



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Textilní kompozity z přírodních vláken

Bakalářská práce

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály
Autor práce: **Anežka Masná**
Vedoucí práce: Ing. Josef Večerník. CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechatronics, Informatics
and Interdisciplinary Studies ■

Textile composites based on natural fibres

Bachelor thesis

Study programme: B3942 – Nanotechnology
Study branch: 3942R002 – Nanomaterials
Author: **Anežka Masná**
Supervisor: Ing. Josef Večerník. CSc.



ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Anežka Masná**
Osobní číslo: **M15000142**
Studijní program: **B3942 Nanotechnologie**
Studijní obor: **Nanomateriály**
Název tématu: **Textilní kompozity z přírodních vláken**
Zadávací katedra: **Katedra chemie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Studium přípravy kompozitních materiálů na bázi celulosových vláken a disperzních epoxidů - přehledným způsobem zpracovat a předložit informace o současném stavu.
2. Připravit kompozitní materiály s použitím vybrané viskozové textilie a epoxidové disperze CHS-Epoxy 200 V 55.
3. Vyhodnotit vybrané fyzikálně chemické a mechanické vlastnosti připravených kompozitních materiálů, a to zejména stanovením modulu pružnosti a pevnosti v tahu v závislosti na teplotě a vlhkosti.

Rozsah grafických prací: dle potřeby

Rozsah pracovní zprávy: 40-50 stran

Forma zpracování bakalářské práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

1. **MONDAL, I. H.** Cellulose and cellulose composites: modification, characterization and applications. NOVA New York, 2015. ISBN 978-1-63483-571-8.
2. **CICALA, G., CRISTALDI, G., RECCA, G., LATTERI, A..** Composites Based on Natural Fibre Fabrics. Woven fabric engineering, InTech, 2010.
3. **HINESTROZA, J., NETRAVALI, A. N. (Ed.)**. Cellulose Based Composites: New Green Nanomaterials. Weinheim: Wiley-VCH, 2014. ISBN: 978-3-527-32719-5.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Josef Večerník, CSc.


VEČERNÍK s.r.o.

Datum zadání bakalářské práce: 10. října 2017

Termín odevzdání bakalářské práce: 14. května 2018


prof. Ing. Zdeněk Pliva, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Josef Šedlbauer, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 10. října 2017

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou 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 bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma 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.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

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

Datum: 14.5.2018

Podpis:

Handwritten signature in blue ink, appearing to read 'mama' with a small flourish at the end.

Abstrakt

Předložená bakalářská práce se zabývá přípravou kompozitních materiálů na bázi celulózových vláken a disperzních epoxidů. První část práce nabízí základní informace o celulóze, přírodních vláknech a jejich povrchových úpravách, epoxidových pryskyřicích a jejich mechanismu vytvrzování. Dále jsou také uvedeny některé příklady kompozitů na bázi epoxidů. Druhá část popisuje pracovní postup při výrobě kompozitních materiálů s použitím viskóznové a jutové textilie a epoxidové disperze CHS EPOXY 200 V 55 a dále jejich vyhodnocování vybraných fyzikálně chemických a mechanických vlastností.

Klíčová slova: Celulóza, přírodní vlákna, epoxidy, kompozitní materiály

Abstract

The bachelor thesis deals with preparing composite materials based on cellulose fibres and dispersion epoxides. The first part gives the basic information about cellulose, natural fibres and their surface modifications, epoxide resins and their mechanism of hardening. Several examples of composites based on epoxides are presented. The second part describes a preparation of composite materials with usage of viscose and jute textiles and epoxide dispersion CHS EPOXY 200 V 55. The physical, chemical and mechanical properties are evaluated.

Key words: Cellulose, natural fibres, epoxides, composite materials

Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří jakkoliv přispěli ke zpracování mé bakalářské práce. Velké poděkování patří především panu Ing. Josefovi Večerníkovi. CSc, vedoucímu práce, za cenné rady a připomínky, stejně tak i Ing. Romanovi Pulíčkovi za jeho ochotu a pomoc během psaní bakalářské práce.

Děkuji i mé rodině, která mi umožnila studovat tuto vysokou školu. Zejména děkuji mé mámě, která mi spolu s manželkou pana Večerníka zařídila praxi a já mohla pracovat na tomto zajímavém tématu.

Obsah

I	Teoretická část	10
1	Úvod	11
2	Celulóza	12
2.1	Zdroje celulózy	12
2.2	Struktura celulózy	13
2.2.1	Molekulární struktura	13
2.2.2	Vodíkové můstky	14
2.2.3	Krystalové modifikace	15
2.3	Využití	16
2.4	Pespektiva	17
3	Přírodní vlákna	18
3.1	Rozdělení a vlastnosti přírodních vláken	18
3.2	Povrchové úpravy přírodních vláken	18
3.2.1	Alkalická úprava	19
3.2.2	Acetylace	20
3.2.3	Úprava peroxidy	20
3.2.4	Graftová kopolymerizace	20
3.2.5	Vazbová činidla (coupling agents)	21
3.2.6	Úprava manganistanem	21
3.3	Juta	23
3.4	Regenerovaná celulóza	23
3.4.1	Viskózová vlákna	24
3.4.2	Využití	25
4	Epoxidové pryskyřice	26
4.1	Vybrané typy epoxidových pryskyřic	26
4.1.1	Bisfenol A– epoxidové pryskyřice	26
4.1.2	Epoxidované novolaky	27
4.1.3	Glycidylethery alkoholů	27
4.1.4	Bio epoxidové pryskyřice	28
4.1.5	Fluor obsahující epoxidy	28

4.1.6	Fosfor obsahující epoxidy	28
4.1.7	Křemík obsahující epoxidy	29
4.1.8	Epoxidové disperze	29
4.2	Mechanismus vytvrzování epoxidových pryskyřic	30
4.2.1	Vytvrzovací proces	30
4.2.2	Vytrčovací činidla	31
4.2.3	Vytvrzování při pokojové teplotě	33
4.2.4	Vytvrzování teplem	33
4.2.5	Foto – vytvrzování	33
5	Kompozity na bázi epoxidů	34
5.1	Rozdělení kompozitů	34
5.1.1	Vláknové kompozity	34
5.1.2	Částicové kompozity	35
5.2	Modifikace termoplasty	35
5.3	Anorganické kompozity	36
5.4	Kompozity s uhlíkovými vlákny	36
5.5	Jílové nanokompozity	36
5.6	Kompozity s uhlíkovými nanotrubičkami	36
5.7	Příklady technologie výroby	37
5.7.1	Ruční kladení	37
5.7.2	Lisování za tepla a tlaku	37
5.7.3	Pultruze	37
5.7.4	Injektform	37
II	Experimentální část	38
6	Experimentální materiál	39
6.1	Použité chemikálie	39
6.1.1	Výpočet teoretického množství tvrdidla	39
6.2	Použité textilie	40
7	Pracovní postup	41
7.1	Alkalická úprava	41
7.2	Nanesení disperze	41
7.3	Sušení a tepelná úprava	41
7.4	Testování neupravené textilie	42
8	Výsledky	43
8.1	Trhací zkoušky	43
8.1.1	Trhací zkoušky surové jutových textilie	43
8.1.2	Trhací zkoušky alkalicky upravené jutové textilie	43
8.1.3	Trhací zkoušky kompozitů z juty	44
8.1.4	Trhací zkoušky surové viskózy	47
8.1.5	Trhací zkoušky kompozitů z viskózy	47

8.1.6	Trhací zkoušky kompozitů po 2h varu ve vodě	48
9	Zhodnocení výsledků a závěr	51

Část I
Teoretická část

1 Úvod

Kvůli velké produkci plastů, využívaných prakticky ve všech sférách běžného života, dochází ke vzniku obrovského množství plastického odpadu. Snaha omezit ropné produkty v posledních letech vede k investicím do environmentálně přívětivých materiálů, které by je nahradily. Přírodní vlákna a polymery hrají v tomto případě důležitou roli. Díky jejich nízké hustotě a struktuře mají přírodní vlákna velmi dobré akustické a tepelně izolační vlastnosti a vykazují výhodnější vlastnosti ve srovnání se skleněnými vlákny.

Celulózová vlákna mají fascinující strukturu a spoustu atraktivních vlastností, patří mezi ně obnovitelnost, biodegradabilita, biokompatibilita, termická a chemická stabilita a šetrnost k životnímu prostředí. Navíc se z ekonomického hlediska jedná o levný a dostupný materiál, který s sebou navíc přináší vysokou pevnost v tahu a vysoký modul pružnosti. Za pokles mechanických vlastností v kompozitu může být nekompatibilita povrchů celulózových vláken a matrice polymeru, kterou způsobuje polární charakter a hydrofobita celulózy a v mnoha případech hydrofilní matrice. Fyzikálními a chemickými metodami lze dosáhnout různých struktur, které se následně dají použít v různých aplikacích, např. v papírnictví, textilním a stavebním průmyslu, v kompozitech a mnoha dalších. [29]

Cílem bakalářské práce je předložení informací o současném stavu kompozitních materiálů na bázi celulózových vláken a disperzních epoxidů a jejich příprava. Pro jejich výrobu byla použita viskózní a jutová textilie a využit aminový způsob vytvrzování. Fyzikálně chemické a mechanické vlastnosti připravených kompozitních materiálů byly vyhodnocovány stanovením modulu pružnosti a pevnosti v tahu v závislosti na teplotě a vlhkosti pomocí trhacích zkoušek.

