6	119,4	7,9	47,5	50,9
		S	10	10	152,6	164,2	168,9	70,5	16,3	97,9	133,9	128,1	123,5	10,3	62	38,5
			30	30	154	165,5	169	65	15	89,7	134,8	127,1	124,9	9,9	59,6	45,8
	Juta	x	20	20	152,5	165,5	169,5	63,5	17	102,1	128	123,6	120	8	48,2	38,3
			10	10	152	165,2	169,3	73,5	17,3	103,8	126,9	122,2	118,3	8,6	51,4	41,3
		F	20	20	152,8	165,9	170	65,3	17,2	103,4	127	122,3	118,9	8,2	49	41,5
			30	30	152,2	166	169,3	60,7	17	102,2	127,8	122,2	118,9	8,8	52,9	44,4
		S	10	10	152,9	164,3	169,4	70,8	16,5	99	134,2	126,5	122,6	11,6	69,5	38,7
			30	30	152,9	164,6	169,3	66,4	16,3	98	134,4	127,2	122,7	11,6	69,7	40,9
	Kokos	x	20	20	152,6	166,6	170,6	66,3	18	107,8	127,4	119	118,9	8,5	50,8	40
			10	10	152,9	165	170,6	78,5	17,8	106,7	125,6	121	118,1	7,5	45,1	44,1
		F	20	20	153,4	165,9	170,8	72,5	17,4	104,3	125,9	121,6	118,1	7,8	46,7	46,1
			30	30	154,9	166,5	170,7	82,1	15,8	94,9	126	122,3	118,9	7,2	43	60,1
		S	10	10	152,9	163,7	169,8	70,5	16,9	101,4	136,2	130,8	125,6	10,6	63,3	38,5
			30	30	153,4	164,1	168,9	73,9	15,5	93,1	136,2	130,8	125,7	10,5	63,2	45,4
	Konopí	x	20	20	152,4	165,2	169,4	69,5	17,1	102,4	128,5	124,1	120,4	8	48,2	42
			10	10	152,4	165,2	169,4	73,2	17	102,2	127,3	121,7	118,3	8,9	53,6	41,1
		F	20	20	152,4	166,1	169,5	66,3	17,1	102,3	127,9	122,7	119,2	8,7	52,3	42,2
			30	30	152,5	166,4	169,3	62,5	16,8	100,7	127,9	123,2	119,9	8	48,1	45,7
		S	10	10	151,9	163,9	168,8	76,6	16,9	101,3	133	126	121,8	11,2	67,3	41,8
			30	30	154,3	164,7	169	63	14,7	88,1	134	129,2	125	9,1	54,3	44,4
	Len	x	20	20	153,1	165,8	170,2	68,1	17,1	102,5	128,1	123,8	119,5	8,7	52	41,1
			10	10	152,2	165,4	169,7	78,8	17,5	104,8	127,1	122	118,1	9	54	44,3
		F	20	20	152,5	166,2	169,9	75,1	17,4	104,1	127,2	122,3	118,6	8,6	51,5	47,7
			30	30	153,3	165,6	170,4	66,4	17,1	102,7	128	122,4	119,4	8,6	51,4	48,6
		S	10	10	152,7	163,8	168,5	75	15,8	94,7	135	129,6	122,2	12,8	76,9	41
			30	30	153,4	164	169,1	71	15,7	94,3	135,5	129,7	124,2	11,3	67,9	43,7
	Vlna	x	20	20	152,3	166,1	170,2	63,2	17,9	107,3	126,8	122,4	118,5	8,3	49,7	38,2
			10	10	152	166	170,3	76,5	18,3	109,9	125,6	121	117,3	8,3	49,9	43
		F	20	20	153,4	166,4	170,9	69,9	17,5	104,8	126,2	121,5	117,9	8,3	49,8	44,5
			30	30	155,3	166,9	171,4	67,9	16,2	96,9	126,4	121,8	118,2	8,2	49,4	49,7
		S	10	10	150,3	162,6	167,8	71,2	17,5	104,8	133,9	125,1	121,7	12,2	73	38,9
			30	30	151,3	162,9	167,6	71,3	16,3	97,9	134	127,7	122,1	11,9	71,4	43,9

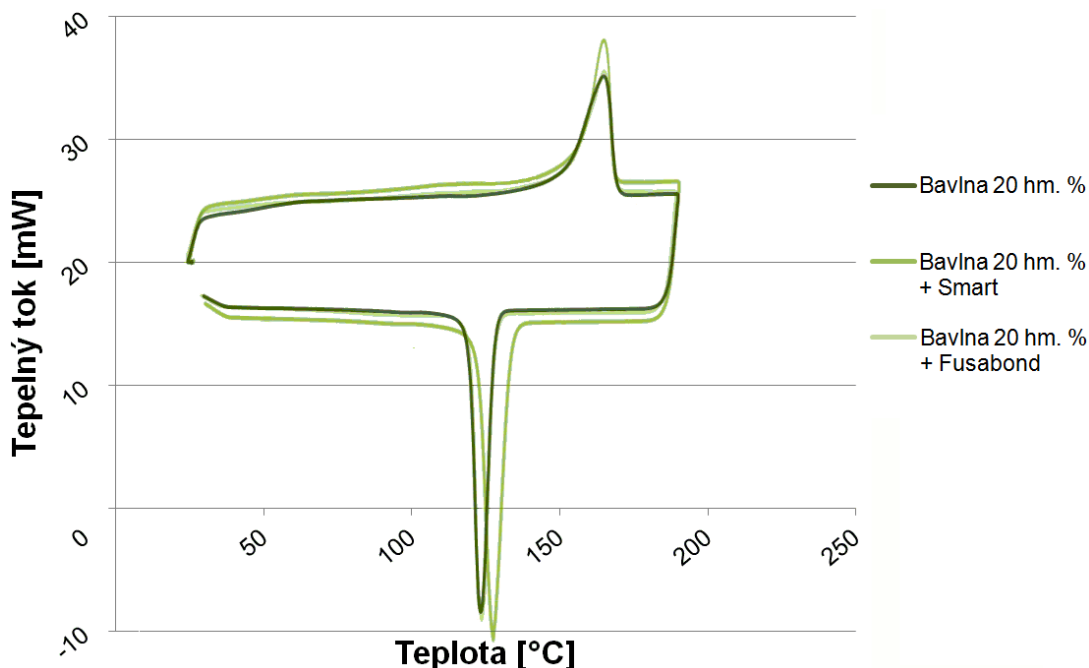
porovnávaných dvoufázových systémů. Dalším porovnávaným kritériem byla entalpie tání přepočítaná na stupeň krystalinity. Minimálního poměru krystalické fáze bylo dosaženo u kompozitu vyztuženého vláknem vlny a to 38,2 % a maximálního naměřeného stupně krystalinity 42 % bylo dosaženo u dvoufázového systému s vláknem konopí. V porovnání s výsledky dosaženými s polypropylénovou matricí je nárůst u kompozitních systémů až o téměř 8 %. V krystalizační fázi byly rovněž zaznamenány výrazné změny, a to



Obr. č. 77: DSC křivky porovnávající vliv přítomnosti 20 hm. % vybraných přírodních vláken na kinetiku procesů tání a krystalizace ve dvoufázových systémech vyztužující plnivo / matrice

především v rychlosti procesu (v šířce základny píku) a posunu začátku krystalizace směrem k nižším teplotám. Zatímco u polypropylénu dosáhla teplota T_{eic} hodnoty 133,7 °C, tak u dvoufázových kompozitů byl začátek krystalizace v rozmezí od 128,5 °C za přítomnosti vláken konopí až do 126,8 °C pro kompozit s implementovanými vlákny vlny. Tedy snížení teploty iniciace procesu krystalizace až o téměř 7 °C. Samotná teplota píku T_{pc} je u porovnávaných kompozitů v rozmezí 124,1 °C pro systémy vyztužené vlákny konopí až po 119 °C při implementaci vláken kokosu, přičemž hodnota získaná pro čistou matici se pohybovala u horní hranice tohoto intervalu. Z hlediska rychlosti procesu došlo k výraznému urychlení kinetiky krystalizačního děje. Bez přítomnosti dalších plniv vznikla uspořádaná struktura u čistého PP v rozsahu 24,6 °C, což při rychlosti chlazení 10 °C/min je rovno 147,6 sekundám. Rychlost dosažená dvoufázovými kompozity bez chemických aditiv byla v rozmezí od 48 sekund pro systémy obsahující vlákna juty a konopí do 52,2 sekund u kompozitu s implementovanými vlákny lnu, takže přechod do tuhé fáze byl až třikrát rychlejší.

Dalším krokem bylo hodnocení vlivu přítomnosti chemických aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u dvoufázových systémů skládající se z polypropylénové matrice a kompatibilizátorů Fusabond v koncentraci 4 hm. % nebo aditiva Smart v koncentraci 1,5 hm. %. Dle výsledků zobrazených v tabulce 10 měla chemická aditiva výrazný vliv především na proces krystalizace. V oblasti tání přispěla k posílení vazeb mezi makromolekulami, a tím k nárůstu teploty iniciace procesu tání, a to o přibližně 2 °C v případě aditiva Fusabond a více jak 3,5 °C za přítomnosti aditiva Smart. Rozdíly mezi zjištěnými teplotami píků tání jsou minimální a zanedbatelný je rovněž vliv přítomnosti chemických kompatibilizérů na rychlost procesu tání polypropylénové matrice bez přítomnosti vyztužující fáze. Prokazatelně výraznější dopad přítomnosti chemických aditiv lze opět pozorovat u naměřené entalpie tání, což při přepočtu na stupeň krystalinity znamená nárůst při porovnání se základní maticí o 2,5 % u dvoufázových systémů obsahujících aditivum Fusabond a o 4 % při interakci aditiva Smart s polypropylénovou maticí. Dominantní dopad mělo však toto aditivum na průběh krystalizace, a to zejména na teplotu její iniciace. Přítomnost chemického kompatibilizátoru Smart snížila pohyblivost segmentů

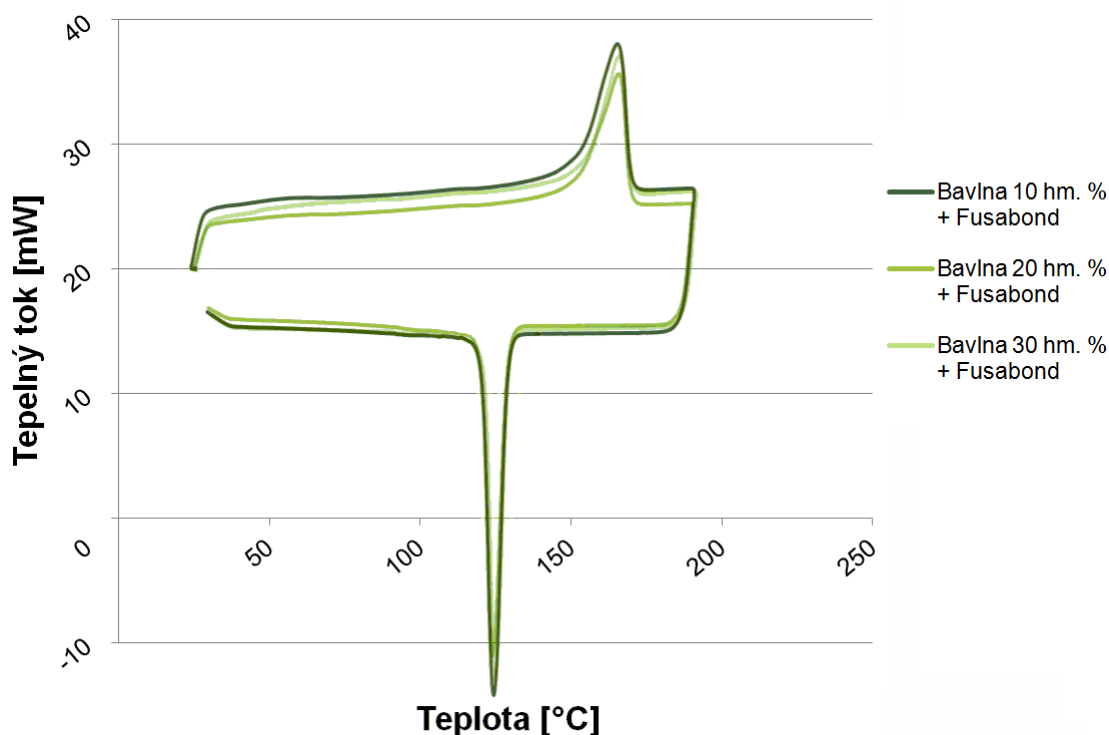


Obr. č. 78: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken bavlny

makromolekul v matrici natolik, že proces krystalizace byl zahájen již při teplotě 141,2 °C, tedy o téměř 8 °C vyšší než byla zjištěna pro čistý polypropylén. U dvoufázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond došlo k posunu T_{eic} pouze o necelý 1 °C výše. Stejnou tendenci vykazují teploty píků T_{pc} a teploty indikující konec krystalizace, tedy T_{efc} . Výsledkem byl posun celého píku jako komplexního útvaru směrem k vyšším teplotám bez výraznějšího vlivu na rychlost přechodu taveniny dvoufázové systému PP / kompatibilizační činidlo do tuhého stavu za vzniku částečně uspořádané struktury.

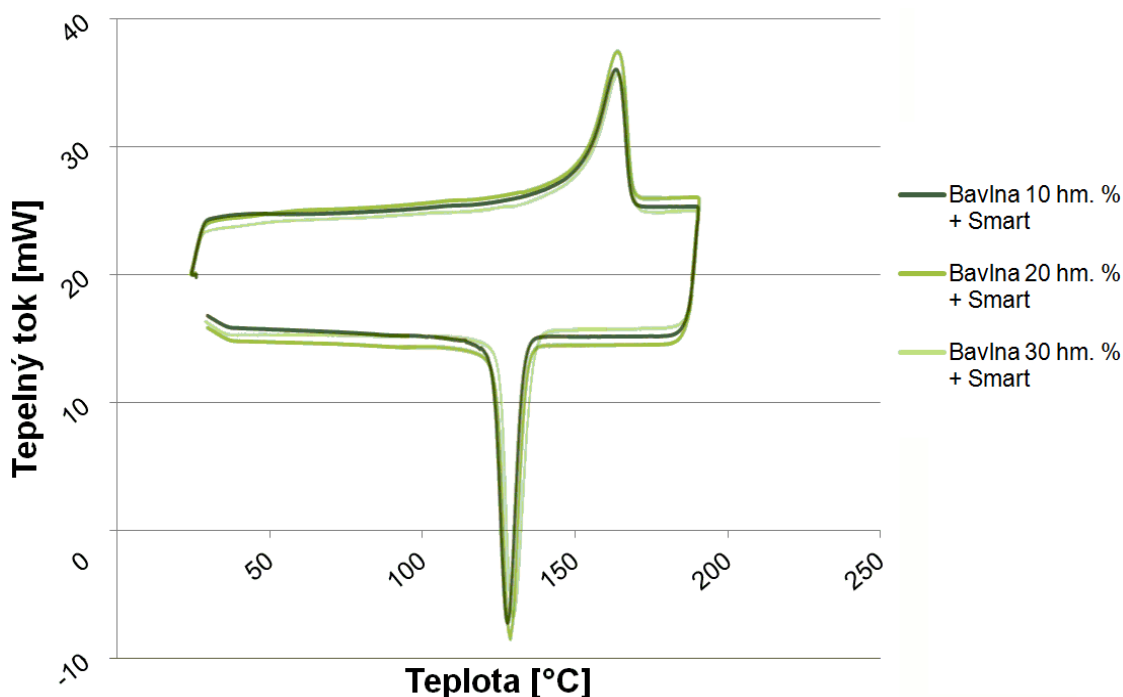
Dalšími vyhodnocovanými systémy byly třífázové kompozity kombinující polypropylénovou matrici s vyztužujícími plnivý, přičemž vzájemné interakce byly modifikovány chemickými kompatibilizátory Fusabond a Smart. Na obrázcích 78 až 80 je vzájemné porovnání průběhů DSC-křivek kompozitů s vlákny bavlny. Na obr. 78 jsou zobrazeny křivky kompozitů plněných vlákny bavlny v koncentraci 20 hm. %, které zachycují vliv chemických aditiv. V oblasti tání lze z hodnot v tabulce 10 odečíst, že oba typy aditiv přispěly ke zvýšení teploty maxim píku tání, přičemž mírně vyššího vlivu bylo pozorováno u aditiva Smart. K vyšším hodnotám byly posunuty i T_{eim} , které v této studii označují začátek procesu tání. Nejvyšší

hodnoty bylo opět dosaženo při aplikaci aditiva Smart. Teplota T_{efm} definující v této studii konec procesu tání nejví jednoznačnou progresi. Zatímco při použití aditiva Fusabond rovněž rostla při porovnání s dvoufázovým kompozitním systémem bez aditiv, po implementaci aditiva Smart naopak T_{efm} mírně klesla. Interval teplot tání měl s použitím aditiv zužující se tendenci a nejvyšší rychlosti tání bylo dosaženo s aditivem Smart. Nejvýrazněji se přítomnost různých kompatibilizačních činidel projevila na stupni krystalinity. Zatímco u kompozitu chemicky modifikovaného aditivem Fusabond byl nárůst přibližně o 2 %, tak s aditivem Smart bylo dosaženo nárůstu téměř 7 % při porovnání s dvoufázovým kompozitem vyztuženým 20 hm. % vláken bavlny. Kinetika krystalizace vykazovala tendence odpovídající procesu tání. Teplota začátku krystalizace vzrostla vlivem přítomnosti aditiva, a to nejvýrazněji za přítomnosti aditiva Smart, s čímž byl spjat i růst teplot maxim krystalizačních píků. Teplota definující konec krystalizace byla na rozdíl od T_{efm} u obou třífázových systémů jednoznačně posunuta k vyšším teplotám a nejvyšších hodnot bylo opět dosaženo za přítomnosti aditiva Smart.



Obr. č. 79: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken bavlny ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

Na obrázku 79 je znázorněno porovnání DSC křivek třífázového systému modifikovaného aditivem Fusabond a vyztuženého různými koncentracemi vláken bavlny, a to konkrétně 10, 20 a 30 hm. %. Při procesu tání se zvyšující se koncentrace plniva projevila posunem teploty začátku tání T_{eim} a teplotu maxima píku k vyšším hodnotám. Teploty konce procesu tání byly pak téměř konstantní, což ve výsledku vedlo ke zkrácování intervalu teplot, ve kterém docházelo k fázovému přechodu 1. řádu a tudíž k vyšší rychlosti tohoto procesu. Zvyšující se koncentrace plniva měla pozitivní vliv na zvýšení počtu nukleačních zárodků, a tím i na růst stupně krystalinity. Při porovnání s čistým PP byl nárůst stupně krystalinity v rozmezí 7 % až 15 %. Při vzájemném porovnávání jednotlivých koncentrací bylo pak patrné, že nárůst krystalinity mezi 10-ti a 20-ti hm. % byl pouze 1 %, ale při dalším zvýšení koncentrace bavlny na 30 hm. % byl nárůst již o 7 %. V oblasti krystalizace byla teplota počátku T_{eic} při koncentracích 10 a 20 hm. % takřka konstantní a zvýšila se až při koncentraci 30 hm. % vláken bavlny. Teplota maxima krystalizačního píku T_{pc} se u porovnávaných kompozitů nevyvíjela jednoznačně. Zatímco u koncentrace 30 hm. % bavlny bylo dosaženo maxima dle předpokladu, tak nejnižší teploty krystalizačního maxima píku

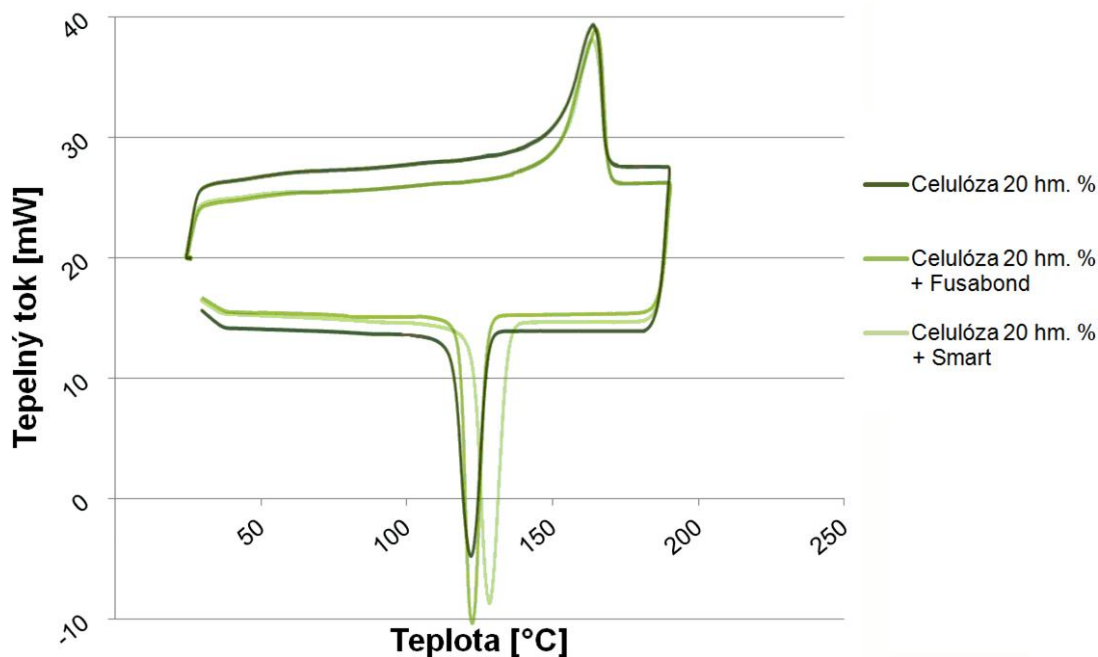


Obr. č. 80: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken bavlny ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace

bylo dosaženo při koncentraci 20 hm. % bavlny. Teplota ukončení krystalizace T_{efc} se s rostoucí koncentrací plniva rovněž posunula k vyšším teplotám, ale výsledné rozmezí teplot a tudíž rychlost krystalizace postupně klesala, přestože rozdíly byly mezi jednotlivými koncentracemi třífázových systémů modifikovaných aditivem Smart minimální.

Na obr. 80 je znázorněno porovnání DSC-křivek třífázových systémů modifikovaných chemickým aditivem Smart s různou koncentrací vláken bavlny. Z tabulky 10 je opět patrné, že jak v oblasti tání, tak v oblasti krystalizace se teploty definující píky posouvaly s rostoucí koncentrací plniva k vyšším hodnotám, přičemž k mnohem významnějšímu posunu docházelo ve srovnání s třífázovým systémem modifikovaným chemickým aditivem Fusabond především v oblasti krystalizace. Rovněž tendence zkracování teplotních intervalů, ve kterých k přechodům prvního řádu docházelo, byla zachována, přičemž v oblasti tání byly účinky chemického aditiva Smart srovnatelné s aditivem Fusabond, ale v oblasti krystalizace byly šíře základů píků mírně větší, což znamená, že vlastní proces za přítomnosti aditiva Smart proběhl nejen při vyšších teplotách, ale i pomaleji. Stupeň krystalinity měl s rostoucí koncentrací rostoucí tendenci, přičemž vývoj jednotlivých hodnot nebyl příliš srovnatelný s průběhy dosaženými třífázovými systémy modifikovanými aditivem Fusabond, ale maximální hodnoty dosažené při koncentraci 30 hm. % vláken bavlny se téměř shodovaly u obou aplikací chemických kompatibilizátorů a dosahovaly přibližně 50 %, což znamenalo nárůst až téměř o 16 % ve srovnání s čistým PP.

Obr. 81 až 83 zachycují porovnání průběhů DSC-křivek dvou a třífázových systémů vyztužených vláknou celulózy. Porovnání vlivu přítomnosti chemických kompatibilizátorů je na obr. 81. Odečtené hodnoty v tabulce 10 indikují opět posun začátku procesu tání k vyšším teplotám, přičemž nejvyšší stability mezi kompozity vyztuženými 20-ti hm. % vláknou celulózy bylo dosaženo při modifikaci aditivem Smart. Teplota píků v maximu ve variantě s aditivem Fusabond vzrostla, ale při implementaci kompatibilizátoru Smart došlo naopak k poklesu a to až pod úroveň, která byla dosažena polypropylénem. Teploty definující začátek a konec procesu tání a krystalizace se posunuly s rostoucí koncentrací vyztužujících plniv k vyšším

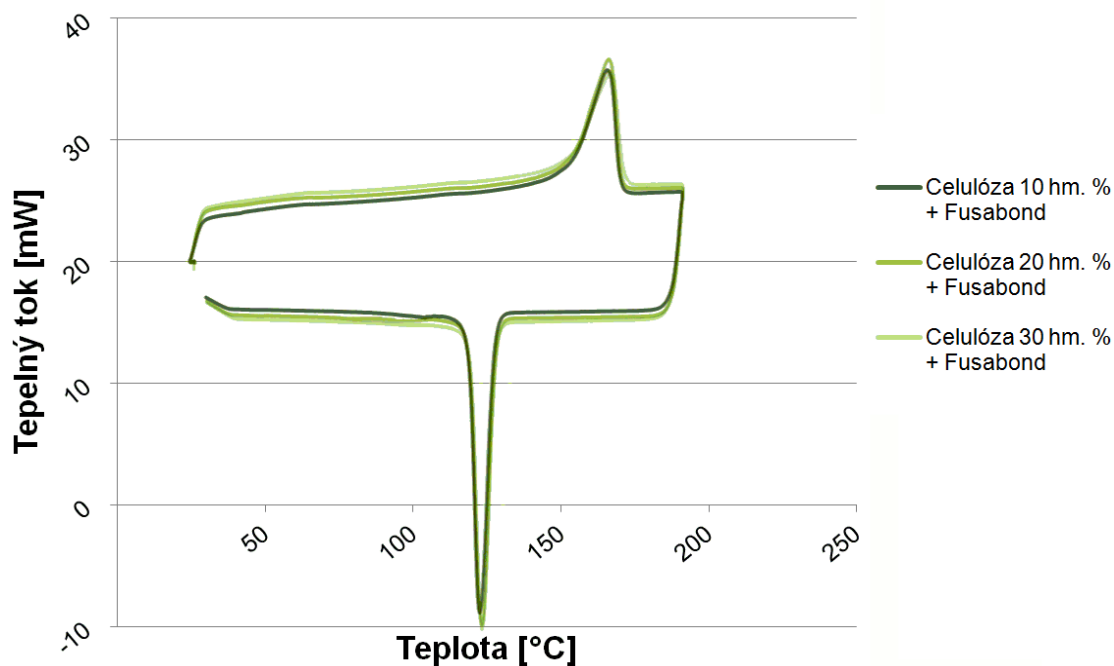


Obr. č. 81: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken celulózy

teplotám a tento progres byl dominantnější při použití aditiva Smart s výjimkou maxim píků tání T_{pm} , kdy byly dosaženy nižší hodnoty ve srovnání s třífázovými systémy modifikovanými aditivem Fusabond, přičemž rostoucí tendence se zvyšující se koncentrací plniva byla stále zachována. Rychlost přechodu tuhé fáze do stavu vysoce viskózní taveniny při použití aditiv rostla, přičemž k nejvýraznějšímu zúžení základny píku, a tudíž k maximální rychlosti tání došlo u kompozitů obsahujících kompatibilizátor Smart. Entalpie tání byla rovněž působením chemických aditiv zvýšena při porovnání s dvoufázovým kompozitem obsahujícím pouze 20 hm. % celulózy. Nejvyššího stupně krystalinity bylo u kompozitů vyztužených sledovanou koncentrací plniva dosaženo při modifikaci aditivem Fusabond. Nárůst vlivem interakce kompatibilizátoru a vláken celulózy s maticí činil více jak 9 %. Při aplikaci kompatibilizátoru Smart byl pozorován nárůst krystalinity pouze o přibližně 3 % ve srovnání s dvoufázovým systémem vyztuženým 20 ti hm. % celulózy. Proces krystalizace byl opět posunut vlivem přítomnosti chemických kompatibilizátorů k vyšším teplotám. Počátek krystalizace T_{eic} byl působením aditiva Fusabond posunut pouze o několik desetin stupňů Celsia ve srovnání s dvoufázovým systémem plněným

20-ti hm. % vláken celulózy. Kompatibilizátor Smart však posunul počátek krystalizace o více jak 7 °C. Posun v takovém měřítku měl přímý vliv i na nárůst teploty krystalizačního maxima píku. Zatímco při použití aditiva Fusabond bylo maximum píku posunuto pouze o 0,5 °C, tak implementací modifikátoru Smart byl nárůst T_{eic} o 6,5 °C. Vliv chemických kompatibilizátorů na celkovou rychlost přechodu do pevné fáze s částečně uspořádanou strukturou nebyl jednoznačný. Zatímco při implementaci aditiva Fusabond byla rychlost děje vyšší a doba vzniku částečně uspořádané struktury byla zkrácena o 3 sekundy, tak aplikací kompatibilizátoru Smart byla krystalizace naopak zpomalena o 15 vteřin.