Kapitola o celulóze pojednává o základních vlastnostech, zdrojích a struktuře. Třetí kapitola o přírodních vláknech popisuje jejich povrchové úpravy a detailněji se věnuje jutě a viskóze, jelikož se jedná o materiály, se kterými se v této bakalářské práci pracuje. V kapitole epoxidové pryskyřice jsou rozebrány různé typy epoxidových pryskyřic včetně epoxidových disperzí, které je nutno zdůraznit, protože právě epoxidová vodní disperze byla použita pro přípravu kompozitních materiálů. Kromě informací o chemické struktuře a jejich vlastnostech je popsán vytvrzovací proces a představeny různá vytvrzovací činidla. V páté kapitole jsou uvedeny příklady kompozitů a vybrané technologie výroby. Praktická část se zabývá postupem práce při výrobě kompozitních materiálů, detailně jsou popsány všechny kroky. Následně jsou zpracovány výsledky z trhacích zkoušek a vyhodnoceny vlastnosti kompozitů.

2 Celulóza

Celulóza je jedním z nejrozšířenějších biopolymerů na Zemi. Celková produkce celulózy představuje asi $1,5 \cdot 10^{12}$ tun za rok. Patří mezi důležité obnovitelné zdroje organických materiálů. Po prvé byla izolována v roce 1838 francouzským chemikem Anselmem Payenem, kterému se povedlo ji vyextrahovat ze zelených rostlin, její elementární složení následně popsal o čtyři roky později. Nejčastěji se vyskytuje v přírodě spolu s dalšími látkami – ligninem a hemicelulózou a tvoří s nimi kompozitní materiál. Tento polysacharid je hlavní složkou rostlinných buněk a zastupuje 50 % dřevin. Dodává jim pevnost a odolnost vůči vnějším vlivům. Kromě toho je důležitým zdrojem potravy většiny živočichů. Za nejcistší celulózu (99%) můžeme považovat vlákna ze semen bavlny, naopak nejméně ji nalezneme v listech rostlin, kde se její obsah pohybuje kolem 10-20 %. Chemickými procesy je možné převést celulózu na umělou celulózu (viskózu), která se používá v průmyslovém měřítku pro výrobu derivátů, např. nitrátu celulózy (nitrocelulózy) nebo acetátu celulózy (acetátového hedvábí). Celulóza se skládá z glukózových jednotek, které se při syntéze shlukují do mikrofibril o extrémní délce, čímž se získá pravidelná síť, která je propojena vodíkovými můstky. Díky velkému sklonu jednotlivých celulózových vláken tvořit krystaly pomocí intermolekulárních vodíkových můstků, se stává celulóza nerozpustná ve vodě.

2.1 Zdroje celulózy

Hlavním zdrojem celulózy jsou rostliny, kde hraje důležitou roli v jejich struktuře. V průměru se vyskytuje v 33 % každé rostliny. Buněčné stěny dřeva se skládají především z mikrofibril celulózy, hemicelulózy, ligninu a velmi malého množství různých extraktů, které dohromady tvoří kompozit. Obsah celulózy v rostlinách závisí na typu rostliny, např. dřevo obsahuje 40-50 wt%, zatímco bavlnu můžeme považovat za zdroj téměř čisté celulózy (80-95 wt%). V tabulce 2.1 můžeme vidět obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu v běžných zemědělských produktech. Právě dřevo s bavlnou patří mezi hlavní zdroje pro všechny celulózové produkty, jako je textil, konstrukční materiály a mnohé další v závislosti na celulózových derivátech (celofán, umělé hedvábí, acetát celulózy). Kvůli přítomnosti hemicelulózy a ligninu se stává funkcionalizace celulózy obtížnější, proto je odstranění těchto složek součástí produkce kompozitů založených na celulóze. O kompozitech na bázi celulózy lze říct, že jsou biodegradabilní, snadno se převádějí na malé molekuly vody a oxidu uhličitého. Produkovaný CO_2 absorbují rostliny při procesu fotosyntézy. Kromě vyšších rostlin

může být celulóza získávána i z dalších přírodních zdrojů, např. různých druhů živočichů, hub, bakterií, planktonu, řas a minerálů. Stejně jako při fotosyntéze u rostlin, jednobuněčný plankton a řasy jsou schopny syntetizovat celulózu díky absorbovanému oxidu uhličitému. Tyto organismy však často požadují navíc glukózu nebo jiný organický substrát syntetizovaný při fotosyntéze, aby ji mohli sestrojít. Existuje pouze jedna skupina organismů (urochordates), kteří mají schopnost biosyntézy celulózy. Tento typ celulózy je produkován přímo jako vláknitá síť, která neobsahuje lignin, hemicelulózu nebo jiné organické produkty. Je velmi krystalická a má vysoký stupeň polymerizace. Tvorba těchto laboratorních kultur je velmi atraktivní přístup k tvorbě čisté celulózy, kterým se zabývá spousta organických a polymerních chemiků. [29]

Lignocellulosic materials	Cellulose (%)	Hemicellulose (%)	Lignin (%)
Hardwoods stems	40–55	24–40	18–25
Softwood stems	45–50	25–35	25–35
Nut shells	25–30	25–30	30–40
Com cobs	45	35	15
Grasses	25–40	35–50	10–30
Paper	85–99	0	0–15
Wheat straw	30	50	15
Sorted refuse	60	20	20
Leaves	15–20	80–85	0
Cotton seed hairs	80–95	5–20	0

Obrázek 2.1: Obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu v běžných zemědělských produktech [29]

2.2 Struktura celulózy

2.2.1 Molekulární struktura

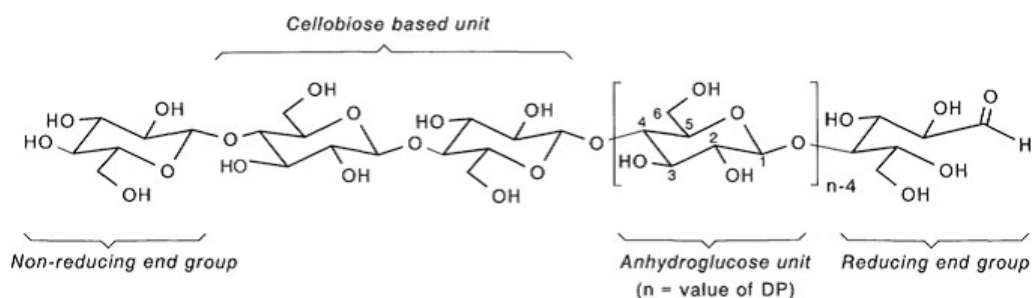
Chemickým a fyzikálním vlastnostem můžeme porozumět ve chvíli, kdy získáme znalosti o její chemické povaze v závislosti na její struktuře a morfologii v pevné fázi. [29] Celulóza má sumární vzorec $(C_6H_{10}O_5)_n$. Z 50 % se skládá z uhlíku, 6 % vodíku a 43 % kyslíku. [15] Z chemického hlediska se jedná o polysacharid buněčných stěn, který je složený z β -glukózových stavebních jednotek, které jsou v šestičlenném kruhu a nazývají se pyranózy a jsou na sebe vázány glykosidickou vazbou mezi uhlíky C-1 a C-4. Jednotlivé glukózové jednotky jsou vůči sobě pootočený o 180° a zaujímají židličkovou konformaci, která vykazuje nejmenší energetickou náročnost.

Celulóza je typický polymer vzniklý polykondenzací, je tvořena lineárním řetězcem, který se dále nevětví. Konce celulózy se chemicky liší, jak můžeme vidět na obrázku 2.2. Hydroxylová skupina na C-1 je aldehydová skupina, která se může

redukovat. Na druhé straně řetězce leží hydroxylová skupina na uhlíku C-4 a v tomto případě se jedná o neredukující konec. [26, 2]

Změny v molekulární struktuře jsou způsobeny buď hydrolyzou, nebo oxidací celulóзовých řetězců. Tyto reakce většinou nastávají na povrchu vláken nebo v amorfních oblastech. [2]

Číslo n značí stupeň polymerizace (DP – degree of polymerization), což je počet opakujících se jednotek v řetězci molekuly a závisí na zdroji celulózy. Např. ve dřevě je stupeň polymerizace v průměru 10 000 a v přírodní bavlně 15 000. [29] Nicméně pokud je celulóza izolovaná z přírodních zdrojů je vždy polydisperzní, skládá se z různých makromolekul, které mají stejné chemické složení, ale liší se délkou řetězce. Stupeň polymerizace se obvykle zjišťuje viskozimetricky po rozpuštění v rozpouštědle jako je např. hydroxid měďnatý. Stupeň polymerizace velmi závisí na metodě, jakou se celulóza izoluje a upravuje. Celulóza používaná v praxi má DP v průměru mezi 800 až 3000. Kromě viskozimetrie existují další techniky, gelové chromatografie (size-exclusion chromatography) nebo techniky využívající rozptyl světla, které nám dávají informaci o molární hmotnosti.



Obrázek 2.2: Struktura celulózy [29]

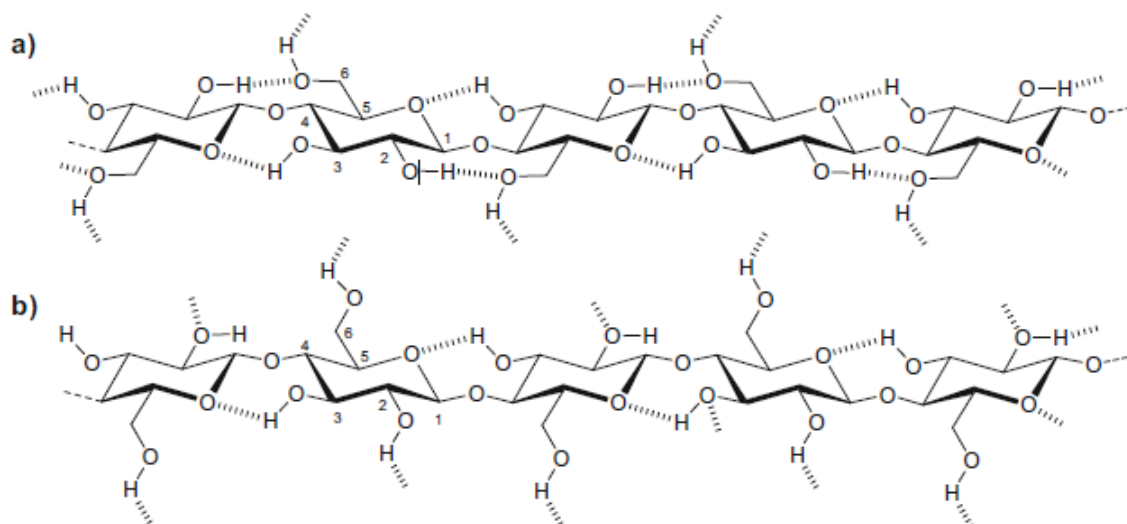
2.2.2 Vodíkové můstky

Jak již bylo zmíněno, celulóza je nerozvětvený řetězec glukózových jednotek. Má zajímavý systém vodíkových vazeb, viz obrázek 2.3, které velmi ovlivňují její vlastnosti. Limitují její rozpustnost ve většině rozpouštědel, ovlivňují reaktivitu hydroxylových skupin a její krystalinitu. Hydrofobní oblasti v okolí uhlíkových atomů také ovlivňují celkové vlastnosti, včetně rozpustnosti.

Tři hydroxylové skupiny každé anhydroglukózové jednotky spolu s atomy kyslíku D-glukopyranózového kruhu a glykosidickou vazbou interagují v rámci řetězce nebo s jinými celulóзовými řetězci a formují tak intra a inter molekulární vodíkové můstky. Ty způsobují agregaci jednotlivých řetězců dohromady a tím vytvářejí pěkně uspořádanou a vysoce stabilní strukturu. Spolu s glykosidickými vazbami jsou intramolekulární vodíkové můstky zodpovědné za tuhost celulóзовého polymeru, proto je celulóza považována na semi-flexibilní polymer, který má vysokou viskozitu a velkou tendenci krystalizovat nebo tvořit vlákna. Velké množství vodíkových můstků v krystalických oblastech způsobují nerozpustnost ve většině rozpouštědel, včetně vody a běžných organických rozpouštědlech a zabraňují jejímu tavení. V amorfních

oblastech, které nejsou tak uspořádané, jsou řetězce dál od sebe a vodíkové můstky se lépe tvoří mezi ostatními molekulami vody. Celulóza tím pádem absorbuje vodu, což způsobuje její bobtnání, nikoliv rozpuštění.

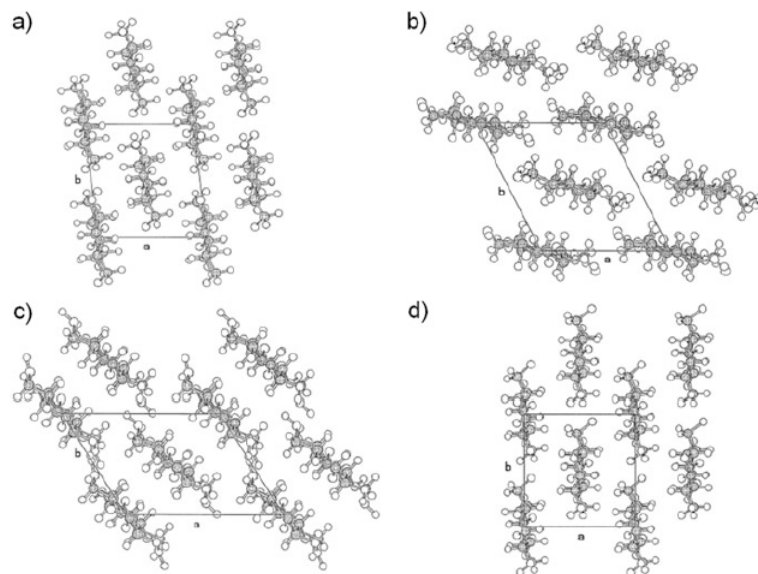
Celulóza s různou krystalovou strukturou má rozdílný systém vodíkových můstků. Detaily těchto struktur a jejich vliv na vlastnosti jsou stále předmětem mnoha diskuzí. [2]



Obrázek 2.3: Vodíkový systém (a) celulózy I a (b) celulózy II [2]

2.2.3 Krystalové modifikace

Vzhledem k uspořádání vodíkových můstků existuje několik 3D uspořádání a druhů krystalických struktur celulózy. Uspořádání uvnitř polymerních řetězců není jednotné, vznikají často rozdíly mezi méně uspořádanými (amorfními) a více uspořádanými (krystalickými) oblastmi. Krystalická struktura existuje v odlišných alomorfech. Difrakcí rentgenového záření a $^{13}\text{C} - \text{NMR}$ bylo zjištěno, že celulóza může krystalovat ve dvou rozdílných fázích – I_α a I_β . Celulóza produkovaná primitivními organismy krystalizuje do fáze I_α a má monoklinickou symetrii a celulóza z rostlin se skládá hlavně z I_β a má symetrii triklinickou. [2] Celulóza I může být transformována v termodynamicky stabilní celulózu II regenerací z rozpuštěného stavu nebo mercerizací. Jedná se však o nevratný přechod, který se používá pro zlepšení kvality přírodních vláken. Zpracování celulózy alkalickými látkami (např. hydroxidem sodným) je navíc klíčový krok pro aktivaci polymeru před jeho chemickou modifikací. Struktura celulózy II byla zjištěna difrakcí neutronů (neutron fiber diffraction analysis). Působením amoniaku a určitými aminy lze dostat z celulózy I a II formu III. Mírným ohříváním lze dosáhnout opět formu I nebo II. Celulóza III může být transformována na formu IV působením glycerolu vysokou teplotou. Modely jednotlivých forem vidíme na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Model (a) celulózy I_{β} , (b) celulózy II, (c) celulózy III a (d) celulózy IV [2]

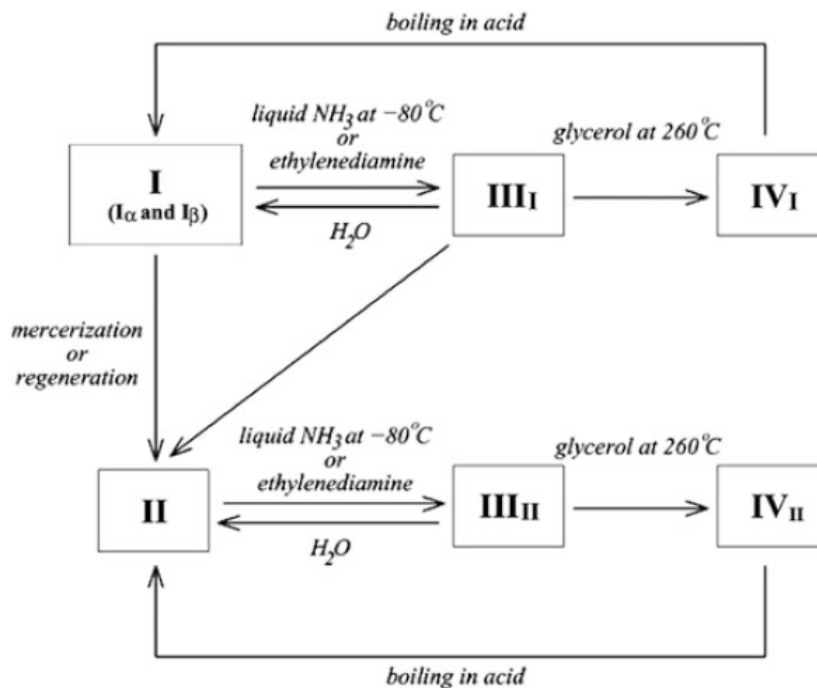
Kromě krystalických oblastí jsou zde také amorfni a nekystalické oblasti, které ovlivňují fyzikální a chemické vlastnosti. Interakce mezi pevnou celulórou a vodou, enzymy, reaktivními a adsorpčními látkami nastávají nejprve v amorfniích a nekystalických doménách nebo na povrchu krystalů.