Obr. 82 zobrazuje porovnání DSC-křivek naměřených při analýze třífázových systémů vyztužených různými koncentracemi vláken celulózy, a to jmenovitě 10, 20 a 30 hm. % s interfázovým rozhraním modifikovaným aditivem Fusabond. Dle hodnot odečtených ze získaných křivek a zaznamenaných v tabulce 10 měla zvyšující se koncentrace vláken celulózy přímý dopad na růst teploty iniciace tání T_{eim} . Nárůst této teploty byl takřka lineární a ve studovaném rozmezí koncentrací vyztužujících vláken celulózy byl v úzkém intervalu teplot, který pokrýval 1 °C. Při porovnání s teplotami



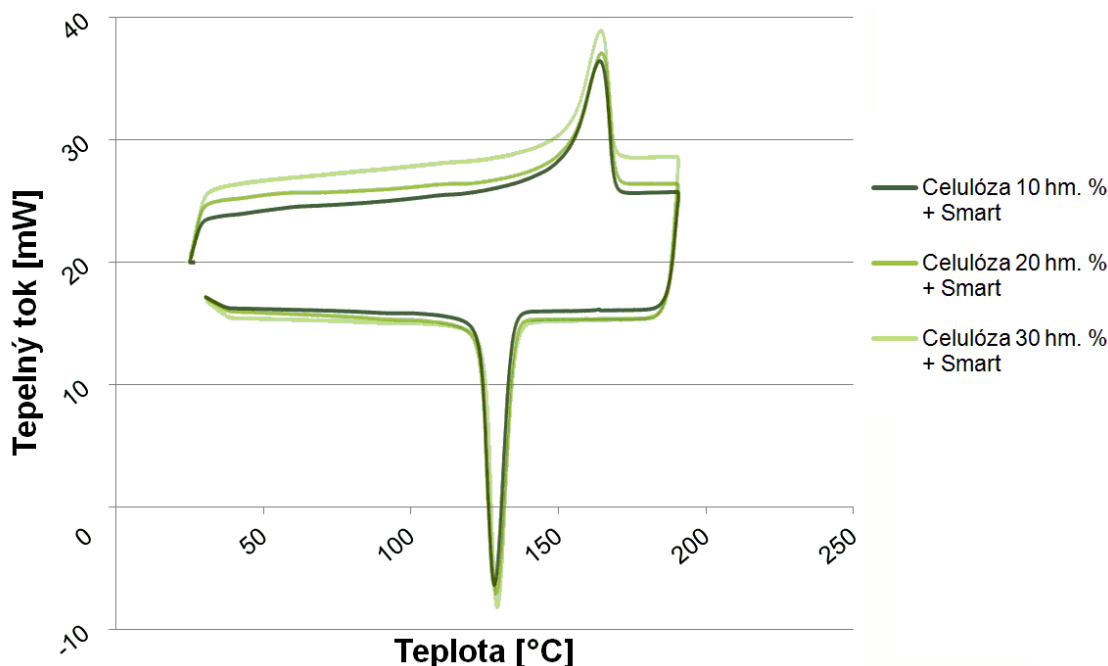
Obr. č. 82: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken celulózy ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

získanými pro čistou matici byl začátek tání posunut o více jak 11 °C a při další komparaci s dvoufázovým systémem modifikovaným pouze aditivem Fusabond bez přítomnosti vyztužujících plniv byl posun T_{eim} až o téměř 10 °C v závislosti na množství plniva. Obdobnou tendenci je možné sledovat i u maxima píků tání. Celkový posun T_{pm} k vyšším hodnotám u třífázových kompozitů mezi 10-ti a 30-ti hm. % byl v rozmezí pouhého 0,5 °C. Rozdíly v porovnání s čistou maticí a dvoufázovým systémem byly u teplot maxima píků zanedbatelné. Rychlost procesu tání krystalitů se zvyšovala s rostoucí koncentrací vláken celulózy, i když maximálně pouze o necelé 2,5 sekundy u koncentrace 30 hm. %. Výrazné zvýšení rychlosti bylo pozorováno při porovnání třífázových kompozitů s polypropylénem a dvoufázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond. Interval tání byl konkrétně zkrácen o více jak 81,5 sekund, respektive o téměř 80,5 sekund. Zjištěná entalpie tání a s ní i stupeň krystalinity měl rovněž progresivní charakter. Mezi 10-ti a 20-ti hm. % vláken celulózy byl nárůst krystalinity roven téměř 7 %. Při dalším zvyšování koncentrace na 30 hm. % již nebyl nárůst stupně krystalinity tak markantní. Maximální získaná hodnota byla tedy pouze o přibližně 9 % vyšší než u základního třífázového systému s 10-ti hm. % vláken celulózy. V porovnání s čistou maticí bylo zjištěno zvýšení krystalinity o 7 až 16,5 % dle koncentrace implementovaných vláken a při bližší analýze vlivu vláken, tedy porovnání výsledků s hodnotami získanými dvoufázovým systémem obsahujícím kompatibilizátor Fusabond byl nárůst stupně krystalinity v rozmezí téměř 5 až 14 %. U krystalizačního fázového přechodu byl rovněž pozorovatelný vliv nárůstu koncentrace vláken celulózy. Teplota začátku procesu se měnila pouze minimálně a při koncentraci vláken 30 hm. % byla dokonce mírně nižší než u koncentrace 20 hm. % vláken celulózy. Výrazně byla však teplota T_{eic} snížena ve srovnání s čistou maticí a dvoufázovým systémem bez vyztužujícího plniva. Pokles teploty iniciace měl v prvním případě hodnotu až 6,5 °C a u dvoufázového systému o více jak 7 °C. Naopak teploty krystalizačních maxim píků měly rostoucí tendenci se zvyšující se koncentrací plniva v celém analyzovaném rozsahu, ale rozdíly byly minimální. Vlivem přítomnosti vyztužujících plniv došlo k poklesu teploty T_{pc} ve srovnání se základní maticí i dvoufázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond a to až o 3,5 °C. Rychlost krystalizace se opět s rostoucí

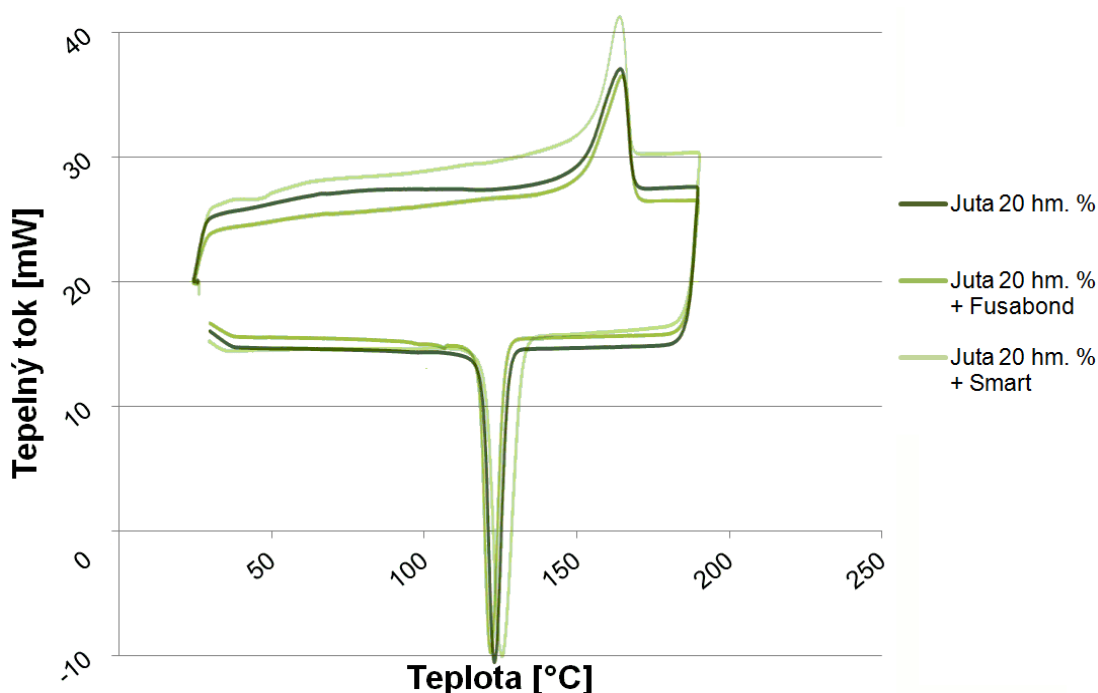
koncentrací vláken celulózy zvyšovala. V analyzovaném rozsahu plnění tvořilo zkrácení exotermického procesu přibližně 2,5 sekund. V porovnání s polypropylénem bylo však zkrácení doby krystalizace až o 100 vteřin. Z toho zvýšení rychlosti a zkrácení doby nukleace a růstu krystalitů zapříčiněné pouze vlivem přítomnosti vláken celulózy mělo velikost přibližně 98 sekund.

Obr. 83 zachycuje porovnání průběhů DSC analýzy třífázových systémů vyztužených 10-ti, 20-ti a 30-ti hm. % vláken celulózy a modifikovaných aditivem Smart. Začátek tání byl posunut až k hranici 154 °C u maximálního analyzovaného plnění, jak je možné vidět v tabulce 10, a celý rozsah posunutí T_{eim} pro vybrané koncentrace byl téměř 1,5 °C. V porovnání s hodnotami získanými pro čistý polypropylén byla teplota začátku tání posunuta výše až o téměř 13 °C a při komparaci s třífázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond byla teplota počátku rozpadu krystalitů posunuta až o více jak 1,5 °C výše. Teploty maxim píků byly v rozsahu 1,2 °C a stejně jako T_{eim} v celém rozsahu analyzovaných koncentrací rostou s přibývajícím obsahem plniva. Teplota T_{pm} třífázových systémů však nedosahovala hodnoty zjištěné pro čistou matici, ale kompozit s obsahem 30 hm. % celulóзовých vláken se tomuto limitu již výrazně blížil. Ve srovnání s kompozity modifikovanými aditivem Fusabond byly hodnoty T_{pm} naopak nižší a to až o 2 °C. Rychlost tání krystalitů s rostoucím obsahem plniva rovněž rostla. Doba přechodu do stavu vysoce viskózní taveniny se pro obsah 10 a 20 hm. % celulózy zkrátila pouze nepatrně. Při dalším přidavku vyztužujícího plniva poklesla doba tání o 2 sekundy. Celková doba strukturního přechodu v porovnání s třífázovými systémy kompatibilizovanými aditivem Fusabond byla zkrácena až o 16 sekund a při srovnání s čistou polypropylénovou maticí činí časový pokles více jak 95 sekund. Nejvyššího stupně krystalinity bylo opět dosaženo u třífázového systému s obsahem 30 hm. % vláken celulózy, i když množství uspořádané fáze nedosáhlo hodnot jako v případě použití celulóзовých vláken a aditiva Fusabond. Celkový nárůst stupně krystalinity s kompatibilizátorem Smart činil necelých 7,5 % mezi 10-ti a 30-ti hm. % celulóзовých vláken. Ve srovnání s polypropylénem byl nárůst uspořádanosti až o 11,5 %. Ve fázi krystalizace byl potom posun teploty T_{eic} mnohem výraznější. Pro analyzované

koncentrace se opět posouvala s rostoucím obsahem plniva k vyšším teplotám a to v rozsahu až téměř 1 °C. V porovnání s čistou maticí byla teplota iniciace krystalizace posunuta až o více jak 1 °C výše. Mnohem výraznější byl nárůst teplot T_{eic} ve srovnání s třífázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond a to až o více jak 7,5 °C. Teploty maxim píku tání se pohybovaly v intervalu 1,5 °C, ale maxima bylo dosaženo při koncentraci 20 hm. %. Při nejvyšším analyzovaném plnění byla naopak naměřena nejnižší teplota T_{pc} . Teplota maxim píků byla výrazně posunuta v porovnání s hodnotou zjištěnou u polypropylénu, a to konkrétně až o 4,5 °C a v porovnání s kompozity modifikovanými aditivem Fusabond byly teploty T_{pc} vyšší až o 6 °C. Rychlost krystalizace neměla jednoznačný trend. Nejvyšší rychlosti bylo dosaženo u kompozitu modifikovaného kompatibilizátory Smart a plněného 30-ti hm. % celulóзовých vláken a nejpomaleji došlo ke strukturnímu uspořádání při koncentraci 20 hm. % vláken celulózy. Snížení doby krystalizace v porovnání s čistou maticí činil až více jak 88 sekund a při porovnání s kompozity kompatibilizovanými aditivem Fusabond došlo k prodloužení doby krystalizace až o více jak 18,5 sekund.



Obr. č. 83: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken celulózy ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace



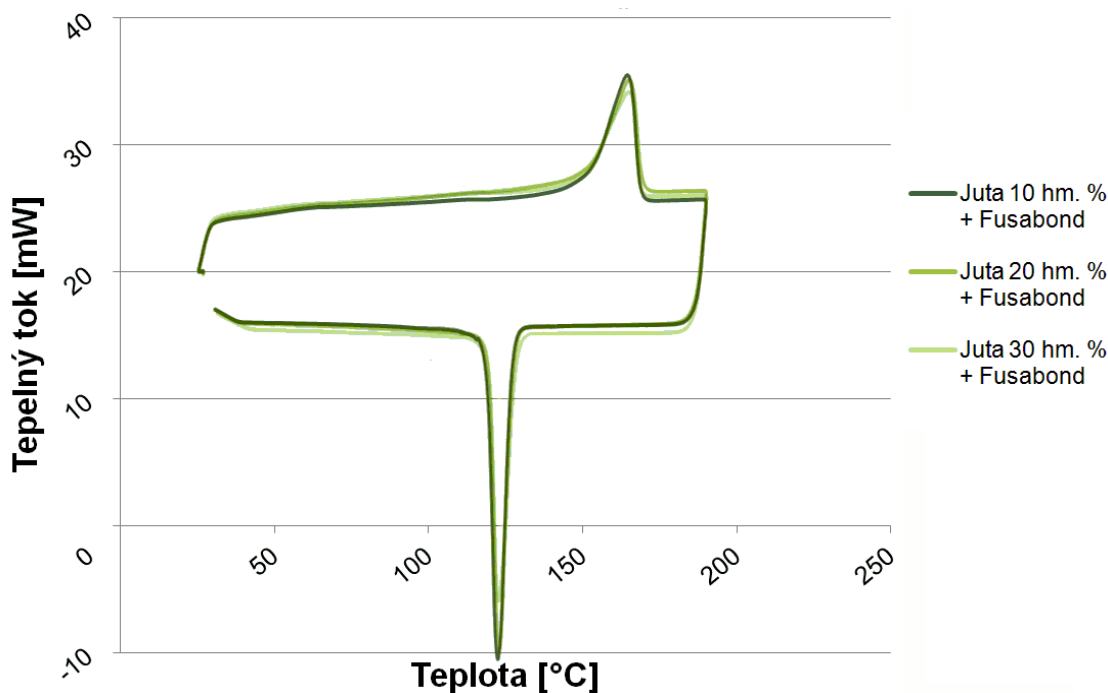
Obr. č. 84: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken juty

Obrázky 84 až 86 zobrazují DSC-křivky získané pro dvou a třífázové kompozitní systémy vyztužené vlákny juty. Na obrázku 84 jsou zachyceny průběhy odrážející vliv jednotlivých kompatibilizačních činidel při koncentraci 20 hm. % jutových vláken. Z tabulky 10 je možné odečíst, že nejnižší teplota začátku procesu tání byla dosažena u dvoufázového systému bez přítomnosti aditiv. Implementací modifikátoru Fusabond byla T_{eim} posunuta o přibližně 0,3 °C výše a s aditivem Smart byla posunuta o další desetinu stupně Celsia výše. Teploty maxim píků tání se pohybovaly v rozmezí necelého 1 °C. Maximální hodnoty bylo dosaženo u třífázového systému modifikovaným aditivem Fusabond a naopak minimální T_{pm} byla naměřena u kompozitu s kompatibilizátorem Smart. Podobné tendence vykazovala i rychlost tání krystalitů. Samotná vlákna juty výrazně snížila dobu rozpadu uspořádané struktury, a to o téměř 83 sekund ve srovnání s polypropylénem. U systému kompatibilizovaném aditivem Smart došlo k ukončení fázového přechodu o 4 sekundy dříve než u dvoufázového systému bez chemické modifikace, ale s použitím aditiva Fusabond došlo naopak ke zpomalení procesu tání a k nárůstu doby o téměř 1,5 sekundy v porovnání s týmž systémem. Přítomnost chemických modifikátorů měla rovněž dopad na entalpii tání a tím

na výsledný stupeň krystalinity. Při srovnání kompozitů obsahujících 20 hm. % vláken juty bylo nejvyššího stupně uspořádanosti dosaženo při aplikaci aditiva Fusabond, a to o více jak 3 % vyšší než u dvousložkového systému bez chemických aditiv, ale s kompatibilizátorem Smart bylo dosaženo stupně krystalinity pouze o 0,6 % nižšího než při aplikaci aditiva Fusabond. Bez aditiv došlo k nárůstu krystalické fáze o 4 % ve srovnání s čistým polypropylénem. Ve fázi krystalinity je vlivem působení aditiva Smart posunuta teplota začátku exotermického děje o více jak 6 °C výše a naopak modifikace aditivem Fusabond snížila T_{eic} o 1 °C níže než u dvoufázového systému bez chemických aditiv. Podobné chování bylo zaznamenáno i u teplot krystalizačních maxim píků kompozitů s 20-ti hm. % vláken juty. Zatímco hodnota T_{pc} pro třífázový systém kompatibilizovaný aditivem Fusabond byla o více jak 1 °C nižší než u dvoufázového kompozitu bez chemických aditiv, tak s implementací aditiva Smart se teplota maxima píku krystalizace posunula o 3,5 °C výše. Rychlost uspořádání krystalické struktury byla působením chemických aditiv u kompozitů vyztužených vlákny juty snížena. Doba krystalizace stoupla v případě aditiva Fusabond o téměř 1 sekundu a při aplikaci kompatibilizátoru Smart doba vzrostla o více jak 21 sekund.

Obrázek 85 zachycuje porovnání výsledků DSC analýzy třífázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond a vyztužených různými koncentracemi vláken juty a to konkrétně 10-ti, 20-ti a 30-ti hm. %. Z tabulky 10 vyplývá, že teplota začátku procesu tání je pro všechny analyzované koncentrace ve velmi úzkém intervalu 0,7 °C. S rostoucí koncentrací však T_{eim} neroste v celém studovaném rozsahu plnění. Maxima bylo dosaženo při koncentraci 20 hm. % vláken juty a při dalším zvyšování obsahu plniva teplota začátku tání opět klesla o 0,5 °C. Při porovnání s hodnotami dosaženými čistou maticí bylo iniciace tání dosaženo při teplotách až o více jak 11,5 °C vyšších. Přítomnost vláken juty potom zajistila zvýšení T_{eim} až o 9,5 °C. Teploty maxim píků tání se již opět zvýšily s rostoucím obsahem plniva a to v celém rozsahu analyzovaných koncentrací. Teplotní interval je necelých 0,8 °C a pokrývá i hodnoty, kterých bylo dosaženo při analýze polypropylénu a dvoufázového systému modifikovaného aditivem Fusabond. Rychlost endotermické reakce také opět rostla s rostoucí koncentrací plniva.

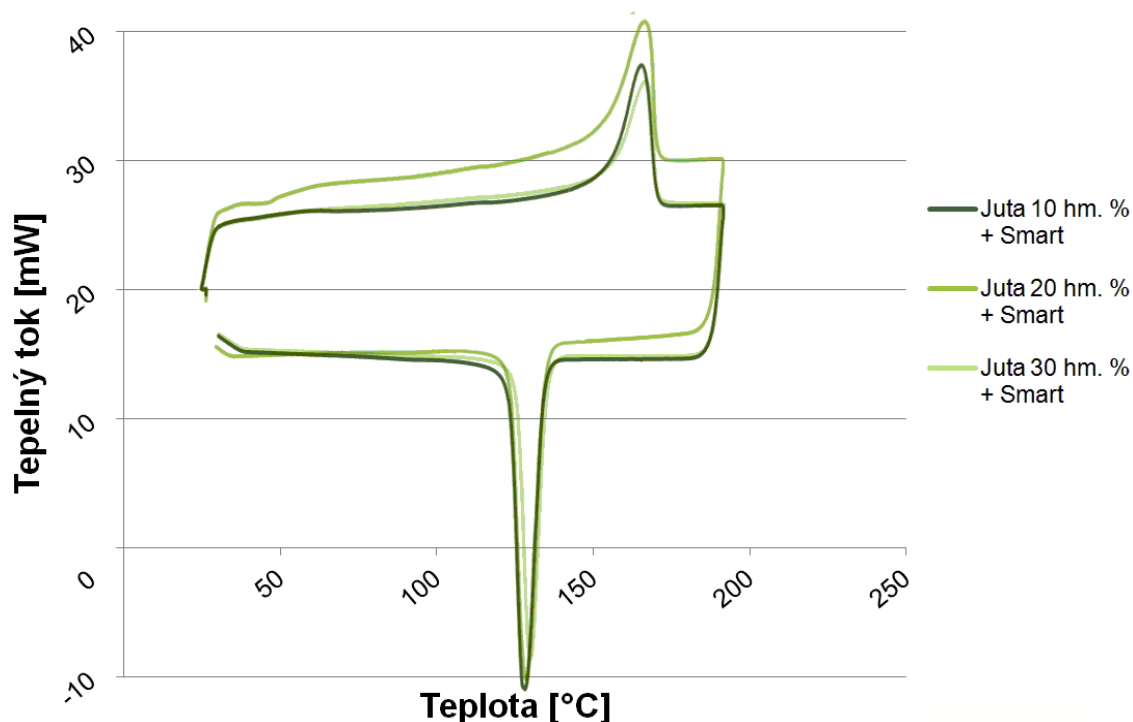
Doba tání krystalitů mezi nejnižší a nejvyšší testovanou koncentrací byla zkrácena o téměř 2 sekundy. V porovnání s čistou matricí byla doba přechodu do stavu vysoce viskózní taveniny zkrácena až o téměř 83 sekund a v případě dvousložkového systému PP / Fusabond mělo výsledné zkrácení velikost až 81,5 sekundy. Nárůst byl zaznamenán i při hodnocení stupně uspořádanosti třífázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond. Zvýšení stupně krystalinity mezi koncentracemi 10 a 20 hm. % je minimální a tvoří pouze 0,2 %. Maximální uspořádanosti mezi porovnávanými vzorky bylo dosaženo při koncentraci 30 hm. % vláken juty a příbytek činil více jak 3 % v porovnání s 10-ti hm. %. Vlivem přítomnosti vláken vzrostl stupeň krystalinity až o 10 % v porovnání s polypropylénem a až o 7,5 % při porovnání s dvoufázovým systémem bez vyztužujících plniv. Ve fázi krystalizace byla zvyšující se koncentrací posouvána k vyšším hodnotám teplota začátku krystalizace a to v intervalu téměř 1 °C. Zjištěné T_{eic} jsou však nižší než u čisté matrice, a to až o téměř 7 °C, a při porovnání s dvoufázovým systémem PP / Fusabond jsou hodnoty až o 7,5 °C nižší. Teploty maxim píků se měnily jen minimálně a nejvyšší hodnoty bylo dosaženo při koncentraci 20 hm. % vláken juty a při dalším navýšení obsahu



Obr. č. 85: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken juty ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

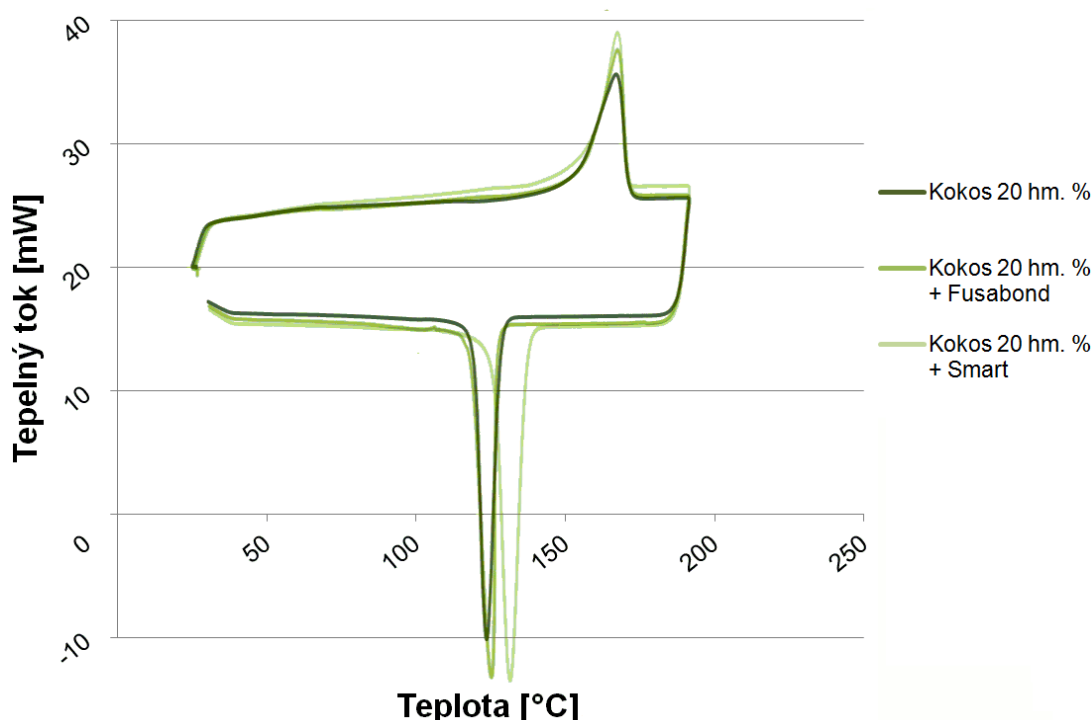
plniva Tpc opět mírně klesla. Teplota maxima píků krystalizace poklesla na rozdíl od polypropylénu až o téměř 2 °C a v případě dvoufázového systému bez vyztužujícího plniva je rozdíl ještě o téměř 1,5 °C větší. Rychlost růstu krystalitů neměla jednoznačné tendence s růstem obsahu plniva. Nárůst koncentrace z 10-ti na 20 hm. % rychlost krystalizace zvýšilo a doba procesu se zkrátila o téměř 2,5 sekundy. Dalším zvýšením obsahu plniva na 30 hm. % došlo ale naopak ke zpomalení exotermické reakce o přibližně 1,5 sekund ve srovnání s minimální analyzovanou koncentrací. V porovnání s čistou matricí je však rychlost fázového přechodu přibližně třikrát vyšší. Uspořádání struktury bylo zkráceno až o téměř 99 sekund.