Co se týče použití celulózy a její chemické deprivatizace, krystalové struktury I a II jsou důležité. Nejsou zavedeny žádné technické procesy nebo produkty založené na bázi celulózy, které by nevyužívaly tyto krystalické struktury.

Na obrázku 2.5 můžeme vidět transformaci jednotlivých polymorfů.[29]

2.3 Využití

Celulóza se získává izolací ze dřeva, ze kterého se odstraňují ostatní složky, jako je lignin, hemicelulóza a oleje. Velké uplatnění nachází v medicíně jako obvazový materiál a vata. Celulózová vlákna se používají v textilním a papírenském průmyslu nebo na přípravu hygienických potřeb. Vyrábí se z něj papír a balicí materiál, protože celulóza je hlavní složkou buničiny, bavlny, lnu a dalších rostlinných vláken. V potravinářství je mikrokrystalická celulóza nebo celulóza ve formě prášku používána jako stabilizátor a zahušťovadlo. Využívány jsou také deriváty celulózy, např. jako lepidla, ochranné nátěry nebo výbušniny. Známá jsou umělá vlákna viskózy, ze kterých získáváme umělé hedvábí a celofán. [27, 33] Vzhledem k tomu, že se plasty staly nedílnou součástí našich životů a jejich struktura často omezuje míru jejich použitelnosti, např. kvůli pevnosti a tepelné odolnosti, je tendence vytvářet kompozitní materiály na bázi přírodních vláken, kde je možné kombinovat mechanické vlastnosti, a tím nahradit plasty v mnoha odvětvích průmyslu. [31]



Obrázek 2.5: Transformace celulózy do jejich různých polymorfů [29]

2.4 Perspektiva

Celulóza je fascinující biopolymer, který má spoustu využití v nejrůznějších aplikacích. Nicméně je zde několik výzev, aby tento dostupný a obnovitelný přírodní polymer mohl být dále využíván. Jedna z nevýhod celulózy je její chemická nečistota. Jak bylo dříve detailněji probráno, přírodní vlákna jsou uložena v matrici ostatních organických látek. Čistá celulóza může být extrahována pouze z buněčných stěn použitím různých mechanických, chemických a enzymatických procesů. Většina těchto procesů zahrnovala využití vysoké teploty a pH, uvolňování organických sloučenin síry nebo způsobovala kontaminaci vody, jakož i degradaci ligninu a hemicelulózy. Jak separovat a vyčistit celulózu a využít další složky biomasy je jedna z výzev v oblasti materiálů založených na přírodních látkách. Další nevýhoda je omezená zpracovatelnost. Ačkoli celulóza je lineární polymer s jednoduchou strukturou, je zřejmé, že hydroxylové skupiny a jejich schopnost tvořit vodíkové vazby hrají hlavní roli při krystalizaci a také upravují fyzikální vlastnosti tohoto polymeru. To vede k velkému problému - celulóza před tavením degraduje. To znamená, že celulóza musí být buď rozpuštěna v přímých rozpouštědlech, nebo převedena na derivát a poté zpracována. [29]

3 Přírodní vlákna

V minulosti nebyla přírodní vlákna tolik využívána jako výztuže pro polymerní materiály kvůli problémům, které byly spojeny s jejich použitím. Jednalo se o nízkou tepelnou stabilitu, k rozkladu docházelo při teplotách 230–250 °C. Hydrofilní povaha povrchu vlákna kvůli přítomnosti polárních skupin způsobovala slabou adhezi mezi vlákny a hydrofobní maticí polymeru. Hydrofilní povaha vedla k bobtnání vláken a vlhkost zhoršovala jejich mechanické vlastnosti. Vlastnosti vláken také závisí na kvalitě sklizně, délky života a těla rostliny, ze které jsou extrahovány. Špatná adheze, nízká degradační teplota a slabá odolnost vůči vlhkosti dělala přírodní vlákna méně atraktivní než syntetická (např. skleněná, karbonová, aramidová). Nicméně produkce kompozitů vyztužených syntetickými vlákny vyžadovala velké množství energie, a tak se vrátila pozornost zpět k přírodním vláknům, které potřebují o více než polovinu energie méně. [7]

3.1 Rozdělení a vlastnosti přírodních vláken

Přírodní vlákna se dělí podle jejich původu na živočišná, rostlinná a minerální. Mezi nejpoužívanější patří právě rostlinná vlákna díky jejich dostupnosti a obnovitelnosti v kratší době než u ostatních vláken. Mezi vlákna pocházející z listů řadíme abakové, ananasové, banánové, sisalové a mnohé další, ze semen například bavlnu, z lýka len, konopí a jutu a z plodů kokosové vlákno, kapok nebo kokosový olej.

Fyzikální a mechanické vlastnosti závisí na chemickém složení jednotlivých vláken (celulóza, hemicelulóza, lignin, pektin, vosky atd.) a také na půdních vlastnostech, klimatu a způsobu jejich zpracování.

Důležité vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 3.1. Nejvhodnějšími kandidáty jako výztuž do kompozitů jsou přírodní vlákna z lýka získaná extrakcí ze stonků juty, kenafu, lnu a konopí kvůli jejich pevnosti v tahu.

Tato bakalářská práce se bude zabývat především jutou, proto bude rozebrána více do detailu.

3.2 Povrchové úpravy přírodních vláken

Příspěvek vláken ve finálních vlastnostech kompozitu závisí na jejich mechanických vlastnostech, typu, orientaci, objemovém podílu vláken, dále na rozhraní vlákna a matrice a způsobu výroby kompozitu. Hlavní nevýhody přírodních vláken musí

Plant fibre	Tensile strength (MPa)	Young's modulus (GPa)	Specific modulus (GPa)	Failure strain (%)	Length of ultimates, l (mm)	Diameter of ultimates, d (μm)	Aspect ratio, l/d	Microfibr angle, θ (°)	Density (kg.m ⁻³)	Moisture content (eq.) (%)
Cotton ^s	300-700	6-10	4-6.5	6-8	20-64	11.5-17	2752	20-30	1550	8.5
Kapok ^s	93.3	4	12.9	1.2	8-32	15-35	724	-	311-384	10.9
Bamboo ^b	575	27	18	-	2.7	10-40	9259	-	1500	-
Flax ^b	500-900	50-70	34-48	1.3-3.3	27-36	17.8-21.6	1258	5	1400-1500	12
Hemp ^b	310-750	30-60	20-41	2-4	8.3-14	17-23	549	6.2	1400-1500	12
Jute ^b	200-450	20-55	14-39	2-3	1.9-3.2	15.9-20.7	157	8.1	1300-1500	12
Kenaf ^b	295-1191	22-60	-	-	2-61	17.7-21.9	119	-	1220-1400	17
Ramie ^b	915	23	15	3.7	60-250	28.1-35	4639	-	1550	8.5
Abaca ^l	12	41	-	3.4	4.6-5.2	17-21.4	257	-	1500	14
Banana ^l	529-914	27-32	20-24	1-3	2-3.8	-	-	11-12	1300-1350	-
Pineapple ^l	413-1627	60-82	42-57	0-1.6	-	20-80	-	6-14	1440-1560	-
Sisal ^l	80-840	9-22	6-15	2-14	1.8-3.1	18.3-23.7	115	10-22	1300-1500	11
Coir ^f	106-175	6	5.2	15-40	0.9-1.2	16.2-19.5	64	39-49	1150-1250	13

Obrázek 3.1: Důležité vlastnosti přírodních vláken [7]

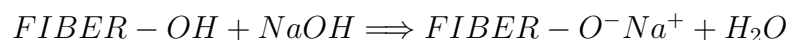
být překonány dříve, než se začnou používat v kompozitu. Největší znepokojení způsobuje jejich hydrofilní povaha, způsobená přítomností polárních skupin, vedoucí ke špatné adhezi mezi vláknem a hydrofobní maticí polymeru. Přírodní vlákna jsou nekompatibilní s nepolárními–hydrofobními termoplasty, jako jsou třeba polyolefiny.

Existuje několik fyzikálních úprav (např. plazmou), ale v dnešní době se mluví především o chemických. Tyto úpravy čistí povrch vláken a modifikují ho, čímž zabraňují vlhkosti a zvyšují drsnost povrchu. Jelikož přírodní vlákna obsahují hydroxylové skupiny z celulózy a ligninu, tak se dají chemicky modifikovat.