Na obrázku 86 je znázorněno porovnání DSC-křivek třífázových systémů obsahujících 10, 20 a 30 hm. % vláken juty a modifikovaných na mezifázové rozhraní kompatibilizátorem Smart. Z tabulky 10 je opět patrné, že teplota začátku procesu tání byla se zvyšující se koncentrací plniva posouvána k vyšším teplotám, i když rozdíly jsou takřka zanedbatelné a celkový posun ležel v intervalu pouhých 0,2 °C. V porovnání s výsledky dosaženými čistou matricí byla teplota T_{eim} posunuta až o 2 °C výše a při komparaci s kompozity modifikovanými aditivem Fusabond byla teplota



Obr. č. 86: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken juty ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace

začátku tání krystalitů posunuta o více jak 1 °C výše. Teplota maxima píků byla rovněž vlivem zvyšující se koncentrace plniva posunuta k vyšším teplotám. Rozsah posunutí dosáhl velikosti 0,4 °C, ale ani u nejvyšší analyzované koncentrace nebylo dosaženo teploty T_{pm} , která byla zjištěna u čistého polypropylénu a při srovnání s třífázovým systémem kompatibilizovaným činidlem Fusabond byl rozdíl ještě výraznější. Konkrétně dosáhl pokles teploty maxima píku tání až téměř 2 °C. Entalpie tání rovněž prokázala rostoucí tendenci při zvyšování obsahu vyztužujících vláken juty. Při zvýšení koncentrace z 10-ti na 20 hm. % byl nárůst krystalické fáze pouze o málo větší než 2 %. Dalším zvýšením obsahu vyztužující složky na 30 hm. % bylo dosaženo nárůstu uspořádané fáze o dalších 4,5 %. Uspořádání struktury vlivem přítomnosti různých koncentrací vláken juty tedy vzrostlo celkově až o 6 %. V porovnání s čistou maticí bylo dosaženo nárůstu stupně krystalinity až o více jak 10 %. Rychlost fázového přechodu, při kterém dochází k rozpadu krystalitů, byla opět s rostoucím obsahem vyztužujícího plniva vyšší. Interval tání byl zkrácen až o 2,5 sekundy v rozsahu analyzovaných koncentrací. Zkrácení doby tání ve srovnání s čistou maticí dosáhlo až téměř 88,5 sekund. Během následného chlazení bylo možné rovněž pozorovat posun teploty začátku krystalizace k vyšším teplotám s rostoucím obsahem implementovaného plniva. Teploty T_{eic} ležely v intervalu o rozsahu 0,5 °C, a jsou až o 1 °C výše než hodnota iniciace krystalizace polypropylénu. V porovnání s úrovní dosažené třífázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond byly však teploty T_{eic} až o téměř 8 °C vyšší. Teploty maxim krystalizačních píků byly také posunuty k vyšším teplotám vlivem rostoucí koncentrace vláken juty. Mezi minimální a maximální analyzovanou koncentrací plniv byl zjištěn rozdíl 2,5 °C, přičemž obdobně jako u teploty zahájení krystalizace byly teploty maxim píků až o 5 °C vyšší než u čisté matrice a až o necelých 7 °C vyšší než u kompozitů modifikovaných aditivem Fusabond. Rychlost krystalizačního fázového přechodu nevykazovala jednoznačný vývoj. Při zvýšení koncentrace z 10-ti na 20 hm. % vláken juty se doba krystalizace prodloužila o 0,2 sekundy. Při následném zvýšení koncentrace plniva na 30 hm. % však došlo ke zvýšení rychlosti krystalizace a interval procesu byl zkrácen o 3,5 sekundy. Celková časová úspora ve srovnání s čistou maticí činila až více jak 81,5 sekund, ale

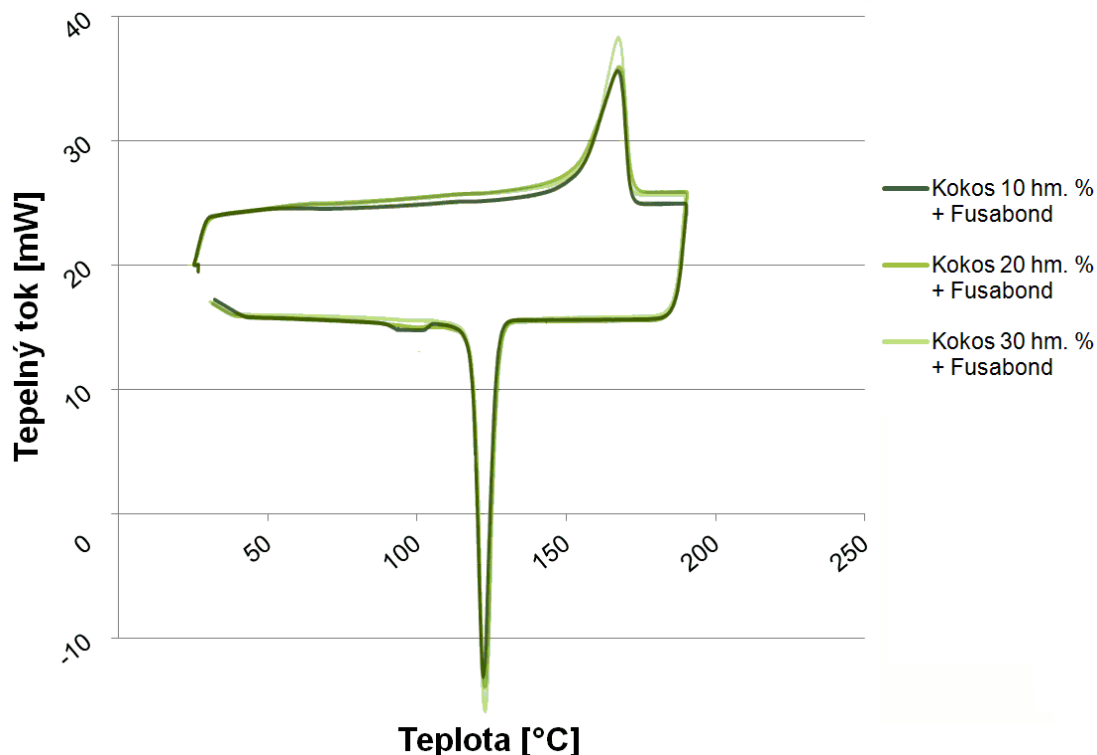


Obr. č. 87: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken kokosu

při srovnání s třífázovými systémy kompatibilizovanými činidlem Fusabond došlo naopak k prodloužení procesu až o téměř 21 sekund.

Dalšími kompozity hodnocenými DSC-analýzou byly vícefázové systémy vyztužené vlákny kokosu zachycené na obrázcích 87 až 89. První porovnávaná sada DSC-křivek opět podchycovala vliv zvolených kompatibilizačních činidel na kinetiku procesu tání a krystalizace kompozitních systémů vyztužených 20-ti hm. %, viz obr. 87. Z tabulky 10 vyplývá, že teplota začátku tání krystalitů se na rozdíl od dvoufázového systému bez chemických aditiv zvýšila o 0,8 °C, přičemž pro obě aditiva byla zjištěna totožná T_{eim} . Koncentrace 20 hm. % vláken kokosu zapříčinila posun teploty tání krystalitů o 11,5 °C výše v porovnání s polypropylénem a další zvýšení o téměř 1 °C bylo zajištěno přítomností obou chemických modifikátorů. Opačný vliv měla chemická aditiva na teploty maxim píků. Kompatibilizátor Fusabond snížil teplotu T_{pm} o více jak 0,5 °C a účinek aditiva Smart byl ještě silnější a snížil teplotu maxima píku tání ještě o další téměř 2 °C. Maximum píku tání dvoufázového systému obsahujícího 20 hm. % vláken kokosu bylo posunuto o 1 °C výše v porovnání s čistou matricí. Implementace chemických kompatibilizátorů se projevila i na dosažené

úrovni uspořádanosti makromolekulární struktury. Kokosová vlákna v koncentraci 20 hm. % zajistila zvýšení stupně krystalinity ve srovnání s polypropylénem o téměř 6 %. Další navýšení krystalické fáze bylo podpořeno přítomností aditiva Smart, a to o dalších téměř 5,5 %. Maximálního stupně krystalinity v tomto vyhodnocovaném setu bylo dosaženo u třífázového kompozitního materiálu modifikovaného aditivem Fusabond, jehož uspořádání bylo navýšeno o 6 % ve srovnání s dvoufázovým systémem bez chemických aditiv. Kompatibilizátory měly rovněž příznivý dopad na zvýšení rychlosti procesu tání krystalitů. Implementací aditiva Fusabond do systému PP / 20 hm. % kokosu došlo ke zkrácení endotermického procesu o více jak 3 sekundy a s použitím kompatibilizátoru Smart byla doba fázového přechodu zkrácena ještě o dalších více jak 11 sekund. Největšího zkrácení časového intervalu, ve kterém došlo k přechodu polymeru do stavu vysoce viskózní taveniny, bylo dosaženo pouze začleněním vyztužujících vláken, a to o více jak 77 sekund ve srovnání s čistým PP. Během chlazení byl zaznamenán vliv chemických aditiv na teplotu iniciace procesu krystalizace. Přítomnost 20-ti hm. % kokosových vláken v PP matrici zapříčinila snížení T_{eic} o více jak 6 °C oproti základní matrici a další vliv chemických aditiv není zcela jednoznačný. Zatímco začleněním aditiva Fusabond došlo k dalšímu snížení teploty začátku krystalizačního procesu, a to o téměř 1,5 °C, tak aplikací kompatibilizátoru Smart došlo naopak ke zvýšení T_{eic} a to konkrétně o téměř 9 °C, ve srovnání s dvoufázovým kompozitem bez chemických modifikací, čímž se třífázový systém dostal teplotou začátku krystalizace až nad hodnotu získanou pro polypropylén, přesněji o více jak 2,5 °C. Teploty maxim píků krystalizačního děje vykazují podobné tendence. U dvoufázového systému došlo vlivem přítomnosti vláken kokosu o pokles teploty T_{pc} o 5 °C v porovnání s čistou matricí. V tomto případě měla ale obě kompatibilizační činidla progresivní účinky, když implementací aditiva Fusabond byla teplota maxima krystalizačního píku posunuta 1,5 °C výše a s použitím aditiva Smart byla teplota T_{pc} posunuta dokonce o necelých 12 °C výše tedy opět až nad hodnotu, která byla zjištěna u polypropylénu a to o více jak 6,5 °C. Rychlost uspořádání makromolekul se vlivem přítomnosti chemických aditiv rovněž výrazně měnila. Aplikace 20-ti hm. % vláken kokosu zapříčinila snížení doby



Obr. č. 88: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken kokosu ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

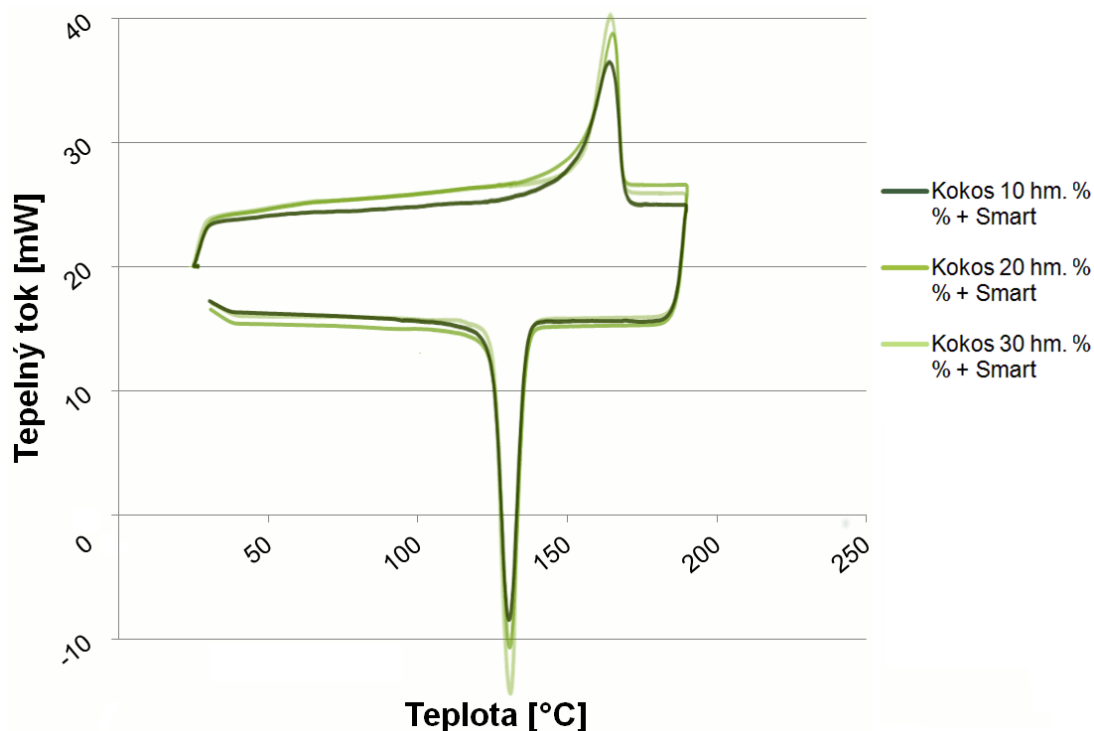
fázového přechodu o 97 sekund v porovnání s čistou matricí. Aplikací kompatibilizátoru Fusabond došlo k dalšímu snížení doby krystalizace o více jak 4 sekundy. Naopak implementací aditiva Smart došlo k prodloužení procesu strukturního uspořádání o 12,5 sekundy v porovnání s dvoufázovým systémem bez chemických modifikátorů.

Na obrázku 88 je zachyceno porovnání třífázových systémů s různými koncentracemi kokosových vláken a to konkrétně 10, 20 a 30 hm. %. Mezifázové rozhraní bylo modifikované kompatibilizátorem Fusabond a vlivy různého obsahu vyztužujícího plniva v kombinaci s kompatibilizátorem Fusabond jsou opět číselně vyjádřeny v tabulce 10. Během ohřevu byla vlivem rostoucí koncentrace plniva opět posouvána teplota začátku procesu tání krystalitů a to celkově až o více jak 2 °C. Maximální T_{eim} byla evidována u nejvyšší analyzované koncentrace a v porovnání s čistou matricí byl nárůst až o téměř 14 °C, přičemž při porovnání s dvoufázovým systémem PP / Fusabond je nárůst teploty iniciace procesu tání krystalitů už jen o přibližně 11,5 °C. Stejně chování vykazovaly i teploty maxima píků tání. Se

zvyšujícím se obsahem kokosových vláken rostla i teplota T_{pm} a to v intervalu přibližně 1,5 °C. V tomto intervalu se nacházely i teploty maxima píků zjištěné pro čistou matici i dvoufázový systém bez přítomnosti vyztužujícího plniva a k nárůstu T_{pm} nad hodnotu základní matrice docházelo až od koncentrace 20 hm. % kokosových vláken a větší. Entalpie tání měla také nerovnoměrnou progresi. Zatímco při nárůstu koncentrace z 10-ti na 20 hm. % se stupeň krystalinity zvýšil jen mírně, a to o 2 %, tak při dalším nárůstu koncentrace na maximální analyzovanou hodnotu tvořil příbytek uspořádané fáze dalších 14 %. Při porovnání s polypropylénem vzrostl stupeň krystalinity až téměř o 26 % a při porovnání s dvoufázovým systémem byl potom nárůst uspořádané fáze o více jak 13 %. Rychlost tání krystalitů se s rostoucí koncentrací kokosových vláken zvýšila. Doba přechodu z tuhé fáze do fáze vysoce viskózní taveniny byla při maximální studované koncentraci zkrácena až o 12 sekund. V porovnání s polypropylénem byl interval procesu tání zkrácen až o 90 sekund a o téměř 89 sekund při srovnání s dvoufázovým systémem bez vyztužujícího plniva. Během chlazení vzorku byl opět znatelný vliv koncentrace plniva na teplotu iniciace procesu krystalizace. S rostoucím obsahem plniva byla teplota T_{eic} posouvána k vyšším hodnotám, a to v úzkém rozsahu přibližně 0,5 °C. Třífázový systém s aditivem Fusabond však nedosahovala tak vysoké teploty začátku procesu strukturního uspořádání jako čistá matrice a byl až o 8 °C nižší. V porovnání s dvoufázovým systémem bez přítomnosti kokosových vláken byl pokles T_{eic} ještě větší a činil až téměř 9 °C. Teploty maxim píků procesu krystalizace se také zvýšily s rostoucí koncentrací plniva. Rozsah posunu T_{pc} měl velikost necelých 1,5 °C. I přes pozvolný nárůst maxim píků krystalizace nedosáhly výsledné hodnoty úrovně čistého polypropylénu ani dvoufázového systému PP / Fusabond, naměřená T_{pc} byly až o 3 °C respektive téměř 4 °C nižší. Zvyšující se koncentrace plniva měla na rychlost procesu krystalizace různorodý dopad. Při zvýšení koncentrace plniva z 10-ti na 20 hm. % došlo k rozšíření krystalizačního intervalu o více jak 1,5 sekundy. Dalším zvýšením obsahu plniva na 30 hm. % byla naopak doba uspořádání makromolekul zkrácena o více jak dvě sekundy v porovnání s minimální analyzovanou koncentrací. Celkové zkrácení doby krystalizace při srovnání s čistou maticí

dosáhlo až téměř 105-ti sekund a při porovnání s dvoufázovým systémem činilo zkrácení doby krystalizační fázové přeměny téměř o 103,5 sekund.

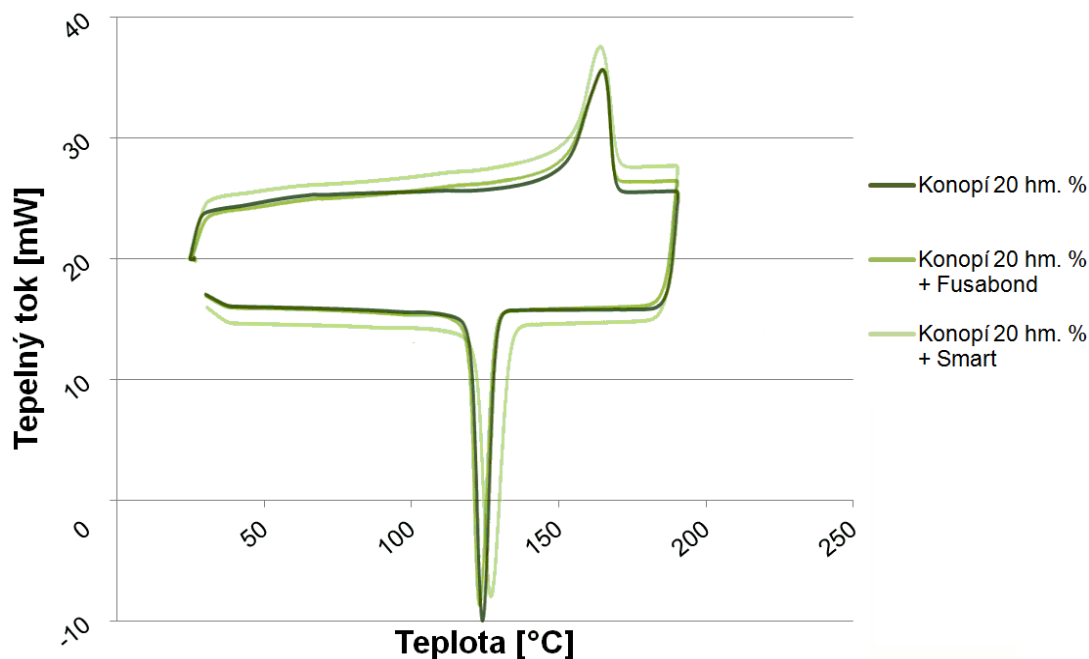
Obrázek 89 zachycuje porovnání DSC-křivek třífázových systémů modifikovaných chemickým kompatibilizátorem Smart a vyztužených 10-ti, 20-ti a 30-ti hm. % kokosovými vlákny. Přesné hodnoty jsou vyčísleny v tabulce 10, z níž je patrné, že rostoucí koncentrace kokosových vláken i u tohoto systému opět jednoznačně posunulo teplotu začátku procesu tání k vyšším teplotám, a to konkrétně v rozmezí nepatrně větším, než je 0,5 °C. Celý interval je vysoce nad základní teplotou T_{eim} zjištěnou pro polypropylén a to až o 12,5 °C. Ve srovnání s třífázovými systémy modifikovanými aditivem Fusabond byl interval teplot začátku rozpadu krystalitů užší a naměřené maximum bylo o téměř 1,5 °C nižší. Teploty maxim píků tání rovněž rostly se zvyšující se koncentrací kokosových vláken, a to v rozmezí 0,5 °C. Teploty T_{pm} nedosáhly hodnoty vytýčené čistou maticí a byly až o 2 °C nižší. Interval zahrnující teploty maxim píků systémů modifikovaných aditivem Smart byl opět výrazně užší a maximální hodnota i zde byla o více jak 2 °C nižší než u aplikací kompatibilizátoru Fusabond. I stupeň krystalinity



Obr. č. 89: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken kokosu ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace

dosažený kompozitem kombinujícím vlákna kokosu a aditivum Smart má mírně nižší úroveň než při aplikaci kompatibilizátoru Fusabond. S modifikátorem Smart došlo k postupnému zvyšování uspořádanosti struktury a při koncentraci 30 hm. % kokosových vláken bylo dosaženo maxima s nárůstem téměř 21 % v porovnání s minimální koncentrací plniva. Při srovnání s čistou maticí činil nárůst krystalické fáze až 25 %. Rychlost rozpadu uspořádané fáze byla naopak vyšší než u kompozitů modifikovaných aditivem Fusabond, a to téměř o 3 sekundy u maximální koncentrace. V rámci třífázových kompozitů modifikovaných kompatibilizátorem Smart bylo dosaženo zkrácení doby tání o více jak 9 sekund. V porovnání s polypropylénem pak toto zkrácení činilo až téměř 93 sekund. Během následného chlazení bylo opět možné pozorovat postupné zvyšování teploty zahájení uspořádání makromolekul. Všechny hodnoty byly v intervalu o velikosti 0,3 °C a v porovnání s čistou maticí činil nárůst T_{eic} až téměř o 3 °C, což je opačný efekt, než byl pozorovaný u kompatibilizátoru Fusabond, který zapříčinil naopak pokles hodnoty iniciace procesu strukturního uspořádání při srovnání s čistou maticí. Hodnoty maxim píků krystalizace se pohybovaly ve velmi úzkém rozmezí teplot a dají se proto považovat téměř za konstantní. V porovnání s polypropylénem jsou však hodnoty T_{pc} posunuty až o téměř 6 °C výše a podobně jako u T_{eic} je zde možné zaznamenat protichůdný dopad než při aplikaci modifikátoru Fusabond. Rychlost exotermické reakce opět zjevně vzrostla s nárůstem obsahu vyztužujícího plniva a doba krystalizačního procesu se tak vlivem přibývajících obsahu kokosových vláken rovněž zkrátila, i když pouze v minimálním rozsahu. Celkové zkrácení doby krystalizace vzhledem k hodnotám dosaženým polypropylénem činilo téměř 85 sekund. V porovnání s třífázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond byl však interval, ve kterém došlo k uspořádání makromolekul kompozitů s kompatibilizátorem Smart, delší až o více jak 20 sekund.