Mercerizací, akrylací, acetylací, ošetření izokyanátem, silanem nebo peroxidem a dalšími činidly získala přírodní vlákna větší pevnost a adhezi k matici. [7]

3.2.1 Alkalická úprava

Alkalická úprava přírodních vláken se také nazývá mercerizace. Jde o běžnou metodu, která zvyšuje kvalitu vláken. Jedná se o hydrolýzu amorfních částí celulózy, takže po alkalické úpravě má celulóza větší krystalinitu. [7] Schéma reakce je:



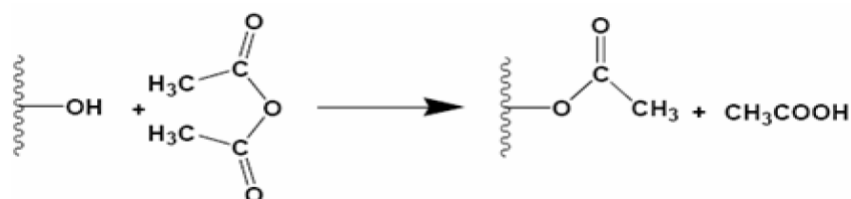
Vlákna se macerují v roztoku hydroxidu sodného, čímž se zlepšuje přilnavost k matici tím, že se z povrchu odstraňují nečistoty jako je lignin, hemicelulóza, pektin a vosk. Ve struktuře celulózy se narušují vodíkové můstky, a tím dochází ke zvýšení drsnosti povrchu. Hydroxylové skupiny se redukují a vlákna se stávají odolnější vůči vlhkosti. [8]

Mercerizace má dlouhotrvající efekt na mechanické vlastnosti, hlavně pevnost a tuhost. Zvyšuje počet reaktivních míst, zlepšuje smáčivost, má vliv na stupeň polymerizace a orientaci molekul v krystalu celulózy. Při použití vysoké koncentrace NaOH může docházet k nadměrné extrakci ligninu a hemicelulózy, a tím k poškození buněčných stěn. [7]

3.2.2 Acetylace

Acetylace byla původně aplikována na celulózu obsaženou ve dřevě, aby stabilizovala buněčnou stěnu vůči vlhkosti. Je založena na reakci hydroxylových skupin buněčných stěn lignocelulózových materiálů s acetylovou skupinou. Tato úprava způsobí substituci hydroxylových skupin acetylovými, čímž se modifikují vlastnosti polymeru a ten se stane hydrofobním.

Při reakci dochází k tvorbě kyseliny octové jako vedlejšího produktu, který je nutno odstranit před použitím vláken. [19] Reakce běží podle následujícího schématu:



Obrázek 3.2: Schéma acetylační reakce

3.2.3 Úprava peroxidy

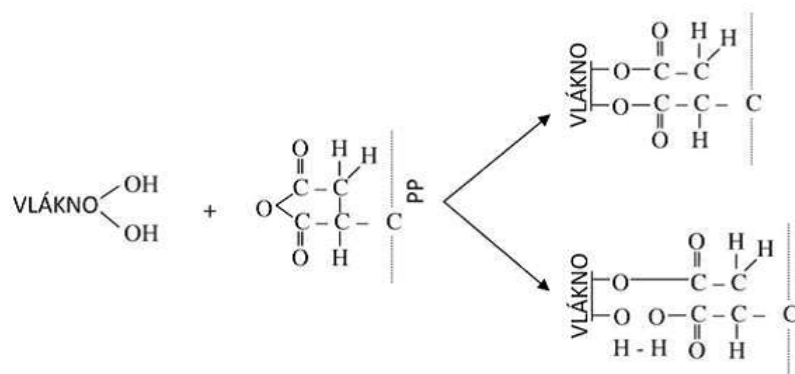
Úprava peroxidy je jednoduchý proces, kterým lze zlepšit mechanické vlastnosti vláken. Organické peroxidy jsou schopny se rozložit na volné radikály, které dále reagují s hydroxylovými skupinami matrice a celulózovými vlákny. Používá se 6% benzoylperoxid nebo dikumylperoxid rozpuštěný v acetonu 30 minut po alkalické úpravě při teplotě 70 °C. Zvýšená teplota podporuje rozklad peroxidu.

3.2.4 Graftová kopolymerizace

Graftové neboli roubované kopolymery jsou takové polymery, které mají lineární strukturu jednoho polymeru a větve jsou od polymeru druhého. Při této syntéze se tvoří aktivní centra, volné radikály nebo chemické skupiny, které se zapojují do iontové polymerizace nebo polykondenzace.

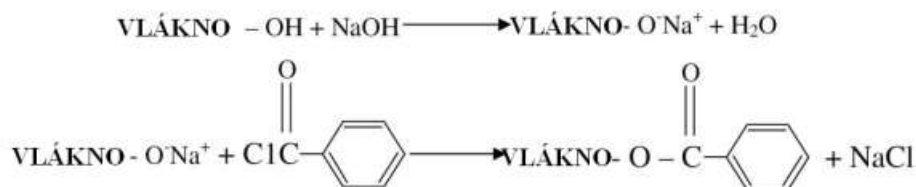
Bylo zjištěno, že úprava celulózových vláken polypropylenem navázaným na anhydrid kyseliny maleinové (MAPP) zabezpečila tvorbu kovalentních vazeb na fázovém rozhraní, čímž zajistila vyšší povrchovou energii vláken, tím pádem větší smáčivost a lepší adhezi k polymerní matrici. Příklad graftové polymerizace je vidět na obrázku 3.3.

Modifikace celulózových vláken esterifikací zlepšuje některé vlastnosti, proto mají tak různorodé aplikace. Hydroxid sodný hraje důležitou roli ve formování meziproduktů s vlákny, které jsou následně schopny rychlejší nukleofilní adice s epoxidy, alkylovými halogenidy, benzoylchloridem, akrylonitrilem a formaldehydem.



Obrázek 3.3: Chemická reakce celulóze s MAPP [1]

Po tom, co jsou celulóze vlákna aktivovaná NaOH, se často uplatňuje tzv. benzoylace. Jedná se o snižování hydrofilní povahy benzoylchloridem, viz schéma 3.4



Obrázek 3.4: Schéma úpravy benzoylchloridem [8]

3.2.5 Vazbová činidla (coupling agents)

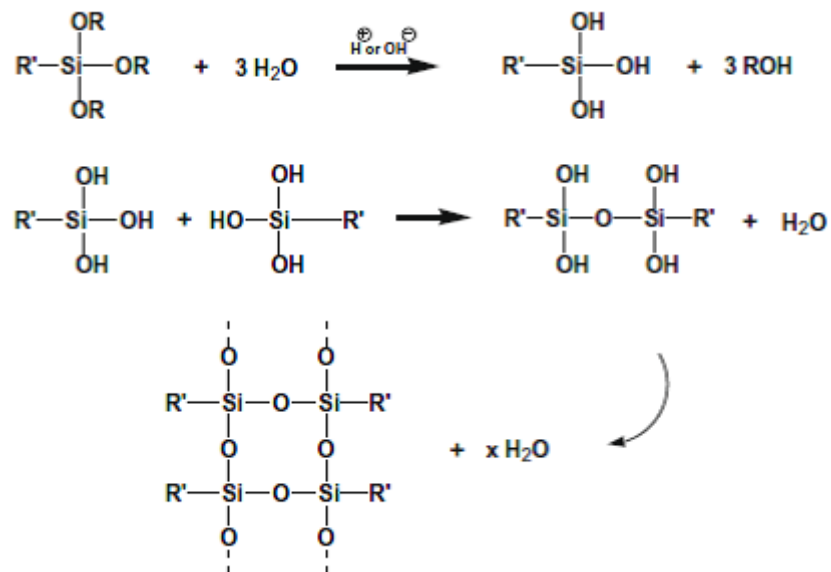
Vazbová činidla obvykle zabezpečují perfektní spojení dvou rozhraní. Mezi nejefektivnější patří silany. Měly by obsahovat reaktivní koncové skupiny (např. alkoxy skupiny), které na jedné straně reagují s matricí a na druhé straně s hydroxylovými skupinami vláken. Interakce činidla s vlákny probíhá v několika krocích. Silanové monomery hydrolyzují v přítomnosti vody a katalyzátorů (zásady, kyseliny) za vzniku reaktivních silanolových skupin. Zároveň probíhá i kondenzace těchto skupin, viz obrázek 3.5.

Reaktivní silanolové monomery se adsorbují na hydroxylové skupiny vlákna pomocí vodíkových můstků viz obrázek 3.6.

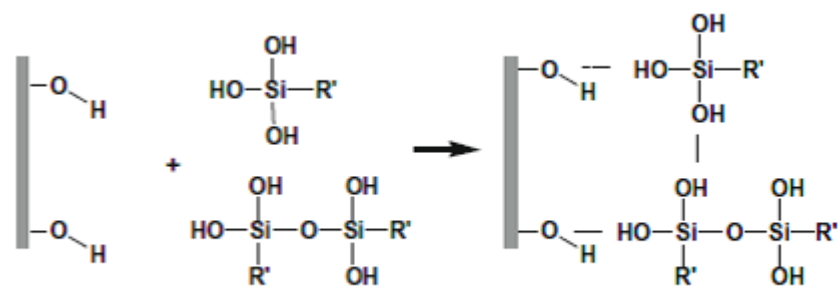
Volné silanolové skupiny mohou reagovat i mezi sebou a vytvářejí pevnou polysiloxanovou skupinu se silnými $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ vazbami. Při zahřívání se vodíkové vazby rozpadají, uvolňuje se voda a vznikají kovalentní vazby $-\text{Si}-\text{O}-\text{C}-$, viz obrázek 3.7.

3.2.6 Úprava manganistanem

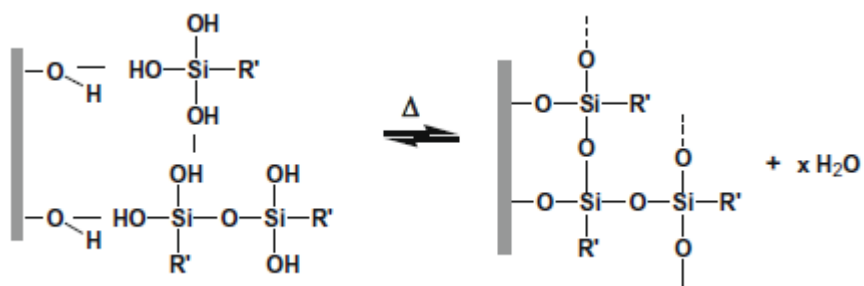
Ke snížení hydrofility vláken, a tím absorpce vody, se používají různé koncentrace manganistanu draselného rozpuštěného v acetonu. Po alkalické úpravě se vlákna



Obrázek 3.5: Hydrolyza a vlastní kondenzace [36]



Obrázek 3.6: Adsorpce [36]



Obrázek 3.7: Chemické navázání [36]

macerují 1 až 3 minuty v tomto roztoku. Jedná se o jednu z nejlepších metod, která zlepšuje lepší spojení mezi vláknem a polymerem. [7]

3.3 Juta

Juta je označení pro rostlinná vlákna nebo také pro rostlinu, která nemá tak náročné požadavky, potřebuje déšť a malé množství hnojiva nebo pesticidů. Jedná se o jedno z nejdostupnějších přírodních vláken, je druhým nejdůležitějším rostlinným vláknem po bavlně díky jeho všestrannosti. Jutová vlákna jsou dlouhá, měkká a lesklá. Jejich produkce je soustředěna převážně v Bangladéši. Indie je největším světovým producentem.

Jutové vlákno se získává z kmene rostliny řezáním (retting), stonky se dávají dohromady a následně se ponoří do tekoucí vody. Po řezání následuje stripping (strip = proužek), při kterém se oškrábe nevláknenná hmota.

Juta je velmi žádaná díky její nízké ceně, měkkosti, délce a rovnoměrnosti vláken. Pro některé účely byla nahrazena syntetickými materiály, ale v mnoha případech se stále využívá, díky její biodegradabilitě (např. kontejnery pro výsadbu mladých stromů mohou být zasazeny přímo bez narušení kořenů, jutová tkanina zabraňuje vzniku eroze). Dále se vlákna používají např. na výrobu pytlů, lan a rohoží. Vlákna jsou také přidávána do záclon, křesel, kobereců a také do podložek pro linoleum. Mohou se používat samostatně nebo se míchají s jinými typy vláken pro výrobu lan. Hrubé konce rostlin se používají k výrobě levných tkanin, naopak velmi jemné lze oddělit a vyrobit z nich i imitaci hedvábí. Jutová vlákna se také používají pro výrobu papíru, což může z části vyřešit problém s rostoucí nespokojeností nad ničením lesů. Juta byla používána v tradičních textilních strojích. Hlavní průlom však přišel, když se v automobilech, buničině, papíru a nábytku začala používat juta a její vlákna v kompozitech. V těchto případech přestáváme mluvit o jutě jako textilním vláknem, ale jako o tzv. dřevěném vláknem.

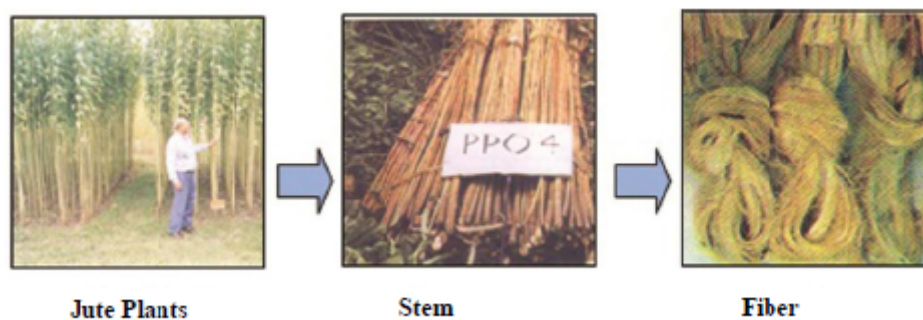
Juta má spoustu výhod jakožto domácí textil. Může nahradit bavlnu nebo se s ní mísit. Je to barevné, silné a trvanlivé vlákno, které dokáže ochránit před UV zářením a zvukově a tepelně izolovat. Má nízkou tepelnou vodivost a antistatické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou také důvody, proč může být juta použita ve vysoce výkonných technických textiliích.

Juta je nejvíce šetrná k životnímu prostředí počínaje od zasazení rostliny. Její vysušená vlákna mohou být recyklována více než jednou.

Zajímavý produkt z juty jsou tzv. geotextilie. Používají se v zemědělství. Jedná se o lehce tkané textilie, které se využívají ke kontrole eroze půdy, ochraně osiva, regulaci plevelu a mnoha dalším zemědělským a terénním úpravám. Mohou být používány více než rok a jsou biologicky rozložitelná. Nechávací se hnít a tím udržují půdu a činí ji tak plodnější. [35]

3.4 Regenerovaná celulóza

O celulóze již víme, že je netavitelná a nerozpustná ve většině běžných rozpouštědel. Může být však chemicky převedena v xantogenát, nebo hydroxidem tetraaminmednatým na rozpustnou formu, která může být zpracována na vlákno nebo fólii a následně převedena zpět na celulózu s nižším polymeračním stupněm a jinou



Obrázek 3.8: Schématické zobrazení získávání vláken z juty [22]

nadmolekulární strukturou. Chemické složení se nemění. [18]

3.4.1 Viskózná vlákna

Prvním krokem přípravy viskózy je převedení celulózy na alkaliceleulózu mercerizací v 18% NaOH 45 až 60 min a následuje odlisování přebytečného hydroxidu sodného spolu s hemicelulózou.

Při zrání a xanthogenaci se alkaliceleulóza rozvlákňuje, aby se zvýšila její povrchová aktivita. Zrání probíhá při teplotě 20 až 35 °C 15 až 60 h. Ve stejnou dobu probíhá oxidace v alkalickém prostředí, čímž dochází ke snižování polymeračního stupně (např. z 1200 na 600 až 300), aby klesla viskozita roztoků.

Druhým krokem výroby je xanthogenace, při kterém vzniká tzv. xanthogenát celulózy, který je rozpustný ve vodě a hydroxidu sodném za vzniku roztoku viskózy. Probíhá podle schématu 3.9. Provádí se působením sirouhlíku s hydroxidem sodným na alkaliceleulózu. Proces trvá asi 2 hodiny při 25 °C, při 35 °C asi hodinu.

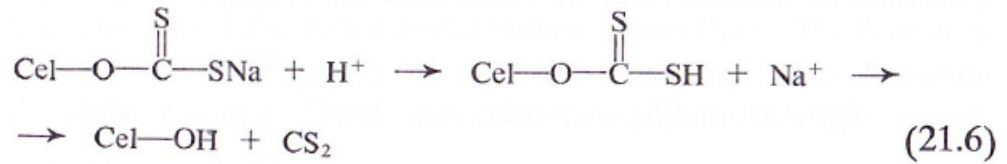


Obrázek 3.9: Xanthogenace

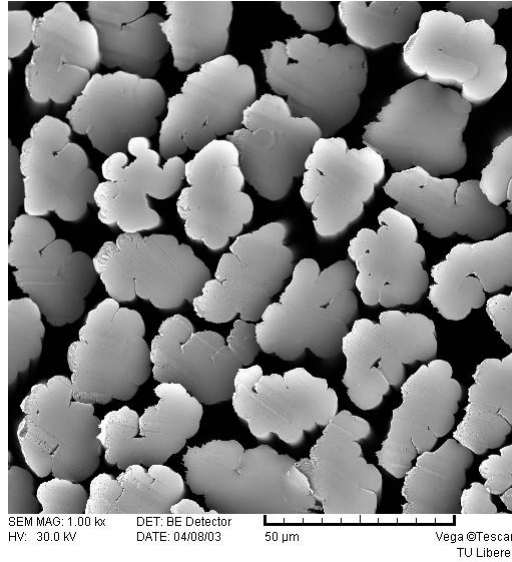
V poslední řadě se xanthogenát celulózy nechá rozpustit v 4% roztoku NaOH. Po několika hodinách se viskóza filtruje a přesouvá do zvlákňovacích roztoků kyseliny sírové a síranů (Na_2SO_4 nebo ZnSO_4). Jejich účinkem přechází sol viskózy v gel a vlákna koagulují. Xanthogenát se rozkládá a regeneruje se celulóza, viz schéma 3.10.