Na obrázcích 90 až 82 je zachycena sada dvou a třífázových kompozitů vyztužených různou koncentrací konopných vláken. Nejdříve byl porovnáván vliv přítomnosti chemických kompatibilizátorů Smart a Fusabond u kompozitů obsahujících 20 hm. % vláken konopí, viz obr. 90. Z tabulky 10 vyplývá, že oba modifikátory zvýšily teplotu začátku procesu tání. V případě

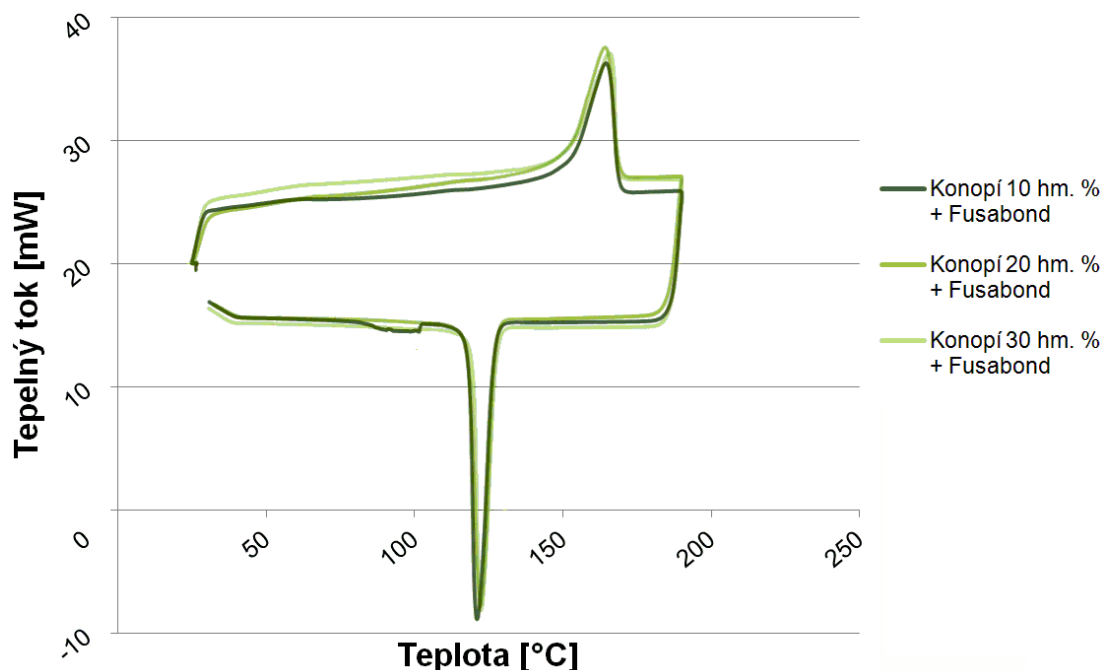


Obr. č. 90: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken konopí

třífázového systému modifikovaného aditivem Fusabond došlo pouze k minimálnímu zvýšení teploty T_{eim} . Při aplikaci aditiva Smart došlo o další navýšení teploty zahájení rozpadu krystalitů, a to o více jak $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. V porovnání se základní matricí došlo k nárůstu teploty začátku procesu tání až o $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ u sledovaných variací kompozitu s 20-ti hm. % vláken konopí a z toho bylo posunu o $11,3\text{ }^{\circ}\text{C}$ zajištěno pouze přítomností vláken. Změny teplot maxim píků tání nevykazovaly stejný trend. Zatímco u třífázových systémů obsahujících modifikátor Fusabond lze pozorovat nárůst T_{pm} o téměř $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, tak při použití aditiva Smart bylo maximum píku posunuto naopak k nižší teplotě, a to o více jak $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Zjištěná teplota maxima píku procesu tání u dvoukomponentního systému s 20-ti hm. % vláken konopí a bez chemických aditiv byla o téměř $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší, než ukázaly výsledky čisté matrice. Stupeň krystalinity měl mírně rostoucí tendenci vlivem působení chemických aditiv. Třífázový kompozit modifikovaný aditivem Fusabond obsahoval o $0,2\text{ }%$ více uspořádané fáze než systém bez chemického kompatibilizátoru a s aplikací aditiva Smart vzrostla uspořádanost systému o $1\text{ }%$. Při porovnání s polypropylénem zvýšila přítomnost 20-ti hm. % konopných vláken stupeň krystalinity o více jak $7,5\text{ }%$. Nejvyššího zvýšení

rychlosti procesu tání bylo rovněž dosaženo pouze přidáním vyztužujících vláken a interval rozpadu krystalitů se tak zkrátil o více jak 82,5 sekund při plnění 20 hm. % ve srovnání s čistou matricí. Implementací aditiva Fusabond byl interval rozpadu uspořádané struktury ovlivněn pouze zanedbatelnou měrou, ale při aplikaci aditiva Smart došlo k jeho dalšímu zkrácení, a to téměř o 5,5 vteřin. I během fáze chlazení byl zjevný dopad přítomnosti chemických aditiv na teplotu iniciace proces krystalizace. U třífázových kompozitních systémů modifikovaných aditivem Fusabond byl zaznamenán pokles T_{eic} oproti kompozitu tvořeném pouze matricí a vyztužujícími konopnými vlákny, a to přibližně o 0,5 °C. Aplikací kompatibilizátoru Smart naopak došlo k posunu počátku procesu strukturního uspořádání o více jak 4,5 °C k vyšším teplotám. Implementací pouze 20-ti hm. % vláken konopí do polymerní matrice došlo k poklesu teploty nukleace a růstu krystalitů na rozdíl od polypropylénu o více jak 5 °C. Podobné chování vykazovala i teplota maxima krystalizačních píků s tím rozdílem, že při porovnání s čistou matricí byl u dvoukomponentního systému bez chemické modifikace zaznamenán jen zanedbatelný růst teploty T_{pc} . Přítomnost aditiva Fusabond byla opět provázena snížením teploty maxima píku krystalizačního procesu, a to o necelých 1,5 °C, a implementace modifikátoru Smart naopak podpořila nárůst teploty maxima exotermického procesu o více jak 3,5 °C. Oba chemické modifikátory rovněž výrazně ovlivnily rychlost seskupování makromolekul do vyšších strukturních útvarů. Dvoufázový systém bez modifikace chemickým aditivem dosáhl nejkratší doby krystalizace a ve srovnání s polypropylénem došlo ke zkrácení o více jak 99,5 sekund. Přítomnost kompatibilizátorů měla za následek prodloužení doby, během níž vzniká uspořádaná struktura a to o 4 sekundy při použití aditiva Fusabond, a o dalších téměř 9 sekund při aplikaci modifikátoru Smart.

Obrázek 91 zobrazuje vliv koncentrací 10-ti, 20-ti a 30-ti hm. % vláken konopí v kompozitním systému modifikovaném aditivem Fusabond. Přesné výsledky jsou opět zpřehledněny v tabulce 10. Při hodnocení vlivu různých koncentrací konopných vláken na proces tání byl opět zjevný dopad na teplotu počátku endotermické reakce. S rostoucím obsahem vláken teplota T_{eim} stoupala, i když rozdíly byly opět minimální. Interval teplot, v němž se hodnoty definující počátek tání pohybovaly, měl šíři pouze 0,1 °C ve

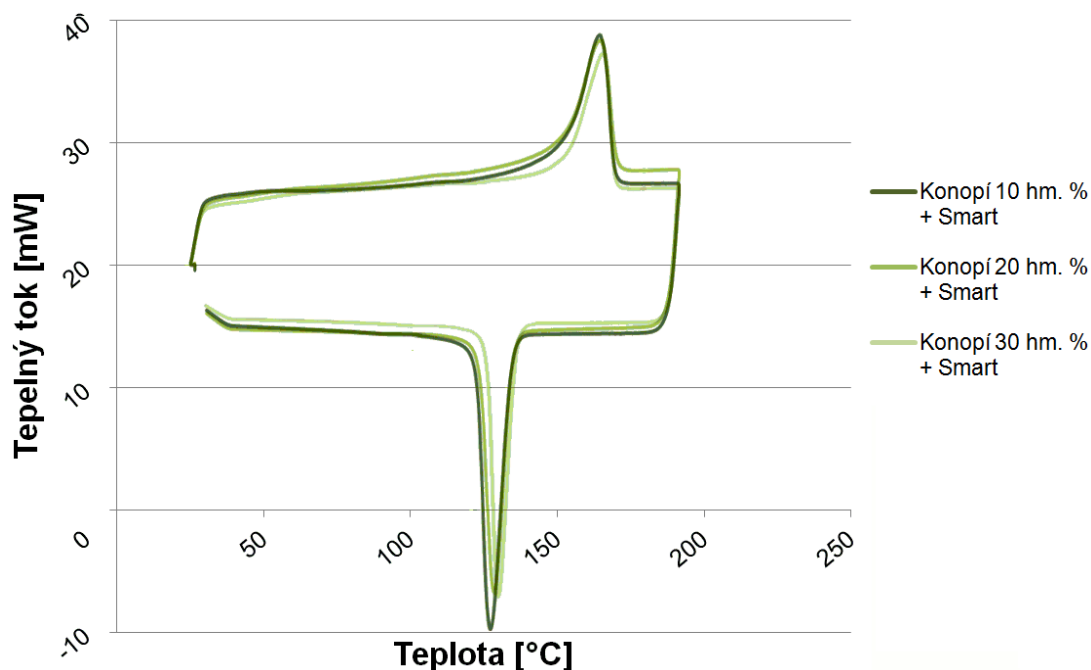


Obrázek. č. 91: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken konopí ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

sledovaném rozsahu plnění. V porovnání s čistou maticí bylo však zvýšení teplot T_{eim} až téměř o $11,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž nárůst o více jak $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl dán pouze samotným vlivem vláken. Teploty maxim píků tání se nacházely již v širším rozmezí teplot o velikosti více jak $1\text{ }^{\circ}\text{C}$, přičemž opět s rostoucí koncentrací plniva se teplota T_{pm} zvyšovala. Od koncentrace 20 hm. % se teploty maxim píků pohybovaly nad hodnotou naměřenou u čistého polypropylénu i nad hodnotou získanou pro dvoufázový systém PP / Fusabond. Stupeň krystalinity rovněž vykázal značnou progresi vlivem rostoucí koncentrace vyztužujících vláken konopí. Při zvýšení obsahu plniva z 10-ti na 20 hm. % došlo k nárůstu zastoupení uspořádané fáze o přibližně 1 %. Následné zvýšení obsahu plniva na maximální analyzovanou koncentraci potom vedlo k nárůstu stupně krystalinity o dalších více jak 3,5 %. Celkový nárůst uspořádanosti systémů činil téměř 11,5 % v porovnání s polypropylénem a při srovnání s dvoufázovým kompozitem bez vyztužujících plniv tvořil nárůst stupně krystalinity u třífázových systémů téměř až 9 %. Rychlost procesu tání se při plnění 10 a 20 hm. % vláken konopí takřka neměnila. K mírnému snížení doby rozpadu krystalitů došlo až u maximální zkoušené koncentrace vyztužujícího plniva, a to přesně o 1,5 sekundy. Na rozdíl od čisté matrice

byla časová úspora více jak 84 sekund z čehož vlivem přítomnosti vláken došlo ke zkrácení intervalu tání o téměř 83 sekund. Při následném chlazení byl prvním hodnoceným parametrem opět T_{eic} . Teplota iniciace krystalizačního procesu se s rostoucí koncentrací vláken konopí posouvala k vyšším teplotám, a to v rozmezí přibližně 0,6 °C, přičemž teploty začátku exotermní reakce byly pro koncentrace 20 a 30 hm. % vyztužujícího plniva takřka neměnné. Ve srovnání s polypropylénem poklesla teplota začátku tvorby krystalické struktury až o více jak 6 °C a při porovnání s dvoufázovým systémem PP / Fusabond byl pokles ještě větší a tvořil až více jak 7 °C. Hodnoty maxim krystalizačních píků se opět pohybovaly k vyšším teplotám s rostoucí koncentrací konopných vláken, a to v intervalu přibližně 1,5 °C. Při srovnání s čistou matricí byl opět u T_{pc} zaznamenán pokles, a to až téměř 2,5 °C. Vlivem vláken byl však pokles maxim píků procesu krystalizace ještě větší, a to až 4 °C v porovnání s dvoufázovým systémem bez vyztužujících vláken. Rychlost exotermického procesu se také zvýšila s růstem koncentrace vláken konopí. Interval strukturního uspořádání makromolekul se zkrátil až o více jak 5,5 sekundy při maximálním analyzovaném plnění. Výsledné zkrácení doby krystalizace dosáhlo až téměř 100 sekund v porovnání s polypropylénem. Přítomnost vláken z toho zajistila zkrácení krystalizačního procesu o 97,5 sekund.

Na obrázku 92 jsou znázorněny DSC-křivky třífázových kompozitů vyztužené různými koncentracemi konopných vláken, jmenovitě 10, 20 a 30 hm. %. Mezifázové rozhraní bylo modifikováno chemickým kompatibilizátorem Smart. V tabulce 10 jsou opět velmi dobře patrné dopady různého obsahu vláken v kombinaci s chemickým aditivem na porovnávané parametry. S rostoucí koncentrací vláken opět rostla teplota začátku procesu tání. Interval teplot T_{eim} měl rozsah téměř 2,5 °C. V porovnání s čistou matricí šlo o nárůst až o více jak 13 °C. Od koncentrace 20-ti hm. % konopných vláken byly teploty počátku rozpadu krystalitů vyšší než hodnoty dosažené třífázovými kompozity modifikovanými aditivem Fusabond. Teploty maxim píků procesu tání byly rovněž posouvány k vyšším teplotám v důsledku nárůstu obsahu vyztužujícího plniva, a to v rozsahu necelého 1 °C. Hodnoty T_{pm} třífázových kompozitů však nedosáhly úrovně, která byla zjištěna u čisté matrice, přičemž posun k nižším teplotám měl velikost až více jak 1,5 °C a při

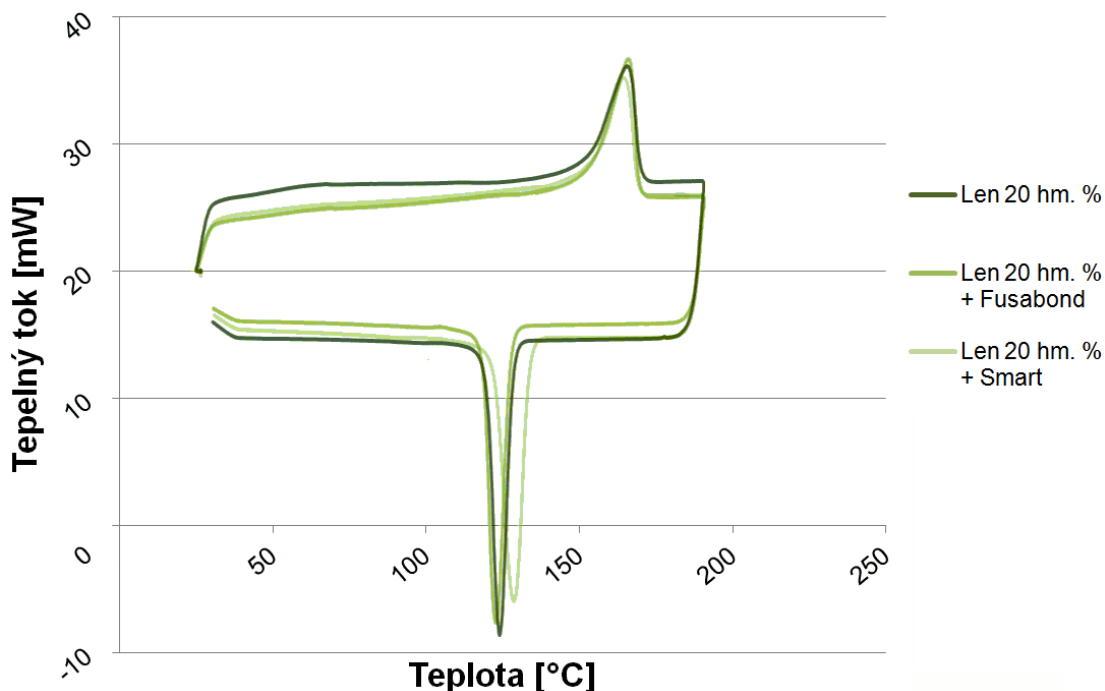


Obr. č. 92: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken konopí ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace

srovnání s třífázovými systémy modifikovanými aditivem Fusabond byl rozdíl hodnot T_{pm} ještě výraznější a pokles teplot maxim píků tání měl velikost až téměř $2,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Znatelný progres byl zaznamenán i u stupně krystalinity analyzovaných vzorků. Nárůst krystalické fáze byl rovnoměrný rostoucí koncentraci konopných vláken a při maximální studované koncentraci měl nárůst stupně krystalinity hodnotu více jak $2,5\%$ ve srovnání s minimální koncentrací plniva. Zjištěné hodnoty byly mírně nižší než u třífázových kompozitů modifikovaných kompatibilizátorem Fusabond. V porovnání s polypropylénem však došlo k celkovému nárůstu strukturní uspořádanosti až o více jak 10% . Rychlost procesu tání se výrazně zvýšila implementací vyššího obsahu vyztužujících plniv. Doba rozpadu krystalických útvarů v analyzovaném rozsahu byla snížena až o více jak 13 sekund. V porovnání s čistou matricí však došlo ke zkrácení endotermického procesu až o téměř 97 sekund. Fázový přechod byl uskutečněn rychleji než za přítomnosti aditiva Fusabond, a to o více jak 14 sekund. Při následném chlazení vzorku byla vlivem zvyšujícího se obsahu konopných vláken posunuta teplota iniciace krystalizace k vyšším hodnotám. Rozdíl mezi T_{eic} u 10-ti a 20-ti hm. % plněnými kompozity byl zanedbatelný, ale dalším zvýšením koncentrace

konopných vláken na 30 hm. % došlo k nárůstu teploty počátku makromolekulárního uspořádání o 1 °C. Hodnota T_{eic} při maximální studované koncentraci vláken konopí byla o 0,5 °C vyšší než teplota počátku exotermické reakce u čisté matrice a až o více jak 6,5 °C vyšší než hodnoty zjištěné u třífázových kompozitů modifikovaných aditivem Fusabond. Teploty maxim krystalizačních píků zaznamenaly rovněž nárůst s přibývajícím koncentrací konopných vláken, a to v poměrně širokém intervalu více jak 3 °C. Také teploty T_{pc} dosáhly vyšší úrovně než hodnoty naměřené pro čistou matrici, a to až o více jak 5 °C. V porovnání s kompozity modifikovanými kompatibilizátorem Fusabond byl nárůst maxim píků procesu krystalizace až o téměř 7,5 °C. Rychlost nukleace a růstu krystalitů byla rovněž zvýšena růstem koncentrace vyztužujících vláken. V analyzovaném intervalu plnění bylo dosaženo zkrácení doby krystalizace až o 13 sekund. Velikost časové úspory však nedosáhla úrovně a rychlosti krystalizačního procesu jako u třífázových systémů kompatibilizovaných aditivem Fusabond. Celkově byl interval průběhu exotermického procesu zkrácen až o 93,5 sekundy ve srovnání s polypropylénem.

Posledními analyzovanými kompozity vyztužené rostlinnými vlákny byly dvou a třífázové systémy plněné vlákny lnu zobrazené na obrázcích 93

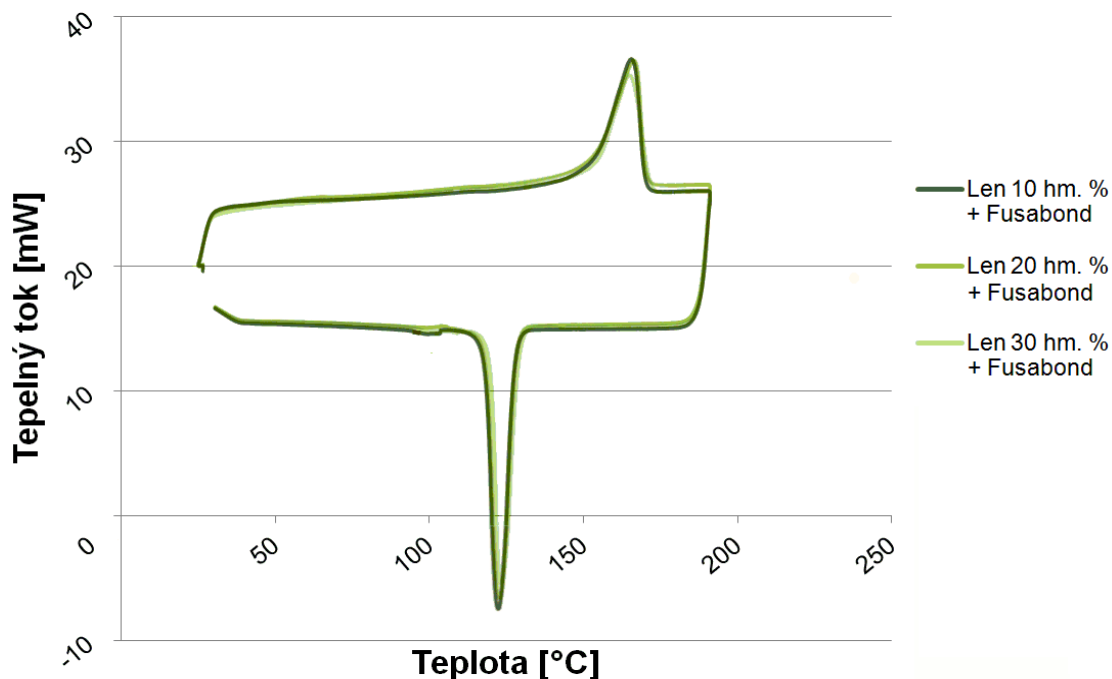


Obr. č. 93: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken lnu

až 95. První porovnávaný set DSC-křivek zachycuje vliv kompatibilizačních činidel u kompozitních systémů plněných 20-ti hm. % vláken Inu, viz obr. 93. Přesné vyčíslení sledovaných parametrů se opět nachází v tabulce 10. Během ohřevu vzorku byl vliv implementace chemických aditiv znatelný už na teplotách počátku procesu tání. V případě přítomnosti aditiva Fusabond byl zaznamenán pokles T_{eim} o $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ v porovnání s dvoufázovým systémem obsahujícím pouze vyztužující složku. Naopak aplikací aditiva Smart došlo k mírnému zvýšení teploty zahájení rozpadu krystalitů. Při srovnání s čistou matricí byla teplota počátku přechodu z pevné fáze do stavu vysoce viskózní taveniny posunuta až o téměř $12,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše. Teploty maxim píků tání byly rovněž ovlivněny nehomogenním způsobem. Aplikací kompatibilizačního činidla Fusabond byla teplota T_{pm} třífázového systému posunuta o téměř $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše v porovnání s dvoufázovým kompozitem vyztuženým 20-ti hm. % vláknou Inu. Opačný efekt měla implementace aditiva Smart, která vedla ke snížení teploty maxima píku tání, a to až o přibližně $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. V intervalu ohraničeném teplotami T_{pm} třífázových systémů modifikovaných oběma analyzovanými kompatibilizátory se nacházela i teplota maxima píku tání čisté matrice. Entalpie tání již však rostla u obou aplikací chemických aditiv. Při porovnání s dvoufázovým systémem s vyztužujícími plnivými vzrostl stupeň krystalinity u třífázového kompozitu modifikovaného aditivem Smart o $2,5\text{ }%$. U aplikace kompatibilizátoru Fusabond byl nárůst entalpie tání ještě znatelnější a výsledný stupeň krystalinity dosáhl nárůstu až o více jak $6,5\text{ }%$. Kombinovaný vliv 20-ti hm. % vláken Inu a chemických modifikátorů zajistil zvýšení stupně krystalinity až o téměř $13,5\text{ }%$ ve srovnání s čistým PP. Přítomnost aditiva Fusabond měla však nepříznivý vliv na rychlost rozpadu krystalitů. Časový interval determinující proces tání byl prodloužen o $1,5$ sekundy při srovnání s dvoufázovým systémem bez chemických aditiv. Nárůst rychlosti tání byl však zaznamenán při použití aditiva Smart. Endotermická reakce byla při přítomnosti tohoto kompatibilizátoru zkrácena o více jak 8 sekund. Výsledný efekt začlenění dalších dvou fází do polypropylénové matrice přinesl celkově výrazné zkrácení doby přechodu tuhé fáze do stavu vysoce viskózní taveniny, a to až o více jak $90,5$ sekund. Kompatibilizační činidla nezpůsobovala jednoznačná tendenční chování ani během procesu chlazení. Prvním důkazem byla teplota iniciace krystalizace.

Třífázový systém modifikovaný aditivem Fusabond dosáhl teploty T_{eic} o $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší než dvoufázový kompozit bez chemických aditiv. Aplikací kompatibilizátoru Smart byla však teplota počátku krystalizačního procesu posunuta o více jak $7\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše. Hodnoty dosažené dvoufázovým systémem vyztuženým 20-ti hm. % vláken Inu, a tedy i třífázovým kompozitem modifikovaným aditivem Fusabond, nedosáhly úrovně T_{eic} čisté matrice, ale u kompozitu modifikovaného činidlem Smart došlo ke zvýšení teploty počátku nukleace a růstu krystalitů o téměř $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Poměrně široký byl rovněž interval teplot maxim krystalizačních píků, jehož rozsah činil $7,5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Použitím aditiva Fusabond bylo dosaženo snížení teploty T_{pc} , a to o $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ v porovnání s dvoufázovým systémem, a použití kompatibilizátoru Smart vedlo naopak ke zvýšení teploty maxima krystalizačního píku o $6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teplota T_{pc} čisté matrice ležela opět v intervalu ohraničeném hodnotami dosaženými třífázovými systémy. Rychlost procesu krystalizačního fázového přechodu byla opět nejvíce ovlivněna přítomností vyztužujících lněných vláken, která v koncentraci 20 hm. % zajistila zkrácení procesu krystalizace o více jak 95,5 sekund. Aplikací aditiva Fusabond došlo k dalšímu zkrácení intervalu exotermického procesu o 0,5 sekundy. Přítomnost kompatibilizátoru Smart měla znovu opačný efekt a prodloužila proces strukturního uspořádání o téměř 16 sekund ve srovnání s dvoufázovým systémem bez chemických modifikátorů.