Odtahem vláken ze zvlákňovacích trysek dochází k podtlaku uvnitř vlákna, což způsobuje charakteristický obláčkovitý tvar průřezu vlákna, jak je vidět na obrázku 3.11.

V závěrečné fázi výroby se musí odstranit zbytky ze zvlákňovací lázně praním. Vlákna se dále mohou chemicky a mechanicky zušlechťovat, čímž se docílí lepších fyzikálních vlastností, např. pevnosti.



Obrázek 3.10: Rozklad xanthogenátu a regenerace celulózy



Obrázek 3.11: Průřez viskózového vlákna [30]

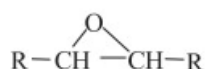
3.4.2 Využití

Kromě viskózových vláken se podobným způsobem vyrábí i fólie, které mají značně hydrofilní charakter a jsou známé pod označením celofán a používají se zejména v potravinářství. [18]

Vlákna se používají především textilním průmyslu, kde se kombinují např. s bavlnou nebo vlnou. Ve farmakologickém průmyslu se používá na výrobu různých gáz a obvazů. [33]

4 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou definovány jako polymery s nízkou molekulovou hmotností, které obsahují více než jednu epoxidovou skupinu. [14]

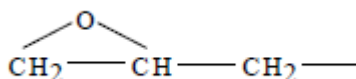


Obrázek 4.1: Epoxidová skupina

Jsou to termosety, které se vytvrzují různými vytvrzovacími činidly. Jejich vlastnosti závisí na kombinaci použité pryskyřice a vytvrzovacího činidla. Díky výborným mechanickým vlastnostem, vysoké přilnavosti k mnoha povrchům a dobré tepelné a chemické odolnosti jsou epoxidové pryskyřice využívány v mnoha oblastech. Působí např. s vlákny jako výztuž, lepidlo, využívá se jako velmi odolný povlak a zapouzdřovací materiál.

4.1 Vybrané typy epoxidových pryskyřic

Mezi nejběžnější typy epoxidových pryskyřic patří ty, které obsahují epoxidovou (oxiranovou) a glycidovou (2,3-epoxypropylovou) skupinu v molekule. [20, 12] Některé epoxidy obsahují převážně uhlíkaté řetězce, nicméně přidáním např. dusíkatých, křemíkových nebo fosforových atomů mohou být vylepšeny některé vlastnosti vytvrzených produktů. [20] V této kapitole budou rozebrány některé typy epoxidových pryskyřic.

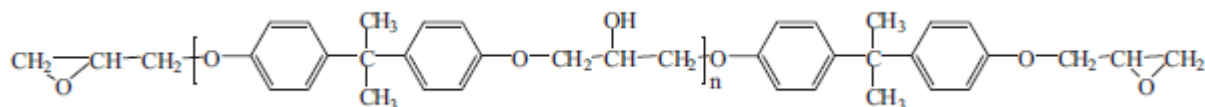


Obrázek 4.2: Glycidová skupina

4.1.1 Bisfenol A– epoxidové pryskyřice

90 % světové produkce představuje výroba epoxidů na bázi dianu – glycidyletherů. [20]

Reakcí epichlorhydrinu s bisfenolem A (2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan) za přítomnosti katalyzátoru vzniká diglycidylether bisfenolu A (DGEBA). Na obrázku 4.3 můžeme vidět jeho strukturu.



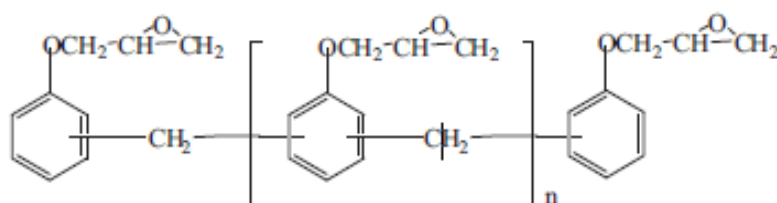
Obrázek 4.3: Chemická struktura DGEBA

Vlastnosti DGEBA závisí na počtu opakujících se strukturních jednotek. Relativní molekulovou hmotnost lze ovlivnit poměrem mezi dianem a epichlorhydrinem. [20] Molekuly s nízkou molekulovou hmotností jsou kapalné, zatímco vysokomolekulární jsou viskóznější kapaliny nebo pevné látky. [14]

V praxi se používá epichlorhydrin v přebytku (5–12 molů/1 mol dianu), protože zároveň účinkuje jako rozpouštědlo. Pro získání nejvyšší molekulové hmotnosti pryskyřice se dosáhne přímou kondenzací se sníženým množstvím epichlorhydrinu nebo polyadici s dianem. Jako katalyzátory se využívají kvartérních bází a solí, fosfoniových sloučenin, měničů iontů apod. Reakce se provádí při teplotách nad 150 °C. Sleduje se nejen výtěžek pryskyřice, obsah epoxidových skupin a organicky vázaného chloru, ale i barva, viskozita apod. [20]

4.1.2 Epoxidované novolaky

Syntézou fenolického novolaku s epichlorhydrinem získáme tzv. epoxidované novolaky s následující strukturou:



Obrázek 4.4: Chemická struktura epoxidovaného novolaku

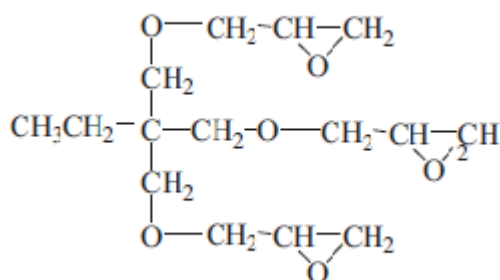
Stejně jako u bisfenol A epoxidových pryskyřic se připravují kondenzací v přebytku epichlorhydrinu. Vyšší hustota epoxidových skupin přispívá k vysoké hustotě zesílení, což má za následek vynikající chemickou a tepelnou odolnost. [14]

4.1.3 Glycidylethery alkoholů

Prvním krokem přípravy glycidyletherů je adice příslušného hydroxidu na epichlorhydrin. Vhodné jsou kyselé katalyzátory, např. etherát fluoridu boritého

nebo chloridu cíničitého. Druhým krokem je dehydrohalogenace vzniklého chlorhydrinetheru, která se provádí 30% až 40% roztokem hydroxidem sodným. [20]

Podle Jin et al. [14] se reakcí trimethylol propanu a epichlorohydrinu připraví tří-funkční epoxidová pryskyřice trimethylol propan-N-triglycidyl ether, viz 4.5. Jeho strukturu vidíme na obrázku. Tento typ pryskyřic má nízkou viskozitu, nekrytalizuje a vytvrdne již při nízkých teplotách. [20]



Obrázek 4.5: Chemická struktura trimethylol propan-N-triglycidyl etheru [14]

4.1.4 Bio epoxidové pryskyřice

V současné době roste zájem o polymery odvozené z obnovitelných přírodních zdrojů, jako jsou karbohydráty, škrob, proteiny, tuky a oleje kvůli biodegradabilitě a nízké ceně.

Rostlinné oleje jsou směsí různých triacylglycerolů, tedy esterů glycerolů a mastných kyselin, z nichž nejdůležitější je obsah nenasycených mastných kyselin. Obsahují velké množství dvojných vazeb, které mohou být snadno epoxidovány organickými peroxokyselinami nebo H_2O_2 . Epoxidované oleje mají velký potenciál v různých průmyslových aplikacích.

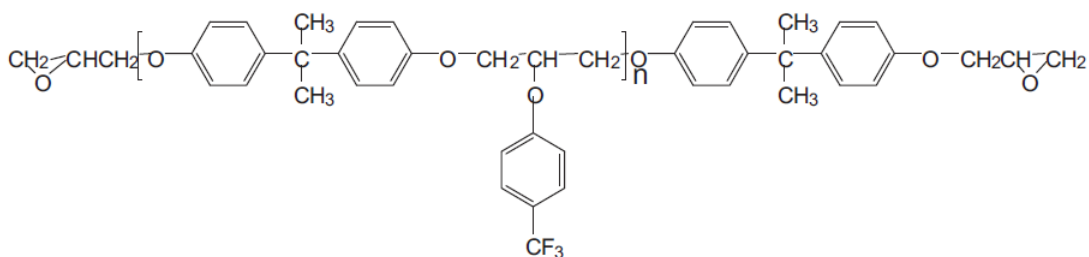
4.1.5 Fluor obsahující epoxidy

Modifikace epoxidových skupin použitím monomerů a oligomerů obsahující fluor je velmi atraktivní. Přítomnost fluoru přináší s sebou vynikající chemickou odolnost, nízký koeficient tření, nízkou dielektrickou konstantu a absorpci vody.

Byla syntetizována epoxidová pryskyřice obsahující fluor na DGEBA. [25] Její strukturu můžeme vidět na obrázku 4.6. Po vytvrzení vykazuje menší dielektrickou konstantu a výrazně lepší mechanické vlastnosti než běžná DGEBA.