Vyhodnocení vlivu různých koncentrací vláken Inu, a to konkrétně 10, 20 a 30 hm. %, na vývoj DSC-křivek třífázových kompozitů modifikovaných aditivem Fusabond je zachyceno na obrázku 94. Přesné porovnané hodnoty jsou obsaženy v tabulce 10. Dopad různého obsahu plniva na teplotu počátku procesu tání je definován úzkým intervalem o velikosti mírně větší než $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Z dosažených výsledků je patrné, že s rostoucí koncentrací vyztužujících vláken rostla i teplota T_{eim} , přičemž rozdíly mezi hodnotami zjištěnými u třífázových kompozitů s obsahem 10 a 20 hm. % vláken Inu byly minimální. V porovnání s čistou maticí došlo k nárůstu teploty počátku rozpadu krystalitů o více jak $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ a v porovnání s dvoufázovým systémem PP / Fusabond vzrostla teplota počátku fázového přechodu tání až o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teploty maxim píků tání neprojevíly jednotný trend s rostoucí koncentrací lněných vláken. Při zvýšení obsahu z 10-ti na 20 hm. % byla teplota T_{pm}

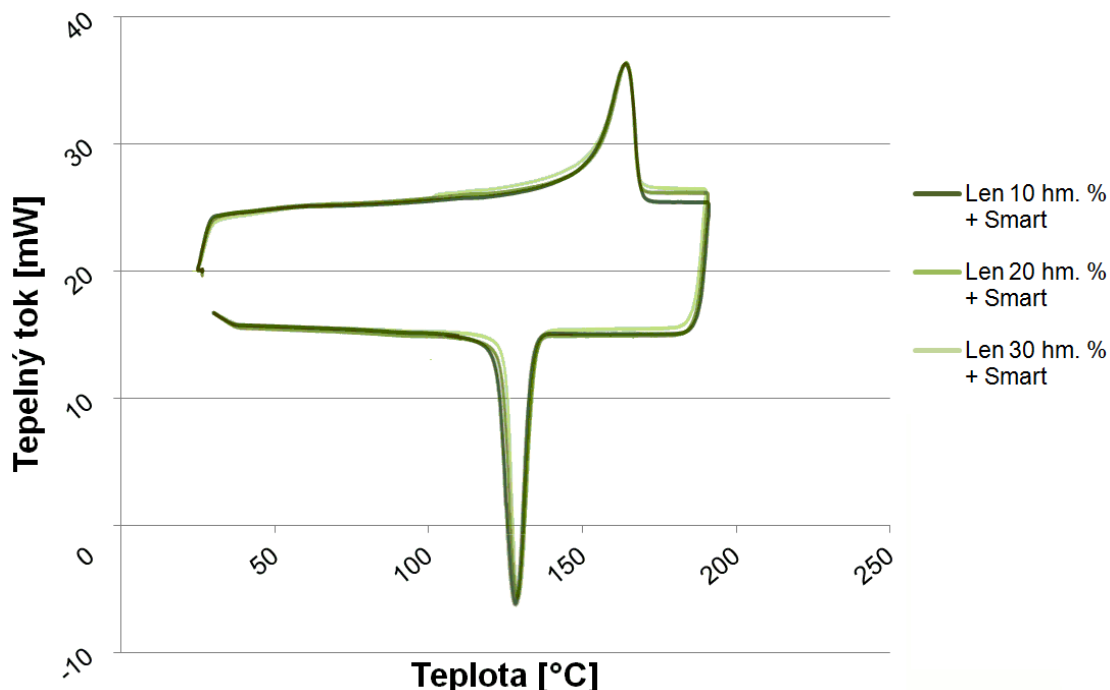


Obr. č. 94: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken lnu ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

zvýšena o téměř 1 °C. Další zvyšování obsahu plniva na maximální analyzovanou koncentraci vedlo naopak ke snížení teploty maxima píku tání o více jak 0,5 °C, tedy na hodnotu, které bylo dosaženo čistým polypropylénem. Minimální a maximální obsahy vyztužujících vláken tedy nejevily téměř žádný vliv na teplotu maxima píků fázového přechodu provázeného rozpadem vyšších strukturních celků. Rostoucí koncentrace lněných vláken vedla rovněž ke zvyšování strukturní uspořádanosti třífázových systémů. Nejvyššího nárůstu stupně krystalinity bylo zaznamenáno zvýšením obsahu z 10-ti na 20 hm. % vyztužujícího plniva a to o 3,5 %. Dalším zvýšením koncentrace na 30 hm. % došlo k nárůstu již jen o necelé 1 %. Výsledný nárůst přítomnosti uspořádané fáze ve srovnání s čistou maticí představoval více jak 14 %. Rovněž zvyšování koncentrace vláken lnu přispělo k nárůstu rychlosti tání krystalitů a zkrácení doby procesu až o 2 sekundy. Navýšení z 10-ti na 20 hm. % plniva přineslo pouze minimální časovou úsporu. Mnohem výraznější zkrácení doby rozpadu krystalitů bylo zaznamenáno při dalším navýšení koncentrace na maximální analyzovanou úroveň, a to o téměř 1,5 sekundy. Redukce doby průběhu endotermického procesu měla při srovnání s polypropylénem velikost až více

jak 82 sekund. Během následného chlazení vzorků se vliv zvyšujícího se obsahu lněných vláken začal opět projevovat už na teplotě počátku krystalizace. Teploty T_{eic} se s rostoucí koncentrací plniva pohybovaly v intervalu necelého 1 °C, přičemž trend odpovídal předpokládanému chování a s rostoucí koncentrací vláken l_{nu} se teplota iniciace krystalizačního procesu posouvala k vyšším hodnotám. Třífázový kompozitní systém modifikovaný kompatibilizátorem Fusabond však nedosáhl úrovně T_{eic} čisté matrice ani při maximální studované koncentraci. Celkový pokles činil až 6,5 °C. Ještě v užším rozmezí se pohybovaly teploty maxim krystalizačních píků. Nárůst T_{pc} s rostoucím obsahem vláken l_{nu} byl téměř, a to především v rozmezí 20 a 30 hm. %. Rovněž teploty maxim píků byly pod úrovní hodnot zjištěných u polypropylénu, a to až o více jak 1,5 °C. Rychlost exotermické reakce byla rovněž zvýšena, a to především v rozmezí 10-ti a 20-ti hm. % lněných vláken, kdy došlo ke zkrácení doby krystalizace o 2,5 sekundy. Další zvyšování koncentrace plniva mělo již zanedbatelný vliv na rychlost nukleace a růst krystalitů. Zvýšení rychlosti krystalizace vlivem přítomnosti kompatibilizačních činidel byl nepatrný ve srovnání se zkrácením doby tvorby uspořádané struktury zapříčiněné implementací vyztužujících vláken. Simultánním působením vyztužujících a kompatibilizačních složek došlo k celkovému zkrácení krystalizačního procesu o téměř 96,5 sekund.

Průběhy DSC-křivek zachycujících vliv analyzovaných koncentrací lněných vláken a kompatibilizátoru Smart na kinetiku procesu krystalizace a tání jsou zobrazeny na obrázku 95. Z tabulky 10 lze opět vyčíst přesné hodnoty porovnávaných parametrů. Rostoucí koncentrace lněných vláken měla na teplotu začátku procesu tání i u aplikací modifikátoru Smart progresivní vliv. Nárůst teploty T_{eim} činil mezi minimální a maximální koncentrací plniva více jak 0,5 °C, přičemž při koncentraci více jak 20 hm. % byl již posun teploty začátku rozpadu krystalitů minimální. V porovnání s polypropylénem byl nárůst teploty fázového přechodu u třífázového kompozitního systému posunut až o téměř 12,5 °C výše a v porovnání s třífázovým systémem modifikovaným aditivem Fusabond bylo dosaženo rovněž mírného zvýšení teplot T_{eim} . K růstu hodnot vlivem zvyšujícího se obsahu lněných vláken bylo zaznamenáno i u teploty maxima píků tání, které se pohybovaly ve velmi úzkém rozmezí přibližně 0,5 °C, přičemž nárůst

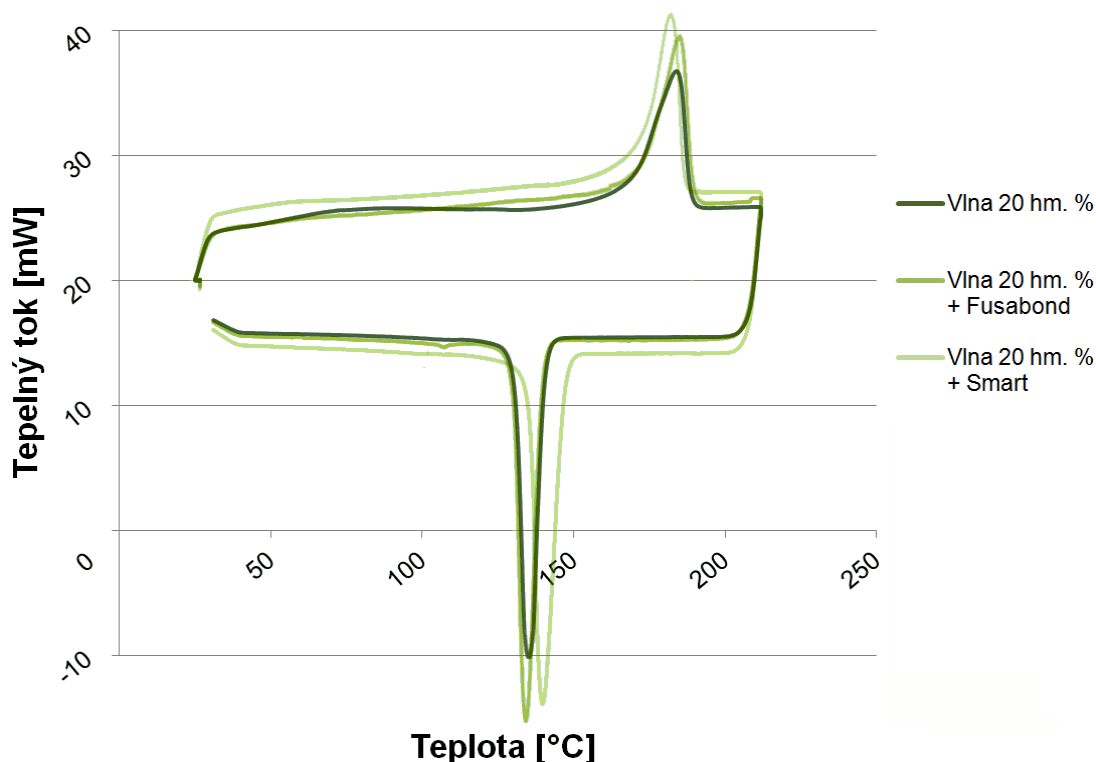


Obr. č. 95: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken lnu ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace

teplot T_{pm} byl takřka lineární. Ani hodnota zjištěná u maximální studované koncentrace však nedosáhla úrovně teploty maxima píku, kterou vykazoval polypropylén a velikost výsledného poklesu činila až téměř $2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pík procesu tání dosáhl svého maxima dříve i než u třífázových kompozitů modifikovaných aditivem Fusabond. Nárůst stupně krystalinity měl však u obou srovnávaných třífázových systémů ve výsledku velmi podobný průběh. U koncentrací 10-ti a 20-ti hm. % vláken lnu byl obsah uspořádané fáze nižší za přítomnosti aditiva Smart. V maximální analyzované koncentraci se však již úroveň uspořádanosti vyrovnala. Ve studovaném rozsahu plnění došlo k nárůstu stupně krystalinity o více jak $7,5\%$. Při srovnání s úrovní uspořádanosti čisté matrice potom stupeň krystalinity u třífázového systému kompatibilizovaného aditivem Smart vzrostl až téměř o $14,5\%$. Z hlediska rychlosti procesu tání krystalitů došlo opět vlivem rostoucího obsahu plniva ke zkrácení doby rozpadu krystalitů, a to až o 2 sekundy. Redukce časového intervalu vlivem přítomnosti aditiva Smart byla obdobná jako u třífázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond. Celková doba přechodu do stavu vysoce viskózní taveniny byla zkrácena až o více jak 92 sekund ve srovnání s čistou matricí. V průběhu chlazení byl také zaznamenán růst

teplot iniciace procesu krystalizace s rostoucí koncentrací vláken, a to v intervalu o šířce téměř 1 °C. Hodnoty T_{eic} byly vyšší než teploty počátku procesu strukturního uspořádání u čisté matrice, a to až o více jak 2 °C. U třífázového systému modifikovaného aditivem Smart započala exotermická reakce i dříve než při aplikaci kompatibilizátoru Fusabond, a to při teplotě až o více jak 8,5 °C vyšší. Teploty maxim píků krystalizace zaznamenaly rovněž nárůst se zvyšující se koncentrací vláken lnu. Posuny však byly minimální a mezi 20-ti a 30-ti hm. % vyztužujícího plniva nebyl zaznamenán již žádný rozdíl v teplotách T_{pc} . Při porovnání s čistou matricí došlo k nárůstu teplot maxim krystalizačních píků až o více jak 5,5 °C a při vztažení k třífázovým systémům kompatibilizovaným aditivem Fusabond byl nárůst teploty T_{pc} až o více jak 7,5 °C. Rychlost krystalizačního fázového přechodu rovněž narůstala s postupným zvyšováním koncentrace lněných vláken. Zkrácení doby, během níž došlo k uspořádání makromolekulárních segmentů, nebylo tak výrazné, jako u třífázového kompozitu modifikovaného aditivem Fusabond, ale i tak v porovnání s čistou matricí byla doba krystalizace zkrácena až o 83,5 sekund. V rámci analyzovaných koncentrací byl interval exotermického procesu zkrácen až o 12,5 sekund.

Jedinými kompozity vyztuženými živočišnými vlákny v této studii byly dvou a třífázové systémy plněné vlákny vlny. Kinetika fázových přechodů prvního řádu je zobrazena na obrázcích 96 až 98. První sada DSC křivek zachycuje vliv chemických aditiv Smart a Fusabond na dvoufázový kompozitní systém vyztužený 20-ti hm. % vláken vlny, viz obr. 96. Jak je možné vyčíst z hodnot v tabulce 10, tak přítomnost kompatibilizačních činidel na teplotu počátku procesu tání neměla jednotný efekt. Zatímco při aplikaci aditiva Fusabond došlo ke zvýšení teploty T_{eim} o více jak 1 °C ve srovnání s dvoufázovým systémem bez chemických aditiv. S použitím modifikátoru Smart byl proces rozpadu krystalitů zahájen naopak dříve při nižších teplotách a teplota začátku tání klesla o 1 °C. Implementací 20-ti hm. % vláken lnu pak byla teplota zahájení endotermického procesu posunuta o více jak 11 °C výše v porovnání s čistou matricí. Efekt implementace chemických kompatibilizátorů byl podobný i u teplot maxim píků tání. Zatímco aditivum Fusabond zvýšilo teplotu T_{pm} o téměř 0,5 °C výše ve srovnání s dvoukomponentním systémem, tak aplikace kompatibilizátoru Smart vedla

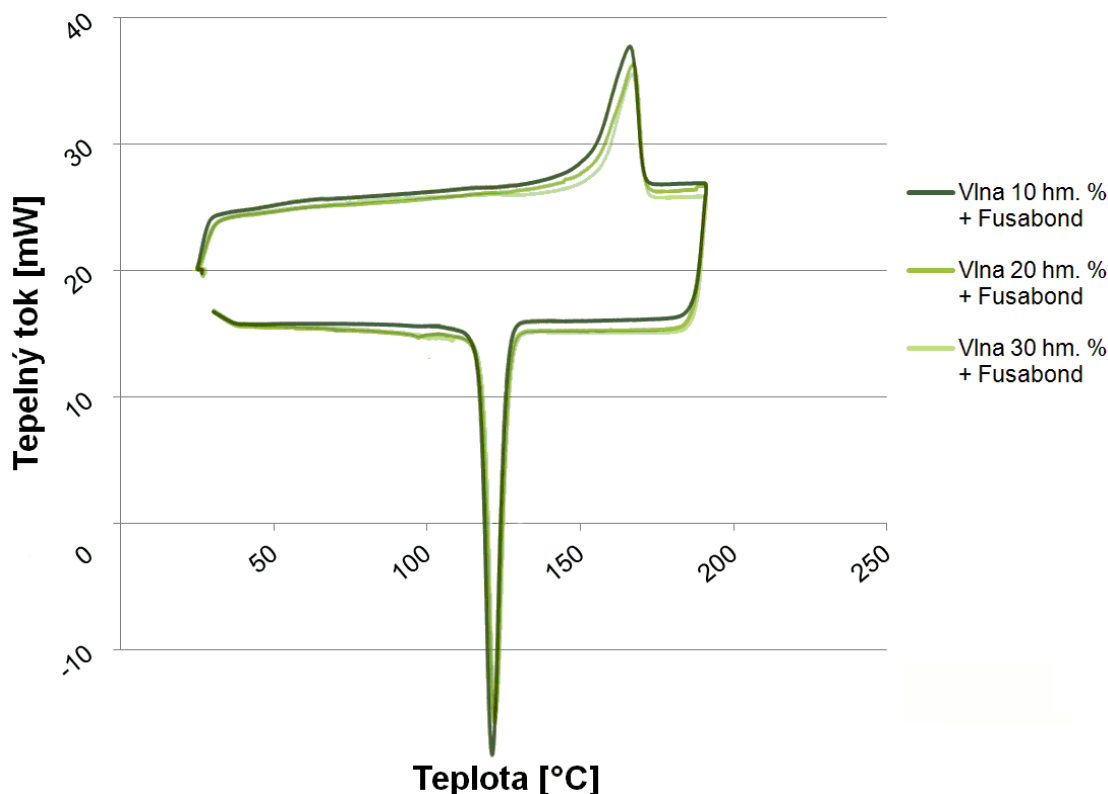


Obr. č. 96: DSC křivky zachycující vliv analyzovaných typů aditiv na kinetiku procesů tání a krystalizace u kompozitů vyztužených 20-ti hm. % vláken vlny ke snížení teploty maxima píku tání o více jak 3 °C. Přítomnost 20-ti hm. % lnu vedla k posunu T_{pm} o 0,5 °C nad úroveň dosaženou polypropylénem, ale v případě třífázového systému modifikovaného aditivem Smart bylo dosaženo maxima píku procesu rozpadu krystalitů ještě dříve než u čisté matrice. Začleněním chemických kompatibilizátorů bylo rovněž dosaženo zvýšení entalpie tání u kompozitů s 20-ti hm. % vláken vlny. Při aplikaci aditiva Smart došlo k nárůstu uspořádané fáze o více jak 5,5 %. Použitím kompatibilizátoru Fusabond došlo ještě k výraznějšímu nárůstu stupně krystalinity, a to o dalších více jak 0,5 %, ve srovnání s dvoufázovým systémem bez chemických činidel. Zvýšení uspořádanosti čisté matrice implementací pouze 20-ti hm. % plniva činilo téměř 4 %. Rychlost procesu rozpadu krystalitů byla i u kompozitů vyztužených vlákny vlny zvýšena použitím chemických modifikátorů. Živočišné plnivo zkrátilo dobu přechodu polypropylénu do stavu vysoce viskózní taveniny o více jak 77,5 sekund při plnění 20-ti hm. %. Použitím aditiva Fusabond byla doba tání krystalitů zkrácena ještě o 2,5 sekundy a aplikací kompatibilizátoru Smart došlo k dalšímu zmenšení intervalu tání o téměř 7 sekund. Během chlazení vzorku byl dopad přítomnosti chemických aditiv patrný již od teploty začátku procesu

vzniku vyšších strukturních celků. Vlivem přítomnosti aditiva Smart došlo k posunu teploty T_{eic} k vyšším hodnotám, a to o více jak $7\text{ }^{\circ}\text{C}$, v porovnání s dvoukomponentním systémem vyztuženým 20-ti hm. % vláken vlny. Implementací aditiva Fusabond došlo naopak k oddálení iniciace krystalizačního procesu, který tak byl posunut o více jak $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ pod úroveň dosaženou dvoufázovým systémem. V analyzovaném stupni plnění se nad teplotu počátku procesu krystalizace, která byla zjištěna u čisté matrice, dostal pouze třífázový kompozit modifikovaný aditivem Smart. Výrazných rozdílů si lze všimnout i mezi teplotami maxim krystalizačních píků. Teploty T_{pc} bylo nejdříve dosaženo u systému modifikovaného aditivem Smart, a to při teplotě o více jak $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyšší než v případě dvoufázového kompozitu vyztuženého 20-ti hm. % vláken vlny. Implementací kompatibilizátoru Fusabond došlo naopak ke snížení teploty maxima píku o téměř $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Opět ani dvoufázový kompozit, ani třífázový systém modifikovaný aditivem Fusabond nedosáhly při porovnávání teplot T_{pc} hodnot polypropylénu. Rychlost exotermického procesu byla mezi vzorky porovnávanými v této sadě výrazně ovlivněna pouze v případě aplikace aditiva Smart. Kompatibilizátor Fusabond měl zanedbatelný dopad na rychlost procesu nukleace a růstu krystalitů v porovnání s dvoufázovým systémem. Přítomnost 20-ti hm. % vláken vlny zkrátila dobu fázové přeměny o více jak 98 sekund ve srovnání s čistou matricí. Implementací aditiva Smart byl však následně proces krystalizace prodloužen o více jak 21,5 sekund.

Na obrázku 97 je zachyceno porovnání průběhů DSC-křivek třífázových kompozitních systémů vyztužených 10-ti, 20-ti a 30-ti hm. % vláken vlny a modifikovaných aditivem Fusabond. Jak z tabulky 10 vyplývá, za přítomnosti aditiva Fusabond výrazně rostla teplota začátku tání krystalitů s rostoucí koncentrací vláken vlny, a to v intervalu o šíři více jak $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. V porovnání s čistou matricí byla teplota T_{eim} posunuta až o více jak $14\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše. Vlivem rostoucí koncentrace vláken vlny byla teplota počátku rozpadu krystalitů posunuta až o $12\text{ }^{\circ}\text{C}$ výše v porovnání s dvoufázovým systémem PP / Fusabond. Nárůst teploty maxima píků s rostoucí koncentrací plniva již nebyl tak výrazný jako o teploty T_{eim} a pohyboval se v rozsahu $1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Získané hodnoty T_{pm} se pohybovaly nad teplotou maxima píku tání čisté matrice, a to až o $1,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, a v porovnání s dvoufázovým systémem bez přítomnosti

vyztužujícího plniva byl nárůst teplot maxim píků třífázových kompozitů téměř identický. U stupně krystalinity byl zaznamenán rovněž výrazný nárůst s přibývajícím obsahem vláken vlny. Vzrůstem koncentrace z 10-ti na 20 hm. % plniva se zvětšilo zastoupení uspořádané fáze o 1,5 %. Při dalším navýšení obsahu vláken vlny na 30 hm. % došlo k mnohem výraznějšímu nárůstu stupně krystalinity, a to o dalších 5 %. Kombinovaným působením vláken vlny a kompatibilizačního činidla Fusabond došlo k celkovému nárůstu strukturní uspořádanosti o více jak 15 % v porovnání s čistou maticí, z čehož přítomností vlněných vláken došlo k nárůstu stupně krystalinity až o téměř 13 %. Rychlost procesu tání se rovněž výrazně zvyšovala vzájemným působením rostoucí koncentrace vláken vlny a kompatibilizátoru Fusabond. Při maximální analyzované koncentraci se zkrátil interval přechodu do stavu vysoce viskózní taveniny o 13 sekund. Výsledná doba endotermické reakce se snížila až o 88 sekund v porovnání s polypropylénem. Při následném ochlazení byl opět zaznamenán nárůst

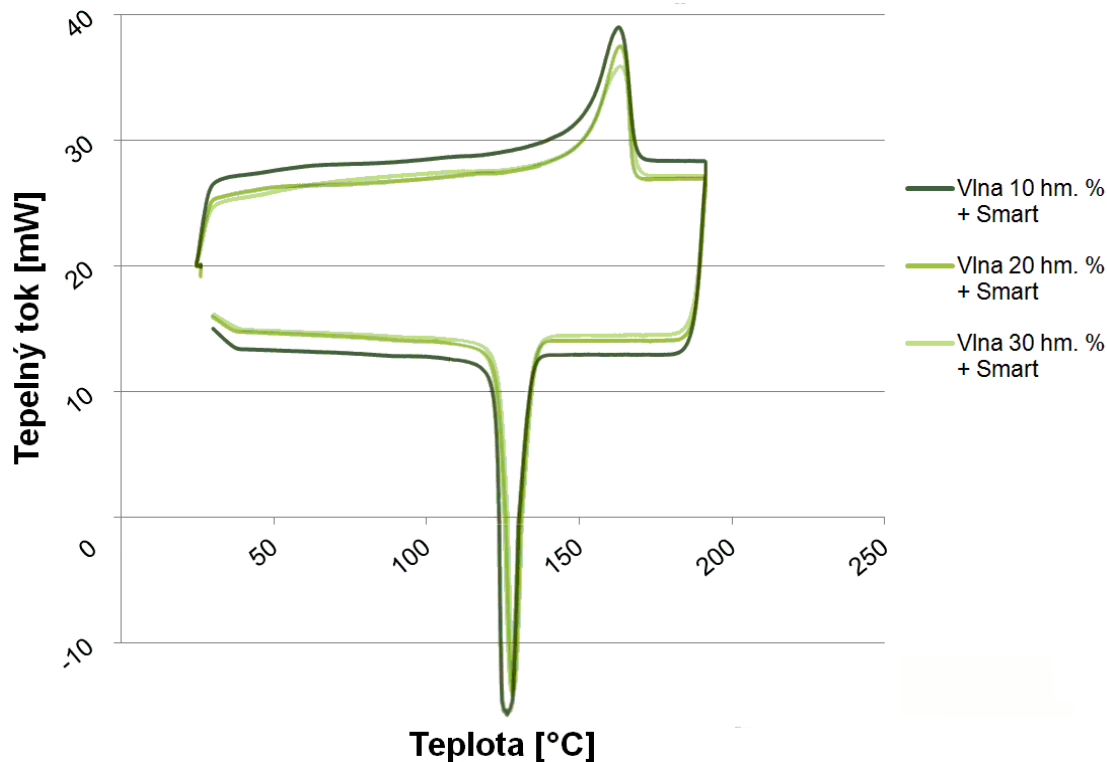


Obr. č. 97: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken Inu ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Fusabond na kinetiku procesů tání a krystalizace

teploty iniciace krystalizačního procesu s rostoucím obsahem vyztužujícího plniva, a to v rozsahu téměř 1 °C. Ani při plnění 30-ti hm. % vláken vlny však nebylo dosaženo úrovně T_{eic} jako u čisté matrice. Rozdíl hodnot činil až 8 °C, přičemž u dvofázového systému byla zjištěna T_{eic} ještě o téměř 1 °C vyšší než u polypropylénu. Podobný trend vykazovalo i chování teplot maxim krystalizačních píků. Nárůst teplot T_{pc} byl v rozsahu téměř 1 °C, ale opět ani nejvyšší studovaná koncentrace nedosahovala hodnoty naměřené u čisté matrice. Teplota maxim krystalizačních píků poklesla u třífázových systémů až o 3 °C. Rychlost krystalizačního fázového přechodu nebyla výrazně ovlivněna zvyšující se koncentrací vláken vlny. V součinnosti s aditivem Fusabond se doba procesu krystalizace zvýšením obsahu plniva z 10-ti na 20 hm. % změnila pouze zanedbatelným způsobem a dalším navýšením obsahu plniva na maximální studovanou hodnotu došlo ke zkrácení doby, během níž došlo k uspořádání struktury, o necelé 0,5 sekundy. V porovnávání s čistou matricí byla celková doba krystalizačního procesu zkrácena téměř o 98,5 sekund.

Poslední vyhodnocovanou sadou průběhů získaných z DSC analýzy jsou třífázové kompozity s různou koncentrací vyztužujících vlněných vláken, konkrétně opět 10, 20 a 30 hm. %, jejichž mezifázové rozhraní bylo modifikované aditivem Smart, viz obr. 98. Přesné výsledky hodnocených parametrů jsou spolu s ostatními zahrnuty v tabulce 10. Teplota počátku procesu tání byla opět zvyšována rostoucí koncentrací vláken vlny, a to v rozsahu více než 1 °C. Při porovnání s polypropylénem došlo k nárůstu teploty počátku endotermické reakce až o 10,5 °C. V kombinaci s aditivem Smart však není dosaženo takové úrovně hodnot T_{eim} jako u kompozitů modifikovaných kompatibilizátorem Fusabond. Teploty maxim píků tání rostly vlivem zvyšování obsahu vláken vlny v úzkém intervalu o šíři 0,5 °C a změny a trendy v chování teplot T_{pm} byly velmi podobné jako u teploty počátku rozpadu krystalitů. Ani teploty maxim píků nedosahovaly úrovně zjištěné u čisté matrice a byly tedy rovněž nižší než hodnoty T_{pm} třífázových systémů modifikovaných aditivem Fusabond. Obsah uspořádané fáze se rovněž postupně zvyšoval s růstem koncentrace plniva. Maximální nárůst stupně krystalinity měl velikost téměř 8 %. Celkové navýšení stupně krystalinity v porovnání s polypropylénem činilo až téměř 13,5 %. Výsledky však opět

nedosahovaly hodnot dosažených při modifikaci kompozitů aditivem Fusabond. Rychlost procesu tání byla znatelně ovlivněna jen v rozmezí koncentrací 10-ti a 20-ti hm. % vláken vlny. Další zvyšování obsahu plniva již nepřineslo významnější zkrácení doby trvání endotermického procesu. V porovnání s čistou matricí došlo ke zkrácení doby rozpadu krystalitů až o 87,5 sekund. V maximální koncentraci byly výsledky dosažené třífázovými systémy modifikovanými oběma typy aditiv srovnatelné. Při následném chlazení opět došlo k posunu teploty iniciace procesu krystalizace k vyšším teplotám vlivem růstu koncentrace vláken vlny. Teploty T_{eic} rostly v úzkém intervalu o šíři téměř $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a dosažené hodnoty byly až o téměř $8\text{ }^{\circ}\text{C}$ vyšší než teplota počátku exotermického procesu zjištěná u čisté matrice a až o $9\text{ }^{\circ}\text{C}$ při porovnání s třífázovými systémy modifikovanými kompatibilizátorem Fusabond. Podobný trend byl pozorován i u teplot maxim krystalizačních píků. Teploty T_{pc} rostly se zvyšující se koncentrací vláken vlny, a to v poměrně širokém rozmezí více jak $3\text{ }^{\circ}\text{C}$. Teploty maxim píků procesu krystalizace byly opět nad úrovní hodnot dosažených u polypropylénu i u třífázových kompozitů modifikovaných aditivem Fusabond.



Obr. č. 98: DSC křivky zachycující vliv různých koncentrací (10, 20 a 30 hm. %) vláken vlny ve třífázových systémech kompatibilizovaných aditivem Smart na kinetiku procesů tání a krystalizace

V analyzovaném rozsahu koncentrací došlo k poklesu doby krystalizace o více jak 4,5 sekundy a při porovnání s polypropylénem došlo ke zkrácení intervalu, v němž dochází k fázovému přechodu o 79,5 sekund. Doba krystalizace však byla až o 23 sekund pomalejší než u kompozitů vyztužených vláknou vlny a modifikovaných aditivem Fusabond.

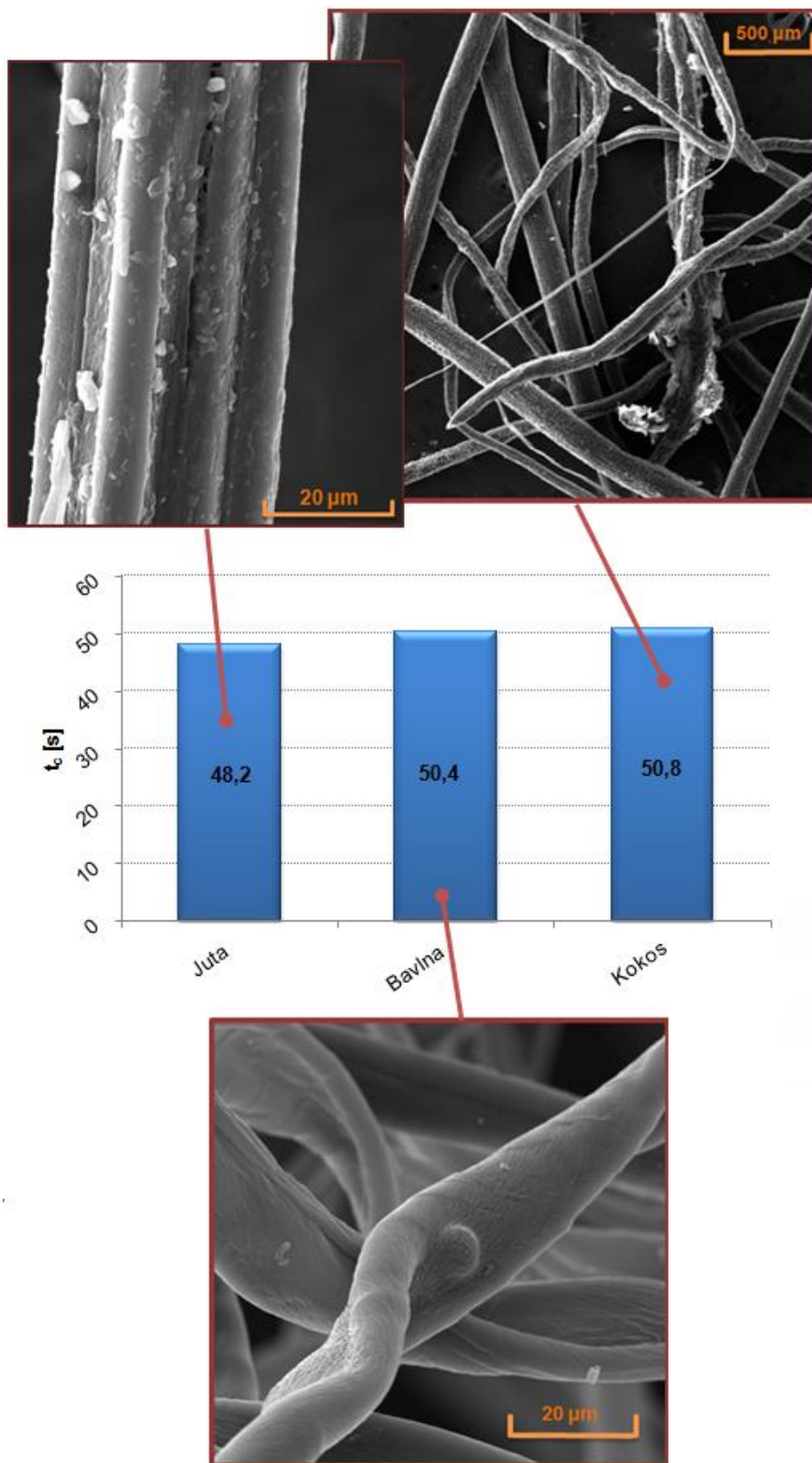
3.6.2 Diskuse výsledků diferenční snímání kalorimetrie

Z prvotního hodnocení získaných DSC křivek vyplývá, že sekundární krystalizace neboli dokrystalizace byla u analyzovaných vzorků zcela potlačena a teploty degradace nebylo v analyzovaném rozsahu teplot dosaženo. Hodnoceny byly tedy pouze procesy tání a krystalizace, a to jak u dvoufázových, tak u třífázových kompozitních systémů.

Rozdíly mezi hodnotami získanými z analýzy dvoufázových systémů bez chemických aditiv vyčíslené v tabulce 10 byly důsledkem rozdílných parametrů přírodních vláken, jakými jsou chemické složení, geometrie, povrchový reliéf či délkové distribuce. Z výsledku jednoznačně vyplývá, že přítomností živočišných a rostlinných vláken došlo k posunu iniciace procesu tání k vyšším hodnotám, a to až o 10 °C, ve srovnání s čistým PP. Rozdíly mezi teplotami počátku tání krystalitů byly mezi jednotlivými typy kompozitních systémů minimální a nebylo proto možné zhodnotit *vliv geometrických parametrů* plniva na tento faktor. Výraznějších diferenciací bylo však zaznamenáno u rychlosti průběhu procesu tání krystalitů. Ze získaných výsledků DSC analýzy vyplývá, že rozpad makromolekulárních celků probíhá rychleji u vláken s menším průměrem (viz obr. 99) a relativně hladkou povrchovou morfologií. Z hlediska délkové distribuce bylo zaznamenáno vyšší rychlosti procesu tání u vláken s rovnoměrným rozložením délek. Podobné závěry je možné vyvodit i pro účinky geometrie plniva na proces krystalizace. Rychleji se tvořily nadmolekulární útvary za přítomnosti vláken menšího průměru a s rovnoměrněji rozloženou délkovou distribucí. Hladký povrchový reliéf přírodních vláken měl rovněž pozitivní dopad na rychlost procesu krystalizace.

Posun začátku procesu tání k vyšším teplotám vlivem implementace přírodních vláken rovněž naznačil přítomnost stabilnějších sférolitů

s makromolekulami navzájem propojenými pevnějšími fyzikálními vazbami. Tento závěr je potvrzen i rostoucím stupněm krystalinity, přičemž rozdíly



Obr. č. 99: Vliv geometrie přírodních vláken na rychlost rozpadu uspořádané nemolekulární struktury dvoufázových systémů

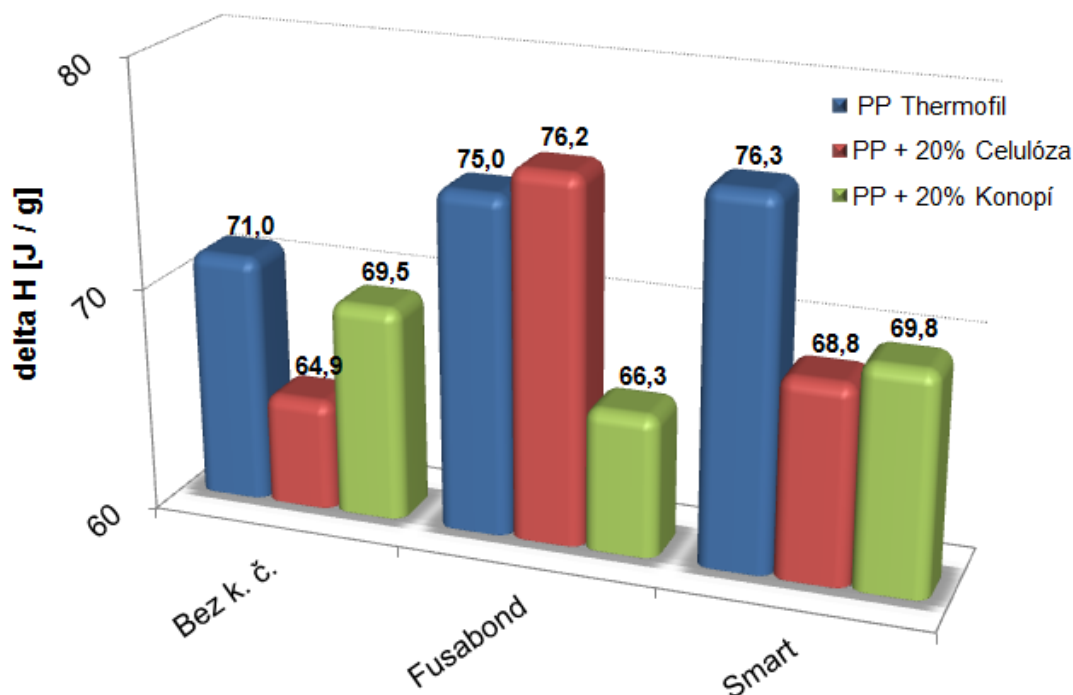
v dosaženém stupni uspořádanosti byly mezi jednotlivými vlákny poměrně malé a nebyl prokázán jednoznačný vliv rozdílné délkové distribuce vláken v rámci studovaných souborů. Určité pravidelnosti však bylo zaznamenáno u vlivu geometrie povrchu vláken. Nejvyšších stupňů krystalinity bylo dosaženo u dvoufázových systémů vyztužených vlákny s velmi pravidelným a „hladkým“ povrchem a s rostoucí variabilitou povrchového profilu klesala uspořádanost systému, když nerovnosti povrchové struktury patrně nepřispěly k výraznému zvýšení počtu nukleačních zárodků, čímž limitovaly vznik uspořádané fáze, i když vzájemné rozdíly v dosažených úrovních uspořádanosti jednotlivých systémů plněných přírodními vlákny byly minimální.

Jak již bylo zmíněno, implementace přírodních vláken měla významný dopad především na rychlost fázových přechodů prvního řádu. Na DSC-křivkách je tento jev demonstrován výrazným zúžením základen exotermických a endotermických píků. Vyšší rychlost krystalizace, a to až trojnásobná ve srovnání s čistým polypropylénem, byla zapříčiněna urychlením jak nukleační fáze, což umožnila přírodní vlákna, jejichž povrch přejímá funkci velmi účinného nukleačního činidla, a dále byla výrazně zkrácena fáze růstu krystalitů. Vzhledem k velkému počtu vzniklých zárodků byla velikost krystalitů výrazně omezena, což umožnilo vznik velmi „jemnozrnné“ struktury. Během procesu tání se potom tyto rovnoměrné morfologické útvary s úzkou rozměrovou distribucí rozpadaly v téměř o polovinu kratších časových intervalech ve srovnání s čistým polypropylénem.

Chemické sloučeniny na povrchu vláken, a to zejména tuky a vosky, přispěly ke zvýšení mobility makromolekulárních segmentů a přejaly tak funkci maziva, což zapříčinilo posun začátku krystalizace k nižším hodnotám. Vyšší procento těchto látek se vyskytovalo na vláknech živočišného původu, při jejichž implementaci tak došlo k posunu začátku krystalizace k nejnižší teplotě T_{eic} mezi analyzovanými vlákny. Nejmarkantnější je tento efekt právě u dvoufázových kompozitních systémů bez chemických aditiv, které proces krystalizace a především jeho iniciaci také velmi výrazně ovlivňují.

Výrazný vliv kompatibilizačních činidel na kinetiku procesů tání a krystalizace byl patrný již při porovnání dvoufázových systémů bez přítomnosti vyztužujících plniv. Značný posun jak teploty počátku tání T_{eim} , tak

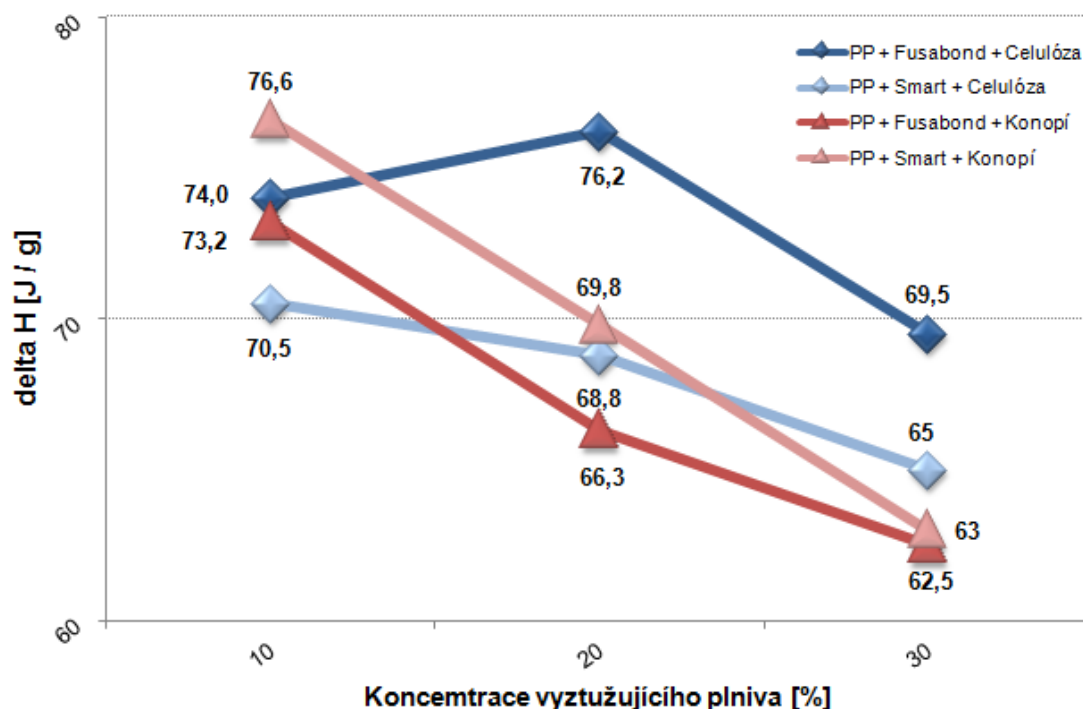
především teploty iniciace krystalizace T_{eic} k vyšším hodnotám je patrný především při použití aditiva Smart a to i přesto, že bylo aplikováno v menší koncentraci než aditivum Fusabond. Samotná rychlost průběhu fázových přechodů polypropylénové matrice nebyla implementací chemických aditiv do polymerní matrice nijak výrazně ovlivněna. Chemická aditiva posílila vazby mezi makromolekulami semikrystalické matrice, což se ve výsledku projevilo zvýšením entalpie tání, a tedy zdánlivým růstem stupně krystalinity. Entalpie je termodynamickou funkcí a představuje tepelnou energii uloženou v jednotkovém množství látky, což znamená, že za přítomnosti chemických aditiv bylo nutné dodat více tepla pro rozrušení nadmolekulární struktury a dosažení stavu vysoce viskózní taveniny. Při implementaci pouze kompatibilizačních činidel vykazoval nejvyšší úroveň entalpie tání systém PP / Smart, avšak při začlenění vyztužující fáze již nebylo možné generalizovat efekt přítomnosti jednotlivých kompatibilizačních činidel na velikost entalpie tání třífázových systémů. Získané výsledky byly velmi specifické pro každou z analyzovaných materiálových kombinací s ohledem na různé faktory (typ plniva a charakter jeho geometrie a povrchového profilu, koncentrace vyztužujícího plniva apod., viz obr. 100).



Obrázek č. 100: Vliv přítomnosti kompatibilizačních činidel (k. č.) na entalpii tání dvoufázových systémů bez vyztužující fáze tvořené přírodními vlákny a s 20-ti hm. % vláken konopí a celulózy.

Synergické účinky všech fází byly hodnoceny v analýze třífázových kompozitů. Obecně byly parametry charakterizující píky v oblasti tání třífázových systémů pro oba typy aditiv srovnatelné, ale v oblasti krystalizace byly při modifikaci aditivem Smart i zde teploty definující píky posunuty k výrazně vyšším hodnotám ve srovnání s třífázovými systémy modifikovanými aditivem Fusabond (viz obr. 101), což znamená, že krystalizace byla při simultánním působení kompatibilizátoru Smart a plniva iniciována při vyšších teplotách, tudíž pohyb segmentů PP makromolekul byl omezen mnohem dříve, přičemž dominantní roli hrálo především aditivum. Následné zvyšování koncentrace přírodních vláken již mělo na růst T_{eic} pouze minimální vliv, a to u třífázových systémů obsahujících oba typy aditiv. Časové intervaly, v nichž proběhly exotermické a endotermické reakce, byly nejvíce ovlivněny již přítomností plniva přírodního původu. Krystalizační proces třífázových systémů byl působením aditiva Fusabond ještě mírně zkrácen. Naopak při kombinovaném působení kompatibilizátoru Smart s vyztužujícími plnivou byl zaznamenán nárůst doby krystalizace, a to až nad úroveň dosaženou čistým polypropylénem. Nejkratší doby krystalizace byly naměřeny v rámci analyzovaných setů při maximálních koncentracích. Během procesu tání byly trendy velmi podobné. Třífázové kompozity modifikované aditivem Smart však vykazovaly rychlejší přechod do stavu vysoce viskózní taveniny než systémy kompatibilizované činidlem Fusabond. Na nárůstu procentuálního zastoupení uspořádané fáze u třífázových systémů měla největší podíl přítomnost vyztužujícího plniva a dle předpokladu s rostoucí koncentrací přírodních vláken rostl i stupeň krystalinity třífázových systémů. Obě chemická aditiva prokázala schopnost zvyšovat entalpii tání, přičemž u většiny analyzovaných třífázových kompozitů bylo dosaženo o něco vyšších hodnot při aplikaci aditiva Fusabond a proces krystalizace byl paradoxně posunut k nižším teplotám, tedy opět se potvrdil lubrikační účinek maleinanhydridového činidla.

Nejdůležitějšími parametry z technologického hlediska byly teploty iniciací obou fázových přechodů prvního řádu a rovněž rychlost těchto procesů. Teplota počátku tání krystalitů T_{eim} je spodní limitní hodnotou určující počátek "fázového" přechodu a u analyzovaných třífázových systémů se pohybovala nad teplotou 150 °C. Teplota ukončení strukturních změn



Obr. č. 101: Vliv přítomnosti kompatibilizačních činidel (k. č.) na entalpii tání třífázových systémů vyztužených různými koncentracemi vláken konopí a celulózy.

během procesu tání se pohybovala v okolí 170 °C, což definovalo minimální zpracovatelskou teplotu analyzovaných třífázových systémů. Ze zpracovatelského hlediska tedy bylo nejlepších výsledků dosaženo u třífázových systémů vyztužených vlákny vlny, celulózy nebo kokosu s mezifázovým rozhraním kompatibilizovaným aditivem Fusabond, což vychází především z velmi nízkých teplot T_{eic} a rychlosti krystalizace. Nižší teplota iniciace krystalizace a kratší doba procesu vyvolaná interakcí mezi aditivem Fusabond, plnivem a matricí, naznačuje možnost zvýšení intenzity chlazení, což z technologického hlediska znamená nižší teplotu formy nebo dokonce snížení teploty taveniny, což by vzhledem k vysoké viskozitě taveniny bylo proveditelné pouze u nižších koncentrací plniva a u aplikací, u kterých by snížením tekutosti taveniny nehrozil pokles kvality výrobků a vznik vad. Vzhledem k teplotě ukončení procesu tání je však možnost dalšího snížení teploty taveniny minimální. Při uvážení viskozity jednotlivých systémů vycházející ze studie objemového indexu toku taveniny je potom při maximálním analyzovaném stupni plnění nejvhodnějším kompozitním materiálem systém obsahující aditivum Fusabond a vyztužený vlákny kokosu, který však nedosahoval nejlepších výsledků při zkoušce HDT, která

je směrodatná pro aplikovatelnost ve vyšších teplotách, ale vykazoval nejvyšší entalpii tání, která predikuje dobré mechanické vlastnosti za běžných teplot.

4 SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ DISERTAČNÍ PRÁCE

V předkládané disertační práci byla výzkumná část zaměřena na analýzu vybraných přírodních vláken z hlediska jejich geometrie, povrchového profilu a délkové distribuce. Tyto parametry mají spolu s použitými kompatibilizačními činidly dle teoretických předpokladů přímý dopad na zpracovatelnost vícefázových kompozitních materiálů s polymerní matricí. Termogravimetrické analýzy umožnily definovat teplotní rozsahy, kterým mohou být zvolená přírodní vlákna během zpracování polymerních kompozitů vystavena, což umožnilo zvolit vhodnou polymerní matrici, do které byla přírodní vlákna implementována. Kompaundované dvou a třífázové polymerní kompozity byly dále hodnoceny za účelem kvantifikace míry dopadu přítomnosti jednotlivých fází na zpracovatelnost a kinetiku fázových přechodů prvního řádu.

4.1 Shrnutí výsledků SEM, distribuce velikosti částic (PSA) a termogravimetrické analýzy (TG)

Před vlastní kompaundací a přípravou vícefázových kompozitních materiálů byla provedena analýza vybraných přírodních vláken, která vstupovala do výrobního procesu. Konkrétně byla jako vyztužující plnivo zvolena z rostlinných vláken celulóza a vlákna bavlny, juty, lnu, kokosu a konopí a jediným zástupcem živočišných vláken byla vlna. Prostřednictvím rastrovacího elektronového mikroskopu byl hodnocen povrchový profil analyzovaných vláken a jejich průměr, čímž byla určena jejich specifická povrchová plocha. Dále tato analýza umožnila zjistit přítomnost dalších látek (tuků, vosků apod.) na povrchu vláken, které by mohly mít negativní dopad na kvalitu mezifázového rozhraní. Nejvhodnějšími vlákny pro implementaci do polymerní matrice z analyzovaného výběru se jevila být z hlediska členitosti povrchového profilu, a tedy předpokládané kvality mezifázového

rozhraní, vlákna kokosu, vlny, bavlny a celulózy, přičemž vlákna kokosu mají největší průměr a při dané objemové koncentraci tudíž nejmenší specifickou plochu, která je v kontaktu s polymerní matricí a kompatibilizačními činidly. Velmi hladký povrchový profil přírodních vláken, který zajistí dobrou pohyblivost částic plniva mezi makromolekulárními řetězci a jejich minimální vzájemné tření, byla pozorována u vláken juty, lnu a konopí.

Optickou mikroskopií byla také hodnocena délková distribuce přírodních vláken po jejich dělení na nožovém mlýnu. Nejeфективnější vyplnění prostoru částicemi byla zjištěna u vláken juty, konopí a vlny. Nejčastěji měla vlákna délku 250 až 500 μm , což vycházelo z rozměru otvorů síta použitého v nožovém mlýnu.

V průběhu zpracovatelského procesu jsou vlákna vystavena nejen smykovému napětí, které způsobuje jejich další zkracování, ale jsou vystavena i poměrně velkému teplotnímu namáhání. Proto byla provedena i termogravimetrická analýza, která definovala maximální přípustné zatěžující teploty, aniž by došlo k jejich degradaci a ztrátě mechanických vlastností. Na základě získaných dat bylo zpracovatelské teplotní maximum stanoveno na 190 °C a krátkodobě až 200 °C, což zúžilo typ aplikovatelných polymerních matric především na polyolefiny. Vyhodnocení termogravimetrických křivek rovněž umožnilo stanovit optimální teplotu sušení hydrofilních přírodních vláken, a to na hodnotu 140 °C. Experimentálně poté byla stanovena doba sušení na 3 hodiny. Nejvíce zbytkové vlhkosti a významná ztráta vosků a tuků byla sledována především u vláken vlny. Mezi rostlinnými vlákny byl největší hmotností úbytek do teploty sušení zaznamenán u vláken juty.

4.2 Shrnutí výsledků indexu toku taveniny

Po kompaundaci kompozitních systémů a jejich vysušení byla stanovena viskozita kompozitů při definovaných podmínkách. Výsledky objemového indexu toku taveniny potvrdily předpoklad zhoršení zpracovatelnosti kompozitních materiálů vlivem přítomnosti přírodních vláken, a to v závislosti na jejich koncentraci. Třetí fází kompozitních materiálů, která je standardně využívána pro zlepšení vlastností na mezifázovém rozhraní, je kompatibilizační činidlo, které rovněž ovlivňuje

viskozitu kompozitních systémů. Zatímco maleinanhydridové kompatibilizační činidlo (MA-g-PP) Fusabond mírně zvyšovalo tekutost celého třífázového systému, tak organosilikátový kompatibilizátor Smart měl na viskozitu taveniny kompozitů zcela opačný vliv. Při použití činidla Smart měl na výsledný objemový index toku taveniny při porovnání s reologickými vlastnostmi čisté matrice mnohem větší dopad výběr typu aditiva než koncentrace přírodních vyztužujících plniv, a to do koncentrace 20-ti hm. %. U kompozitních materiálů plněných přírodními vlákny se však předpokládá mnohem vyšší koncentrace plniva, kdy má na výslednou tekutost taveniny již rozhodující vliv právě koncentrace, typ a charakteristika plniva. Při použití aditiva Fusabond byla však viskozita třífázových systémů řízena koncentrací a parametry plniva již od minimálního analyzovaného stupně plnění.

Z hlediska geometrie vláken měl nejvýznamnější vliv na tekutost taveniny kompozitního systému průměr vláken, a tím i specifická plocha povrchu. Čím větší průměr vlákna měla, tím menší plocha povrchu byla v kontaktu s polymerní matricí pro danou koncentraci plniva, a tím méně bylo interakcí mezi polymerní matricí a vyztužujícími vlákny i mezi vlákny vzájemně, což omezilo tok taveniny v mnohem menší míře, viz obrázek 67.

Z analyzovaných systémů vykazoval nejlepší zpracovatelnost třífázový systém plněný kokosovými vlákny a kompatibilizovaný aditivem Fusabond. Ostatní systémy již dosahovaly tak vysokých hodnot viskozity, že by plnění tvarové dutiny formy, a to především tenkostěnných výrobků, bylo problematické. Optimalizace zpracovatelského procesu prostřednictvím technologických parametrů je u kompozitů vyztužených přírodními vlákny výrazně omezena především na použití vyšších tlaků, rychlostí plnění a teplot formy, protože zvyšování teploty taveniny by vedlo k poškození plniva. Vysoké tlaky však mohou zapříčinit zkracování přírodních vláken a zanášet do výrobku velká vnitřní pnutí. Z reologického hlediska jsou analyzované kompozitní materiály vhodnější pro zpracování technologií vytlačování.

4.3 Shrnutí výsledků zkoušky teploty průhybu při zatížení

Za účelem zjištění aplikovatelnosti analyzovaných kompozitních materiálů byla provedena i zkouška teploty průhybu při zatížení (HDT). Nejdůležitějším parametrem, který by měl mít na výsledky provedené analýzy vliv, by měla být dle všech předpokladů mechanická pevnost vláken a dále kvalitní a homogenní mezifázového rozhraní. V získaných výsledcích bylo možné pozorovat paralelu mezi objemovým indexem toku taveniny a odolností vyrobených zkušebních těles proti deformaci za zvýšených teplot, viz obr. 75. Čím vyšší viskozita kompozitních systémů, tím větší odolnost vícefázové kompozity vykazovaly při zkoušce HDT. Z toho lze vyvodit závěr, že parametry plniva a další faktory, které snižují tekutost kompozitního systému, zvyšují stálost polymerního kompozitu za zvýšených teplot. Opět byl proto důležitým parametrem vyztužujícího plniva průměr vláken a z něj vycházející specifická plocha povrchu. Nejmenší průměry byly zjištěny u vláken juty a konopí, jejichž dvoufázové kompozity dosáhly nejlepší odolnosti proti působícímu napětí při zvýšených teplotách, přestože dle předpokládané mechanické pevnosti by měly nejlepších výsledků dosahovat kompozity vyztužené vlákny lnu. Vlákna juty zvýšila tvarovou stálost polymerních kompozitů při maximální analyzované koncentraci o více jak 70% ve srovnání s hodnotami dosaženými čistou maticí. U těchto přírodních vláken byla rovněž zjištěna rovnoměrná délková distribuce velmi hladký povrchový profil, což mohlo rovněž pozitivně ovlivnit výsledky. Ostatní analyzované kompozity dosáhly již vzájemně velmi blízkých teplot průhybu na předdefinovanou deformaci.

Z výsledků je rovněž patrný jednoznačný trend pro všechny třífázové systémy, a to růst teploty tvarové stálosti s rostoucím obsahem přírodních vláken. S růstem koncentrace vyztužujícího plniva rovněž klesá vliv matrice na HDT kompozitů. Až na systémy plněné vlákny celulózy a juty je rovněž patrná tendence postupného přibližování se teplot tvarové stálosti při rostoucí koncentraci plniva v rámci jednotlivých vláken pro oba typy aditiv. Tepelně stabilnější vazby byly tvořeny organosilikátovým aditivem Smart, zatímco přítomnost kompatibilizačního činidla Fusabond naopak snižovala teplotu tvarové stálosti.

4.4 Shrnutí výsledků diferenční snímání kalorimetrie

Poslední provedenou analýzou byla DSC, která umožnila hodnocení vlivu přítomnosti přírodních vláken na průběh procesu tání a krystalizace. Ze získaných křivek vyplývá, že přítomností živočišných a rostlinných vláken došlo k posunu iniciace procesu tání k vyšším hodnotám, a to až o 10 °C ve srovnání s čistým PP. Vliv geometrie plniva bylo možné pozorovat při porovnání rychlosti průběhu procesu tání. Ze získaných výsledků DSC analýzy vyplývá, že rozpad makromolekulárních celků probíhá rychleji u vláken s menším průměrem (viz obr. 99) a relativně hladkou povrchovou morfologií. Z hlediska délkové distribuce bylo zaznamenáno vyšší rychlosti procesu tání u vláken s rovnoměrným rozložením délek. Podobné závěry je možné vyvodit i pro účinky geometrie plniva na proces krystalizace. Rychleji se tvořily nadmolekulární útvary za přítomnosti vláken menšího průměru a s rovnoměrněji rozloženou délkovou distribucí. Hladký povrchový reliéf přírodních vláken měl rovněž pozitivní dopad na rychlost procesu krystalizace. Posun začátku procesu tání k vyšším teplotám vlivem implementace přírodních vláken rovněž naznačil přítomnost stabilnějších sférolitů s makromolekulami navzájem propojenými pevnějšími fyzikálními vazbami. Tento závěr je potvrzen i rostoucím stupněm krystalinity, přičemž rozdíly v dosaženém stupni uspořádanosti byly mezi jednotlivými vlákny poměrně malé a nebyl prokázán jednoznačný vliv rozdílné délkové distribuce vláken v rámci studovaných souborů.

Kompatibilizační činidla měla významný vliv na začátky procesů tání (T_{eim}) a krystalizace (T_{eic}), a to především na teplotu iniciace krystalizace (T_{eic}), kterou posunuly k vyšším hodnotám, což je patrné především při použití aditiva Smart. Samotná rychlost průběhu fázových přechodů polypropylénové matrice nebyla implementací chemických aditiv do polymerní matrice nijak výrazně ovlivněna. Chemická aditiva posílila vazby mezi makromolekulami semikrystalické matrice, což se ve výsledku projevilo zvýšením entalpie tání. Proces krystalizace byl při simultánním působení kompatibilizátoru Smart a plniva iniciována při vyšších teplotách, tudíž pohyb segmentů PP makromolekul byl omezen mnohem dříve, přičemž dominantní roli hrálo především aditivum. Třífázové kompozity modifikované aditivem

Smart však vykazovaly rychlejší přechod do stavu vysoce viskózní taveniny než systémy kompatibilizované činidlem Fusabond.

Ze zpracovatelského hlediska bylo nejlepších výsledků dosaženo u třífázových systémů vyztužených vláknou vlny, celulózy nebo kokosu s mezifázovým rozhraním kompatibilizovaným aditivem Fusabond, což vycházelo především z velmi nízkých teplot iniciace krystalizace a velké rychlosti procesu krystalizace. Nižší teplota iniciace krystalizace a kratší doba procesu tvorby uspořádané struktury naznačuje možnost zvýšení intenzity chlazení, což z technologického hlediska znamená především nižší teplotu formy nebo dokonce snížení teploty taveniny, což by vzhledem k vysoké viskozitě taveniny bylo proveditelné pouze u nižších koncentrací plniva.

5 PŘÍNOSY DISERTAČNÍ PRÁCE

Mezi hlavní přínosy předložené disertační práce patří komplexní přístup řešící cílenou kombinaci jednotlivých složek vícefázových polymerních kompozitů s ohledem na technologičnost jejich zpracování, a to konkrétně technologií injekčního vstřikování. Logicky navazující kroky umožnily charakterizovat a posoudit vliv jednotlivých fází vícefázových polymerních kompozitů na jejich zpracovatelnost a kinetiku procesů tání a krystalizace. Provedené analýzy napomohly definovat technologické limity, kterými je nutné se řídit při zpracování těchto kompozitů, a to především s ohledem na tepelně velmi citlivou vyztužující fázi, která je tvořena přírodními vlákny.

Přínosy pro vědu jsou stručně charakterizovány v následujících bodech:

- Rozbor parametrů jednotlivých složek vícefázových polymerních kompozitů, které mají přímý vliv na jejich zpracovatelnost a kinetiku procesů tání a krystalizace;
- Ucelení poznatků o vlivu přítomnosti přírodních vláken a kompatibilizačních činidel na zpracovatelnost a kinetiku procesů tání a krystalizace polymerních kompozitních materiálů;
- Stanovení technologických limitů pro zpracování vícefázových polymerních kompozitů plněných přírodními vlákny;

- Komplexní rozbor aspektů majících vliv na kvalitu mezifázového rozhraní vícefázových polymerních kompozitů;
- Specifikace vlivů konkrétních parametrů jednotlivých systémů na analyzované vlastnosti třífázových polymerních kompozitů;
- Ucelení poznatků vztahujících se k technologii přípravy vícefázových polymerních kompozitů;
- Rozbor vlivu různých aspektů a parametrů jednotlivých složek vícefázových polymerních kompozitů na jejich výslednou tvarovou stálost při zvýšených teplotách;

Přínosy pro praxi jsou charakterizovány v následujících bodech:

- Stanovení technologických limitů pro zpracování vícefázových polymerních kompozitů vyztužených přírodními vlákny;
- Predikovatelnost zpracovatelnosti vícefázových polymerních kompozitů na základě charakteristiky přírodních vláken z hlediska jejich geometrie a povrchového profilu při použití analyzovaných kompatibilizačních činidel;
- Stanovení technologických parametrů pro sušení přírodních vláken před jejich implementací do polymerní matrice;
- Definice dopadů analyzovaných typů aditiv na průběh procesu injekčního vstřikování;
- Výběr přírodních vláken, které svými parametry budou v maximální míře vhodné pro tvorbu vícefázových kompozitů s vysokým obsahem vyztužující fáze primárně určené pro zpracování technologií injekčního vstřikování;
- Stanovení dopadů analyzovaných kompatibilizačních činidel a typů přírodních vláken charakterizovaných konkrétními parametry na výsledné mezifázové rozhraní třífázových polymerních kompozitů;
- Snížení spotřeby synteticky vyráběné polymerní matrice a zlepšení výsledných mechanických vlastností při využití přírodních vláken jakožto vyztužujícího plniva;
- Rozšíření využitelnosti vícefázových polymerních kompozitů plněných přírodními vlákny.

6 DOPORUČENÍ PRO DALŠÍ VÝZKUM

Výsledky předložené disertační práce přispěly ke kvantifikaci vlivů přítomnosti jednotlivých složek vícefázových polymerních kompozitních materiálů a jejich parametrů především na zpracovatelnost těchto kompozitních systémů a kinetiku fázových přechodů prvního řádu. Další výzkumné aktivity by měly být zaměřeny na rozšíření těchto poznatků, a to například sledováním dopadů implementace přírodních vláken o větších délkách (např. 5, 10 či 20 mm) na technologičnost přípravy kompozitních materiálů a vlastní průběh jejich zpracování technologií injekčního vstřikování.

V rámci maximálního snížení ceny výsledného kompozitního systému může být dále rovněž studován vliv různých koncentrací kompatibilizačních činidel, případně i jiné typy, které budou dostupné vzhledem k neustálému vývoji nových kompatibilizátorů a zvyšování účinnosti stávajících. Případně mohou být do analýzy zahrnuty i fyzikální modifikace přírodních vláken, které zlepší homogenitu a výsledné vlastnosti na mezifázovém rozhraní, aby bylo možné pro dané přírodní vlákno a zvolenou matici vybrat ekonomicky optimální modifikaci rozhraní opět s ohledem na aplikační možnosti vícefázových polymerních kompozitů a technologii jejich přípravy a následného zpracování.

Vzhledem k protichůdným účinkům, které mají rozdílné geometrie přírodních vláken na technologičnost jejich zpracování (vhodný velký průměr vláken) a mechanické vlastnosti (vhodný malý průměr vláken) by další výzkum mohl být také zaměřen na sledování dopadů přítomnosti obou typů přírodních vláken v jednom vícefázovém kompozitu opět s vazbou na technologičnost přípravy tohoto systému a následného zpracování polymerního kompozitu a jeho mechanické vlastnosti.

Další výzkum může být směřován i do oblasti využití biodegradabilních polymerních materiálů jako matrice pro tzv. zelené polymery. Tyto zcela odbouratelné materiály mají polární charakter, a proto již není nutné pro přípravu vícefázových kompozitů využívat kompatibilizačních činidel.

7 ZÁVĚR

V současné době procházejí kompozity s přírodními vlákny technologickou revolucí, která vede ke zvýšení jejich užitečných vlastností a možnosti nahradit jimi stávající plně syntetické materiály, což bylo vyvoláno hrozbou vyčerpání nerostných zdrojů spolu s nutností řešit hospodaření se syntetickými odpady. Tato problematika může být řešena právě cestou kompozitů skládajících se z přírodních vláken a syntetické nebo zcela biologicky odbouratelné matrice. Dlouhodobým cílem je však vyvinout biologicky plně rozložitelné kompozity složené z přírodních vyztužujících vláken a biodegradabilních polymerů (např. PLA). V současné době jsou náklady na výrobu těchto materiálů vyšší, což je dáno především jejich malou produkcí. S nalezením nových aplikací se jejich využití bude zvyšovat, což povede k jejich masové produkci a výslednému srovnání na cenovou hladinu nyní konvenčních materiálů.

Přírodní vyztužující plniva zcela vyhovují koncepci udržitelného rozvoje a jejich získání není tak energeticky náročné jako je tomu u vláken syntetických. Příkladem jsou rostlinná vlákna získávaná ze dvou hlavních zdrojů a tím jsou dřeviny anebo výstupy agroprodukce, a to jak cíleně pěstovaných rostlin přímo na vlákna, tak dalším zpracováním zemědělské sekundární produkce. Udržitelný rozvoj má zajistit uspokojení potřeb současnosti, aniž by to omezovalo nebo dokonce znemožňovalo uspokojování potřeb generací budoucích, přičemž příprava biokompozitů spadá pod sféru zelené chemie, což zahrnuje chemické procesy, které produkují snížený obsah nebezpečných látek nebo je neprodukují vůbec na rozdíl od petrochemického průmyslu. Přírodní vlákna tak otevírají v oblasti nakládání s odpady několik alternativ, a to především kompostaci s možností následného využití energie biomasy. V této práci byly nastíněny i LCA analýzy a jimi získané profily výrobků by měly být společně s technickými údaji součástí průvodní dokumentace, která je výrobcem o produktu poskytována.

Výsledné aplikace jsou limitovány možnostmi vláken, a to zejména jejich hydroskopičností a na ni závislé změně vlastností, což například v automobilovém průmyslu znamená, že použitelnost přírodních kompozitů bude především v interiérových aplikacích, kde z hlediska navlhavosti a

odolnosti vůči klimatickým změnám jsou kladeny mnohem menší požadavky než u aplikací exteriérových. Mimo zlepšení mechanických vlastností přírodní vyztužující vlákna zajišťují i lepší soudržnost materiálu, což zvyšuje jejich aplikovatelnost právě například u interiérových dílů automobilů vlivem minimální tvorby nebezpečných úlomků při mechanické destrukci těchto kompozitních materiálů. Další výhodou použití zelených kompozitů zejména v transportních aplikacích je jejich malá hmotnost ve srovnání se skelnými vlákny, která byla pro tyto aplikace používána doposud. Z hlediska environmentálních dopadů zajišťují kompozity s přírodními vlákny snížení hmotnosti produktů, což vede ke snížení spotřeby paliv, a tím i menší úroveň vypouštěných emisí, což bývá označováno jako sekundární energetická úspora. Tyto progresivní materiály splňují nejen funkční a ekonomická kritéria, ale vyhovují i stále se zvyšujícím ekologickým a sociálním nárokům na udržitelnost zdrojů.

Použití přírodních vláken má samozřejmě i svá omezení a nevýhody. Pro striktní zajištění požadovaných vlastností je nutné přesné řízení dodávek a kontrola kvality jednotlivých šarží vláken vzhledem k jejich přírodnímu původu a dále dávkování všech látek zahrnutých do kompozitu (plniva, modifikátory, aditiva atd.), a to jak z ekonomického hlediska, tak i z důvodů vlivu na zpracovatelnost, mechanické, fyzikální i chemické vlastnosti celého systému. Dalšími negativními dopady může být snížení tepelné odolnosti vyztužujících fází (rozklad některých složek kompozitu již při nižších teplotách, než jsou teploty zpracovatelské) nebo v nich obsažená vlhkost, která může reagovat s materiálem nástroje nebo může zapříčinit snížení kvality výrobku v důsledku vzniku pohledových vad nebo zhoršení mechanických vlastností.

Doposud byly kompozitní materiály vyztužené přírodními vlákny zpracovávány hlavně tvarovacími technologiemi. Tato disertační práce vychází z trendů zaměřených na zařazení kompozitních materiálů vyztužených vyšší koncentrací přírodních vláken i do výrobních platforem vycházejících z technologie injekčního vstřikování, která je specifická svými nároky na zpracováváný materiál. Jedním z nejdůležitějších technologických parametrů je teplota taveniny, která je však přítomností přírodních vláken výrazně omezena. Proto je nezbytné vycházet u kompozitních systémů



z polymerních matric s vysokou tekutostí i za nízkých teplot, k čemuž by mělo přispět i kompatibilizační činidlo modifikující vlastnosti na mezifázovém rozhraní mezi matricí a plnivem.



8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Biowerkstoff-Report: Report on bio-based plastics and composites* [online]. 2011 [cit. 2014-06-11]. ISSN 1867-1217. Dostupné z: http://www.nova-institut.de/download/bwr8_2011
- [2] BAILLIE, edited by Caroline. *Green composites polymer composites and the environment*. Abington: Woodhead Pub, 2004. ISBN 18-456-9039-7.
- [3] MÜSSIG, edited by Jörg. *Industrial Applications of Natural Fibres Structure, Properties and Technical Applications*. Chichester: John Wiley, 2010. ISBN 978-047-0660-348.
- [4] KARUS, Michael, Markus KAUP a Sven ORTMANN. NOVA-INSTITUT GMBH. *Use of natural fibres in composites in the German and Austrian automotive industry* [online]. 2002 [cit. 2014-08-09]. Dostupné z: http://www.nova-institut.de/pdf/0303_market_nf_composite_1.pdf
- [5] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálů*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [6] EDITED BY AMAR K. MOHANTY, edited by Amar K. Manjusri Misra. *Natural Fibers, Biopolymers, and Their Biocomposites*. London: CRC Press, 2005. ISBN 978-020-3508-206.
- [7] KREBS, Josef. *Teorie zpracování nekovových materiálů*. Vyd. 1. Liberec: Vysoká škola strojní a textilní v Liberci, 1991. ISBN 978-807-0830-741.
- [8] PROKOPOVÁ, Irena. *Makromolekulární chemie*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007, 207 s. ISBN 978-80-7080-662-3.
- [9] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy: 2. Struktura a fázové chování polymerů* [online]. Liberec, 2013 [cit. 2014-08-13]. Dostupné z: www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-42-45.pdf. Skriptum. Technická univerzita v Liberci.
- [10] SHALIN, edited by R.E. *Polymer Matrix Composites*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. ISBN 978-940-1105-156.
- [11] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy: 2. Struktura a fázové chování polymerů* [online]. Liberec, 2013 [cit. 2015-08-13]. Dostupné z: <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska4.pdf.pdf>. Skriptum. Technická univerzita v Liberci.
- [12] N. ANELI, Jimsher (ed.), Alfonso JIMENEZ (ed.) a Stefan KUBICA (ed.). *Chemistry and physics of modern materials: processing,*

- production and applications*. Toronto: Apple Academic Press, c2014, xxviii, 635 s. ISBN 978-1-926895-45-1.
- [13] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVRA. *Fyzika polymeru: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. Praha: SNTL, 1987. Dostupné také z: <http://old.vscht.cz/pol/Fyzika%20polymeru/Fyzika%20polymeru.htm>
- [14] MENCZEL, Joseph D a R PRIME. *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Hoboken, N.J.: John Wiley, c2009, x, 688 p. ISBN 04-717-6917-7.
- [15] RAMANATHAN, Muruganathan a Seth B. DARLING. Mesoscale morphologies in polymer thin films. *Progress in Polymer Science* [online]. 2011, 36(6): 793-812 [cit. 2014-09-15]. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.006. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010001309>
- [16] Spherulite: Polymer physics. *Wikipedia: The free encyclopedia* [online]. 2015 [cit. 2014-09-11]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Spherulite_\(polymer_physics\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Spherulite_(polymer_physics))
- [17] BĚHÁLEK, Luboš. *Hodnocení nadmolekulární struktury plastů* [online]. 2007 [cit. 2014-08-21]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Morfologie.pdf>
- [18] CHRISTINE WEAKLEY-BOLLIN, Shannon. *The effect of injection molding conditions on the nearsurface Rubber morphology, surface chemistry, and Adhesion performance of semi-crystalline And amorphous polymers*. USA, Michigan, 2010. Dostupné také z: deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/78785. Diesertační práce. University of Michigan.
- [19] FRANCK, edited by Robert R. *Bast and other plant fibres*. Cambridge: Woodhead Pub, 2005. ISBN 978-184-5690-618.
- [20] SUSHEEL, Kalia (ed.) a Kaur INDERJEET (ed.). *Cellulose fibers: Bio- and nano-polymer composites*. New York: Springer, 2011, p. cm. ISBN 978-364-2173-691.
- [21] REDDY, Narendra. *Structure and properties of natural cellulose fibers obtained from cornhusks, cornstalks, rice, wheat, soybean straw and sorghum stalks and leaves*. [Lincoln, Neb: University of Nebraska-Lincoln, 2006. ISBN 978-054-9385-868.

- [22] NARENDRA, Reddy a Yang YIGI. *Innovative Biofibers from Renewable Resources*. Berlin: Springer, 2014. ISBN 9783662451366.
- [23] TAJ, Saira, Munawar Ali MUNAWAR a Khan SHAFIULLAH. Natural fiber-reinforced polymer composites: Review. In: *Proceedings of the Pakistan Academy of Sciences* [online]. 2007 [cit. 2014-08-14]. ISSN 03772969. Dostupné z: <http://www.paspk.org/proceedings/44%20No.%202/7ce0b7abproc44-2-7.pdf>
- [24] LEWIN, Menachem. *Handbook of fiber chemistry*. 3rd ed. Boca Raton: CRC/Taylor, 2007, 1044 p. ISBN 978-082-4725-655.
- [25] BLACKBURN, edited by R.S. *Biodegradable and sustainable fibres*. Cambridge: Woodhead Pub, 2005, 456 s. ISBN 978-184-5690-991.
- [26] LEBLANC, Jean L. *Filled polymers science and industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2010. ISBN 978-143-9800-430.
- [27] NAGAL, Kirti. *Assessment of physical properties of camel and goat hair*. India, Dharwad, 2006. Dostupné také z: <http://etd.uasd.edu/abst/th8646.pdf>. Diplomová práce. College of Rural Home Science
- [28] HAUSMAN, Leon Augustus. Structural Characteristics of the Hair of Mammals. *The American Naturalist* [online]. 1920, **54**(635): 496-523 [cit. 2014-06-19]. ISSN 1867-2015. Dostupné z: <http://www.jstor.org/stable/2456345>
- [29] XANTHOS, Marino (ed.). *Functional fillers for plastics*. 2nd updated and enl. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2009. ISBN 978-352-7323-616.
- [30] SHENOY, Aron V. *Rheology of Filled Polymer Systems*. Dordrecht: Springer-Science, 1999. ISBN 978-90-481-4029-9.
- [31] ROTHON, R. *Particulate fillers for polymers*. Shawbury, U.K.: Rapra Technology Ltd., 2001, **12**(n. 9), 154 p. Rapra review reports, v. 12, no. 9. ISSN 0889-3144.
- [32] SPOSITO, Garrison. *The surface chemistry of natural particles*. New York: Oxford University Press, 2004, x, 242 p. ISBN 0195117808.
- [33] MWAIKAMBO, L. Y. a M. P. ANSELL. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials. I.

- hemp fibres. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, **41**(8): 2483-2496 [cit. 2014-07-11]. DOI: 10.1007/s10853-006-5098-x. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-5098-x>
- [34] MWAIKAMBO, L. Y. a M. P. ANSELL. Mechanical properties of alkali treated plant fibres and their potential as reinforcement materials II. Sisal fibres. *Journal of Materials Science* [online]. 2006, **41**(8): 2497-2508 [cit. 2014-06-24]. DOI: 10.1007/s10853-006-5075-4. ISSN 0022-2461. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10853-006-5075-4>
- [35] UCT SPECIALTIES. *Silane coupling agent guide* [online]. 2008 [cit. 2014-07-16]. Dostupné z: <http://www.amchro.com/PDFs/Silane/Neu-SilaneCouplingAgents08.pdf>
- [36] STERMAN, Samuel. a James G. MARSDEN. SILANE COUPLING AGENTS. *Industrial* [online]. 1966, **58**(3): 33-37 [cit. 2015-08-14]. DOI: 10.1021/ie50675a010. ISSN 0019-7866. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50675a010>
- [37] RAMAKRISHNA, Seeram. *An introduction to biocomposites*. River Edge, NJ: Distributed by World Scientific Pub., 2004, x, 223 p. Series on biomaterials and bioengineering, v. 1. ISBN 1-86094-425-6.
- [38] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. Vyd. 1. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [39] ROSATO, Donald V. a Dominick V. ROSATO. *Reinforced plastics handbook*. 3rd ed. New York: Elsevier Advanced Technology, 2004. ISBN 978-008-0516-011.
- [40] *Natural and Wood Fibre Reinforcement in Polymers*. UK: Rapra Technology limited, 2002, **13**(8). ISSN 0889-3144.
- [41] GUPTA, Rakesh K. *Polymer and composite rheology*. 2nd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2000, xiii, 390 p. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 58. ISBN 08-247-9922-4.
- [42] LIPATOV, Yuri S. *Polymer reinforcement*. Toronto-Scarborough: ChemTec, 1995. ISBN 18-951-9808-9.
- [43] HAN, Chang Dae. *Rheology and processing of polymeric materials*. New York: Oxford University Press, 2007, 2 v. ISBN 01951878302.

- [44] KIM, Jang-Kyo a Y MAI. Engineered interfaces in fiber reinforced composites. 1st ed. New York: Elsevier Sciences, 1998, xiii, 401 p. ISBN 00-804-2695-6.
- [45] GRISKEY, by Richard G. *Polymer Process Engineering*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995. ISBN 94-011-0581-2.
- [46] PAUL, Edward L. (ed.), Victor A. ATIEMO-OBENG (ed.) a Suzanne M. KRESTA (ed.). *Handbook of industrial mixing science and practice*. Hoboken, New Jersey: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 978-047-1451-440.
- [47] MANAS-ZLOCZOWER, Ica. *Mixing and compounding of polymers: theory and practice*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser, 2009, xxvii, 1158 p. ISBN 34-464-0773-1.
- [48] TODD, David B. Improving incorporation of fillers in plastics. A special report. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2000, **19**(1) [cit. 2014-09-19]. DOI: 10.1002/(SICI)1098-2329(20000117)19:1<54::AID-ADV6>3.0.CO;2-#. ISSN 1098-2329. Dostupné z: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/\(SICI\)1098-2329\(20000117\)19:1%3C54::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-%23/abstract](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/(SICI)1098-2329(20000117)19:1%3C54::AID-ADV6%3E3.0.CO;2-%23/abstract)
- [49] TADMOR, Zehev a Costas G GOGOS. *Principles of polymer processing*. 2nd ed., Rev. ed. Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, 2006, xvi, 961 p. ISBN 978-047-1387-701.
- [50] MACK, Martin H. Compounding highly filled polyolefins. *Plastics engineering: official publication of the society of plastics engineers : formerly SPE journal* [online]. Greenwich: Society of Plastics Engineers, 1997, **53**(4) [cit. 2014-09-06]. ISSN 0091-9578. Dostupné z: <http://www.highbeam.com/doc/1G1-19552296.html>
- [51] *Compounding in Co-Rotating Twin-Screw Extruders*. UK: Rapra technology, 2000. ISSN 0889-3144.
- [52] SZYDLOWSKI, Witold a James L. WHITE. An improved theory of metering in an intermeshing corotating twin-screw extruder. *Advances in Polymer Technology* [online]. 2003, **7**(2): 177-183 [cit. 2014-09-26]. DOI: 10.1002/adv.1987.060070206. ISSN 07306679. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/adv.1987.060070206>

- [53] Direct processing of long fibre reinforced thermoplastics: selecting a feeding system. *Plastics, Additives and Compounding* [online]. 2003, **5**(5): 36-39 [cit. 2014-09-16]. DOI: 10.1016/S1464-391X(03)00536-1. ISSN 1464391x. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1464391X03005361>
- [54] Propene. *Wikipedia: The free encyklopedia* [online]. 2014 [cit. 2014-09-21]. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Propene>
- [55] KARIAN, Harutun G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, 2003, xiii, 741 p. *Plastics engineering* (Marcel Dekker, Inc.), 51. ISBN 08-247-4064-5.
- [56] Fusabond functional polymer. *DuPont* [online]. 2014 [cit. 2014-10-07]. Dostupné z: <http://www.dupont.com/products-and-services/plastics-polymers-resins/ethylene-copolymers/brands/fusabond-functional-polymers.html>
- [57] DOW CORNING. *Silane Coupling Agents*. Belgium, 2010.
- [58] WEIGMANN, Hans-Dietrich H. a . Cotton: Fibre and plant. *Encyclopedia Britannica* [online]. 2014 [cit. 2014-09-18]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/topic/cotton-fibre-and-plant>
- [59] VAN DAM, J.E.G. FAO & CFC. *Coir Processing Technologies: Improvement of Drying, Softening, Bleaching and Dyeing Coir Fibre/Yarn and Printing Coir Floor Coverings* [online]. 2002 [cit. 2014-10-02]. Dostupné z: <http://www.fao.org/docrep/005/y3612e/y3612e00.htm#Contents>
- [60] Flax: Plant. *Encyclopedia Britanica* [online]. 2014 [cit. 2014-08-16]. Dostupné z: <http://www.britannica.com/plant/flax>
- [61] DE MONTEREAU, Pierre. *History of Hemp Fibre* [online]. 2006 [cit. 2014-10-05]. Dostupné z: http://www.midrealm.org/starleafgate/pdf/Hemp_Fibre.pdf
- [62] *Jute fibre* [online]. 2010 [cit. 2014-09-28]. Dostupné z: http://texmin.nic.in/policy/Fibre_Policy_Sub_%20Groups_Report_dir_mg_d_20100608_3.pdf
- [63] VACKOVÁ, Kateřina. *Gelové soustavy nitrocelulózy*. Zlín, 2010. Dostupné také z: digilib.k.utb.cz/handle/10563/14318. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

- [64] ŠVACHOVÁ, Veronika. *Modifikace celulózy pro medicínální účely*. Brno, 2010. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/270274/prif_b/finalni_bakalarska_prace.pdf.
Bakalářská práce. Masarykova univerzita v Brně.
- [65] BĚHÁLEK, Luboš. *Reologie tavenin termoplastů v průmyslové praxi* [online]. 2012 [cit. 2014-06-18]. Dostupné z: <http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/Intech/Reologie.pdf>
- [66] TARR, Martin. *Viscosity and flow* [online]. 2002 [cit. 2014-09-09]. Dostupné z: http://www.mtarr.co.uk/courses/topics/0208_vaf/index.html
- [67] CEAST® *Melt Flow Standard: Models 6936.000, 6932.000 & 6934.000* [online]. 2006 [cit. 2014-10-17]. Dostupné z: <http://www.ccsi-inc.com/p-meltflow-ceast-6936.htm>
- [68] PRICE, Duncan M., Douglas J. HOURSTON a Fabrice DUMONT. Thermogravimetry of Polymers. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry* [online]. Chichester, UK: John Wiley, 2006 [cit. 2014-09-17]. DOI: 10.1002/9780470027318.a2037. ISBN 0471976709. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/9780470027318.a2037>
- [69] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy: 4. Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC)* [online]. Liberec, 2013 [cit. 2014-08-13]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf.
Skriptum. Technická univerzita v Liberci
- [70] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy: 5. Tepelně modulovaná diferenční scanovací kalorimetrie (TMDSC)* [online]. Liberec, 2013 [cit. 2014-08-13]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-25.pdf.
Skriptum. Technická univerzita v Liberci
- [71] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy: 7. Dynamicko - mechanická analýza (DMA)* [online]. Liberec, 2013 [cit. 2014-08-13]. Dostupné z: http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-42.pdf.
Skriptum. Technická univerzita v Liberci
- [72] VANÍČEK, Jiří. *Metody termické analýzy: 1. Teorie termických metod* [online]. Liberec, 2013 [cit. 2014-08-13]. Dostupné z:

- http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-42-24.pdf.
Skriptum. Technická univerzita v Liberci
- [73] *Differential Scanning Calorimetry: First and Second Order Transitions in Polymers* [online]. 2008 [cit. 2014-10-03]. Dostupné z: <http://www.colby.edu/chemistry/PCChem/lab/DiffScanningCal.pdf>
- [74] SOLEIMANI, M., L. TABIL, S. PANIGRAHI a I. OGUOCHA. *Crystallization and Thermal Properties of Biofiber-Polypropylene Composites* [online]. INTECH Open Access Publisher, 2012, s. 131-146 [cit. 2014-09-13]. ISBN 978-953-51-0310-3. Dostupné z: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/33000.pdf>
- [75] RAO PATNAIK, K.S.K., K. SIRISHA DEVI a V. KIRAN KUMAR. Non-isothermal crystallization kinetics of polypropylene (PP) and polypropylene (PP)/ talc nanocomposite. *International Journal of Chemical Engineering and Applications* [online]. 2010, 1(No. 4) [cit. 2014-09-25]. ISSN 2010-0221. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/1439551678?pq-origsite=gscholar>
- [76] BORYSIK, Slawomir. Supermolecular structure of wood/polypropylene composites: I. The influence of processing parameters and chemical treatment of the filler. *Polymer Bulletin* [online]. 2010, 64(3): 275-290 [cit. 2014-09-21]. DOI: 10.1007/s00289-009-0202-4. ISSN 0170-0839. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00289-009-0202-4>
- [77] MCKEEN, Laurence W. *The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers*. 2nd ed. Norwich, NY: Plastics Design Library/William Andrew, 2008. ISBN 978-081-5516-941.
- [78] ČSN EN ISO 75-1. *Plasty - Stanovení teploty průhybu při zatížení: Část 1: Obecná zkušební metoda*. Zlín: Institut pro testování a certifikaci, 2013.
- [79] BĚHÁLEK, Luboš. *Stanovení teploty průhybu při zatížení* [online]. 2010 [cit. 2014-10-13]. Dostupné z: www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/projekty/frvs2660/hdt.pdf
- [80] MANAS CHANDA, Salil K. *Plastics Technology Handbook*. 4th ed. Hoboken: Taylor, 2007. ISBN 978-142-0006-360.
- [81] MALLICK, P.K. *Fiber-reinforced composites materials, manufacturing, and design*. 3rd ed. Boca Raton: Taylor, 2007. ISBN 978-142-0005-981.

- [82] DEARMITT, Chris. BASF. *Plastics & Composites Performance* [online]. 2005 [cit. 2014-10-12]. Dostupné z: <http://phantomplastics.com/wp-content/uploads/2013/08/High-Performance-Fillers-2005-BASF.pdf>
- [83] JILLAVENKATESA, Ajit, Stanley J. DAPKUNAS a Lin-Sien H. LUM. NIST. *Particle Size Characterization*. Washington, US, 2001. Dostupné také z: <http://www.ceramics.nist.gov/ftpoot/PracticeGuides/960-1/SP960-1.pdf>
- [84] JILLAVENKATESA, Ajit, Stanley J. DAPKUNAS a Lin-Sien H. LUM. NIST. *Particle Size Characterization*. Washington, US, 2001. Dostupné také z: <http://www.ceramics.nist.gov/ftpoot/PracticeGuides/960-1/SP960-1.pdf>
- [85] HORIBA INSTRUMENTS. *A guidebook to particle size analysis* [online]. Irvin, US, 2010 [cit. 2014-10-21]. Dostupné z: https://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/eMag/PSA/Guidebook/pdf/PSA_Guidebook.pdf
- [86] SYVITSKI, James P. *Principles, methods, and application of particle size analysis*. New York: Cambridge University Press, 1991, xii, 368 p. ISBN 05-213-6472-8.
- [87] BAUMANN, Henrikke a Anne-Marie TILLMAN. *The hitch hiker's guide to LCA: an orientation in life cycle assessment methodology and application*. Lund: Studentlitteratur, 2004, 543 p. ISBN 91-440-2364-2.
- [88] BAYER, Charlene, Michael GAMBLE, Russell GENTRY a Surabhi JOSHI. *AIA Guide to Building Life Cycle Assessment in Practice* [online]. 2010 [cit. 2014-10-07]. Dostupné z: <http://www.aia.org/aiaucmp/groups/aia/documents/pdf/aiab082942.pdf>
- [89] BENDA, Vladimír, Ivan BABŮREK a Pavel KOTRBA. *Základy biologie*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005, 167 s. ISBN 80-708-0587-0. Dostupné také z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-587-0/pdf/001.pdf

9 PŘEHLED PUBLIKACÍ K DANÉ PROBLEMATICE

- Články v časopisech, sbornících a mezinárodních databázích

BĚHÁLEK, Luboš, LENFELD, Martin SEIDL, Jiří BOBEK, Štěpánka DVOŘÁČKOVÁ a Aleš AUSPERGER. Tribological and Physical Properties of Polypropylene Filled by Natural Fibres. In: *Tribologia: tarcie, zużycie, smarowanie*. Polsko, 2013, s. 25-34. ISSN 0208-7774. Dostupné také z: http://t.tribologia.eu/trib/artykul/2014-12-10-Tribo-13v44n1_p025-034.pdf

SEIDL, Martin, Jiří BOBEK, Petr LENFELD, Luboš BĚHÁLEK a Aleš AUSPERGER. Rheological Properties of Biocomposites Specified for Injection Moulding. In: *The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28): Abstract book*. P-11-477, p. 647, Thajsko, 2012.

BOBEK, Jiří, Martin SEIDL, Petr LENFELD, Luboš BĚHÁLEK a Jiří HABR. Mechanical Properties of PLA Matrix Based Composites Filled with Nature Fibers. In: *The 28th International Conference of Polymer Processing Society (PPS-28): Abstract book*. P-07-330, p. 568, Thajsko, 2012.

BOBEK, Jiří, Martin SEIDL, Petr LENFELD, Luboš BĚHÁLEK a Aleš AUSPERGER. *Rheology of Composites with Nature Vegetal Origin Fibers*. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology 58*, p. 179-182, Indonesie, 2011.

SEIDL, Martin, Jiří BOBEK, Petr LENFELD a Luboš BĚHÁLEK. Melt Flow Behaviour of Composite Materials with Natural Animal Fillers. *AD ALTA: Journal of interdisciplinary research* [online]. 2011, 1(2). ISSN 1804-7890. Dostupné z: http://www.magnanimitas.cz/ADALTA/0102/papers/J_seidl.pdf.

SEIDL, Martin, Jiří BOBEK, Petr LENFELD, Luboš BĚHÁLEK a Aleš AUSPERGER. *Effect of Natural Animal Fillers on Polymer Rheology Behaviour*. In: *World Academy of Science, Engineering and Technology 58*, p. 234-237, Indonesie, 2011.

SEIDL, Martin, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Petr LENFELD a Luboš BĚHÁLEK. Impact of Natural and Synthetic Nanofibres Presence in Polymeric Composites on Mechanical Properties. *MRS Proceedings* [online]. 2014, 1613. DOI: 10.1557/opl.2014.170. ISSN 1946-4274. Dostupné z: http://www.journals.cambridge.org/abstract_S1946427414001705

BĚHÁLEK, Luboš, Martin SEIDL a Jozef DOBRÁNSKY. Crystallization of Polylactic Acid Composites with Banana and Hemp Fibres by Means of DSC and XRD Methods. *Applied Mechanics and Materials* [online]. 2014, 616: 325-332. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.616.325. ISSN 1662-7482. Dostupné z: <http://www.scientific.net/AMM.616.325>

BĚHÁLEK, Luboš, Miroslava MARŠÁLKOVÁ, Petr LENFELD, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK. Study of crystallization of polylactic acid composites and nanocomposites with natural fibres by DSC method. In: *5th International Conference NANOCON 2013*. Brno: Tanger Ltd., 2013, s. 746-751. ISBN 978-808729447-5.

LENFELD, Petr, Luboš BĚHÁLEK, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK a Zdeněk SEVERA. Influence of the type of additives on the properties of polymer nanocomposites with fillers based on highly pure cellulose. In: *5th International Conference NANOCON 2013*. Brno: Tanger Ltd., 2013, s. 77-82. ISBN 978-808729447-5.

BĚHÁLEK, Luboš, Miroslava MARŠÁLKOVÁ, Petr LENFELD, Martin SEIDL, Jiří HABR a Jiří BOBEK. Study of Non-isothermal Crystallization of Polylactic Acid Composites with Natural Fibres. In: *International Conference on sustainable Manufacturing & Operations Management ISOM 2013*. Mauritius, 2013, s. 113-119. ISBN 978-81-925781-2-5.

BĚHÁLEK, Luboš, Petr LENFELD, Martin SEIDL, Aleš AUSPERGER a Jiří BOBEK. Friction Properties of Composites with Natural Fibres, Synthetic and Biodegradable Polymer Matrix. In: *4th International Conference NANOCON 2012*. Brno: Tanger Ltd., 2012, s. 634-639. ISBN 978-808729435-2

- **Světové patentové přihlášky**

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Jiří HABR, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Composite with synthetic polymeric matrix and cellulose in the form of natural fibre fillers*. WO2014063664 (A1). Datum zveřejnění: 1.5.2014

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Jiří HABR, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Composite with synthetic polymeric matrix and cellulose in the form of natural fibre fillers*. WO2013091586 (A1). Datum zveřejnění: 27.6.2013

- **Národní patentové přihlášky**

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozit se syntetickou polymerní maticí a buničinou ve formě přírodních vláknenných plniv*. PV 2011-852. Datum zveřejnění: 31.7.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivými na bázi*

buničiny pro výrobu plastových dílů. PV 2011-853. Datum zveřejnění: 31.7.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivy na bázi kokosu pro výrobu plastových dílů.* PV 2011-854. Datum zveřejnění: 31.7.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivy na bázi konopí pro výrobu plastových dílů.* PV 2011-855. Datum zveřejnění: 31.7.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivy na bázi lnu pro výrobu plastových dílů.* PV 2011-856. Datum zveřejnění: 31.7.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivy na bázi ovčích vlny pro výrobu plastových dílů.* PV 2011-857. Datum zveřejnění: 31.7.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL a Jiří BOBEK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozit s termoplastickou polyolefinickou maticí a vlákny kokosu pro extruzní procesy.* PV 2012-548. Datum zveřejnění: 26.2.2014

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA maticí a vlákny banánovníku.* PV 2012-729. Datum zveřejnění: 23.7.2014

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA maticí a vlákny lnu.* PV 2012-730. Datum zveřejnění: 27.8.2014

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA maticí a vlákny sóji.* PV 2012-731. Datum zveřejnění: 27.8.2014

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA maticí a vlákny kokosu.* PV 2012-732. Datum zveřejnění: 27.8.2014

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ

UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny konopí*. PV 2012-733. Datum zveřejnění: 27.8.2014

- **Národní užité vzory**

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Pavel BRDLÍK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál se syntetickou matricí a vlákny banánovníku*. Užité vzor 25823. Datum zápisu: 2.9.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozit se syntetickou polymerní matricí a buničinou ve formě přírodních vláknenných plniv*. Užité vzor 23865, Datum zápisu: 24.5.2012

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivými na bázi buničiny pro výrobu plastových dílů*. Užité vzor 23866. Datum zápisu: 24.5.2012

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivými na bázi konopí pro výrobu plastových dílů*. Užité vzor 23867. Datum zápisu: 24.5.2012

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivými na bázi lnu pro výrobu plastových dílů*. Užité vzor 23868. Datum zápisu: 24.5.2012

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivými na bázi ovčí vlny pro výrobu plastových dílů*. Užité vzor 23869. Datum zápisu: 24.5.2012

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER a Jiří BOBEK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozitní materiál s přírodními vláknennými plnivými na bázi kokosu pro výrobu plastových dílů*. Užité vzor 24040. Datum zápisu: 28.6.2012

LENFELD, Petr, Martin SEIDL a Jiří BOBEK. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Kompozit s termoplastickou polyolefinickou matricí a vlákny kokosu pro extruzní procesy*. Užité vzor 24915. Datum zápisu: 11.2.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákniny banánovníku*. Užité vzor 25310. Datum zápisu: 6.5.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny Inu*. Užitný vzor 25313. Datum zápisu: 6.5.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny sóji*. Užitný vzor 25314. Datum zápisu: 6.5.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny kokosu*. Užitný vzor 25311. Datum zápisu: 6.5.2013

LENFELD, Petr, Martin SEIDL, Luboš BĚHÁLEK, Aleš AUSPERGER, Jiří BOBEK, Jiří HABR, Michal LUKEŠ a Zdeněk SEVERA. TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI. *Biokompozit s PLA matricí a vlákny konopí*. Užitný vzor 25312. Datum zápisu: 6.5.2013

V rámci odborné činnosti v oblasti zpracování plastů (mimo uvedenou problematiku) je disertant autorem nebo spoluautorem:

- elektronické učebnice (Stroje pro zpracování plastů, ISBN: 978-80-88058-71-7), několika odborných příspěvků v časopisech a na mezinárodních konferencích;
- patentu, užžitných vzorů, prototypu, průmyslového vzoru z oblasti vývoje nové ochranné obličejové polomasky vzniklé v rámci projektu s institucionální podporou Ministerstva vnitra České republiky vedeného pod označením VG20122014078 "Aplikovaný výzkum nové generace ochranných masek s nanofiltry ke zvýšení ochrany osob z konstrukčního, technologického a materiálového;
- patentu, užžitných vzorů a funkčních vzorů z oblasti hodnocení aplikovatelnosti nekonvenčních způsobů chlazení, které vznikly v rámci projektu podpořovaného Agenturou TA ČR vedeného pod označením TA03010492 "Aplikovaný multioborový výzkum a vývoj progresivních způsobů chlazení u technologických procesů".

10 SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA 1 – Materiálový list polypropylénu THERMOFIL E020M..... 1



PŘÍLOHA 1 – Materiálový list

TECHNICAL DATA SHEET



PRODUCT CODE:	THERMOFIL PP E020M
CATEGORY:	General Engineering
DESCRIPTION :	Unfilled polypropylene. Equivalent to Sumitomo Chemical AZ864
APPROVALS :	
TYPICAL APPLICATIONS:	Door Panels

Properties at 23°C	Test Method	Units	Value
Reinforcement Content	SPC Method	%	- 0.90
Specific Gravity (SG)	ASTM D732		30 12.2
Melt Flow Index (MFI)	ASTM D1256	g/10 minutes	12.8
Mould Shrinkage (MD)	SPC Plaque Method	1/1000	
Mould Shrinkage (TD)	SPC Plaque Method	1/1000	
Tensile Strength	ASTM D638M	MPa	26 80
Elongation at Break	ASTM D638M	%	- 33
Tensile Modulus	ASTM D638M	GPa	1.3 100
Flexural Strength	ASTM D790D	MPa	40 113
Flexural Modulus	ASTM D790M	GPa	62
Izod Impact (notched)	ASTM D256	J/m	
Izod Impact (notched)@-30°C	ASTM D256	J/m	
Heat Distortion Temperature	ASTM D648/0.46 MPa	°C	
Heat Distortion Temperature	ASTM D648/1.81 MPa	°C	-
Dielectric Strength	IEC 243	MV/m	
Surface Resistivity	IEC 93	Log ₁₀ Ohm	-
Volume Resistivity	IEC 93	Log ₁₀ Ohm/cm	



CERTIFICATE NO Q2326

Information in this publication and otherwise supplied to users is based on our general experience and is given in good faith, but because of the many particular factors which are outside our knowledge and control and affect the use of the products, no warranty is given or to be implied with respect to such information. The property values and applications quoted are believed typical but do not constitute a specification. Users should make their own tests to determine the suitability of the information and products for any particular use. Users also assume all responsibility and liability for loss or damage arising from the processing and use of the information and products. Freedom under patents, copyright and registered designs cannot be assumed.

Sumika Polymer Compounds (UK) Ltd, 28, New Lane, Havant Hampshire PO9 2NQ UK
Telephone : 00 44 (0) 23 92 48 63 50 Fax 00 44 (0) 23 92 47 23 88

Registered in England No 2594313

PŘÍLOHA 1 – Materiálový list

PRODUCT CODE : THERMOFIL PP E020M

PRE-DRYING REQUIREMENTS

	Units	Values
Pre-Dried Ready For Use	-	Yes
Storage Life (unopened) @ 23°C/50%R.H	Months	6
Open Storage Time Before Pre-Drying Required	Hours	6
Pre-Drying Recommendation		3-4 Hours at 85°C

PROCESSING GUIDELINES

Processing Parameter	Units	Recommendation
Barrel Temperature Profile (Rear to Nozzle)	°C	200, 215, 230, 250
Injection Speed		Fast
Use of Back Pressure		Low
Tool Temperature Requirement	°C	30-60
Regrind Addition (Maximum)	% by Weight	10

SPECIALIST PROCESSING ADVICE IS AVAILABLE FROM THERMOFIL TECHNICAL DEPARTMENT

HEALTH & SAFETY DATA

	Units	Recommendation
Maximum Barrel Residence Time	Minutes	15
Maximum Barrel Temperature	°C	280
Spontaneous Ignition Temperature	°C	320
Disposal of Purgings and Melts		Cooled in Water to avoid fire

A separate Material Safety Data Sheet is also available

HANDLING RECOMMENDATIONS AND DETAILS

Packaging Code (Digit 9)	Pallet Size W x L x H (mm)	Overall Height (m)	Maximum Stack Height (Pallets)	Weight Per Pallet Net (Kg)	Suitable for Racking System Supported on 2 Sides	Description	2 Way or 4 Way Entry Pallets
F	1000x1200x120	2.0	2	1000	Yes	Octabin	4
J	1000x1200x120	1.1	3	500	Yes	Gallia Standard Octabin	4
S	1000x1200x120	1.6	2	1000	No	20-25Kg Bags	4

Issue No:	1
Date Issued:	1.08.08