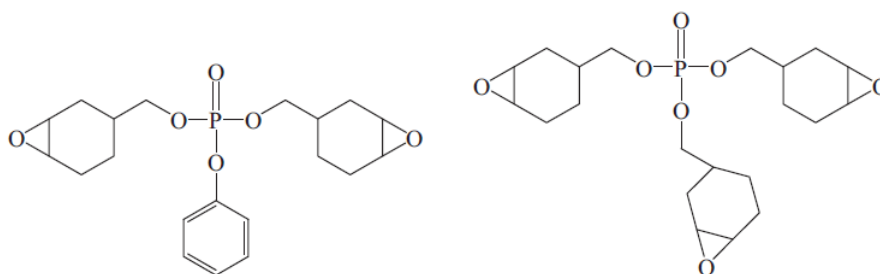
4.1.6 Fosfor obsahující epoxidy

Sloučeniny fosforu velmi zpomalují proces hoření, jsou to tzv. retardéry hoření. Bylo zjištěno, že vytváří méně toxický plyn a kouř, než sloučeniny obsahující halogeny. [38]



Obrázek 4.6: Chemická struktura DGEBA epoxidovou pryskyřici obsahující CF_3 skupinu

Zakomponování kovalentně vázaného fosforu v epoxidové pryskyřici, viz 4.7, může být dosaženo použitím sloučenin obsahující oxiranové sloučeniny s fosforem. [14]



Obrázek 4.7: Chemická struktura epoxidové pryskyřice se zabudovaným fosforem

Tyto epoxidy se mohou použít i jako recyklovatelné elektronické obalové materiály šetrné k životnímu prostředí. [21] Jsou transparentní a mají T_g 227 °C.

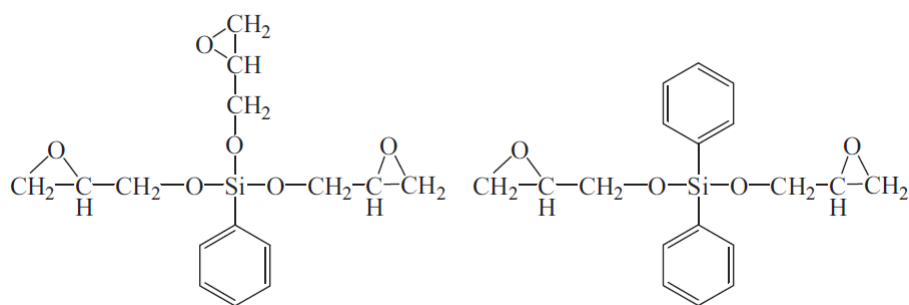
4.1.7 Křemík obsahující epoxidy

Křemík je považován také za retardant hoření, navíc má méně škodlivý dopad na životní prostředí než stávající materiály. Existuje několik přístupů, kterými lze epoxidovou pryskyřici, která obsahuje křemík, připravit. Jedním z nich je hydrosilyzace. Jedná se o zavedení siloxanů do epoxidových sloučenin, viz obrázek 4.8.

Po vytvrzení mají tyto epoxidové pryskyřice vysoké T_g , dobrou tepelnou stabilitu a mechanické vlastnosti. Využít se mohou opět jako elektronické obalové materiály.

4.1.8 Epoxidové disperze

Epoxidové disperze patří do vodou ředitelných nátěrových hmot, které jsou aplikovány především ve stavebnictví. Hlavním důvodem proč docházelo k vývoji těchto pojiv byla snaha omezit drahá, organická a toxická rozpouštědla v systému, která se odpařovala do vzduchu a docílit tak „eco-friendly coatings“. [32] Mezi další důvody patřila nehořlavost nátěrového systému obsahující vodu, čímž bylo umožněno užití otevřených máčecích lázní ve velkopřemyslové aplikaci.[20]



Obrázek 4.8: Chemická struktura epoxidové pryskyřice obsahující křemík

Existují dva způsoby, kterými lze dosáhnout ředitelnost epoxidových pryskyřic. Prvním je solubilizace, která se dosáhne chemickou modifikací. Produkty jsou označovány jako vodorozpustné pryskyřice. Jsou to pojiva, která se vyskytují ve formě polyelektrolytů a dosáhne se jich vnesením kyselých karboxylových nebo bazických dusíkatých skupin do molekuly epoxidové pryskyřice, které neutralizací tvoří soli umožňující rozpustnost ve vodě. Druhá skupina vodou rozpustných epoxidových pryskyřic se připravuje emulgací. Tento typ pryskyřic se disperguje pomocí emulgátorů ve vodě. Označují se jako emulze nebo disperze (latexy). Velikost rozptýlených makromolekul ve vodě ve formě jemných kapek nebo částic jsou v průměru větším než $0,1 \mu\text{m}$. [20]

Aplikace vodou ředitelných nátěrových hmot s sebou nese řadu problémů. Největší problém způsobuje hlavní rozpouštědlo, tedy voda, která má ve srovnání s organickými rozpouštědly větší povrchové napětí, které způsobuje nedokonalé smáčení povrchů. Proto musí být povrchy dokonale zbaveny mastných nečistot, aby nedocházelo k tvorbě kráterů. Makromolekuly obsahující karboxylové skupiny vykazují při zředění vodou viskozitní anomálie, proto požadovaných nízkých viskozit lze dosáhnout až značným zředěním. Vzhledem k tomu, že voda má vysoké latentní teplo, dochází k pomalejšímu zasychání a delšímu vypalování, s čímž může být spojené větší nebezpečí stékání, tvorba tenkých filmů a nedokonalé krytí hran.[20]

4.2 Mechanismus vytvrzování epoxidových pryskyřic

4.2.1 Vytvrzovací proces

Při vytvrzovacím procesu dochází buď k chemickým reakcím mezi epoxidovými skupinami nebo v epoxidové pryskyřici spolu s vytvrzovacím činidlem, kde dochází k formování vysoce zesíťované, třídimenziální sítě. [14] Dochází k převodu nízkomolekulárních, rozpustných a tavitelných epoxidových monomerů a oligomerů na nerozpustné polymery. Epoxidové pryskyřice při tomto procesu získávají řadu nových vlastností, např. pevnost, elasticitu, tepelnou odolnost apod. [20]

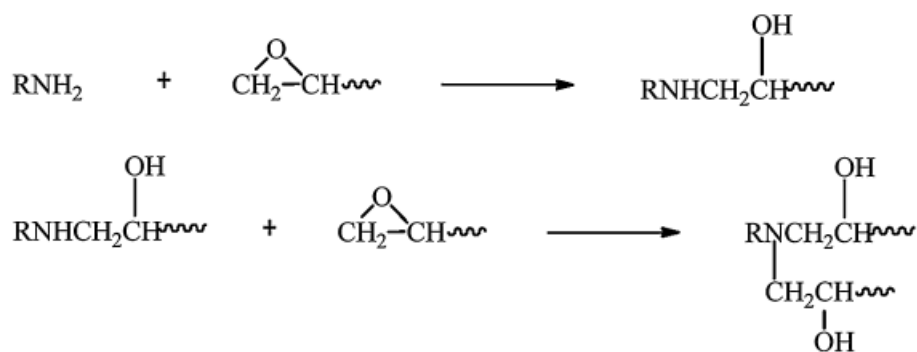
4.2.2 Vytvrzovací činidla

Vytvrzování se provádí pomocí tvrdidel. Můžou to být polyadiční tvrdidla, která jsou schopná reagovat s epoxidovými skupinami pryskyřice, patří sem např. polyaminy, polykarboxylové kyseliny, anhydridy, aminoamidy a polysulfidy, nebo polymerační tvrdidla, které pouze iniciují polymeraci, např. Lewisovy báze a kyseliny a komplexní katalyzátory. [20]

Během procesu vytvrzování dochází k nevratné změně v epoxidové pryskyřice. Kinetika a T_g závisí na molekulární struktuře tvrdidla. [37]

Aminová Alifatické, aromatické a cykloalifatické aminy patří mezi nejzákladnější tvrdidla epoxidových skupin. Reagují s epoxidovým kruhem nukleofilní adicí. [14]

Mechanismus vytvrzovací reakce je zobrazen na obrázku 4.9. Všeobecně musí mít tvrdidla více než 3 aktivní vodíky a 2 aminoskupiny v molekule, aby došlo k zasítování polymeru. Vytvrzování alifatickými a aromatickými aminy dochází už při pokojové teplotě. Aktivní vodík v primárním aminu reaguje s epoxidovou skupinou za vzniku sekundárního aminu, který dále reaguje stejným způsobem s epoxidovou skupinou a vzniká výsledný terciální amin, který iniciuje polymerizaci. [24]



Obrázek 4.9: Mechanismus vytvrzovací reakce aminu a epoxidu

Doba vytvrzovacího procesu je individuální, závisí na použitém typu aminu a epoxidové pryskyřice. Nejběžněji používané aminy jsou diethylentriamin, dipropylentriamin, triethylentetramin. [20]

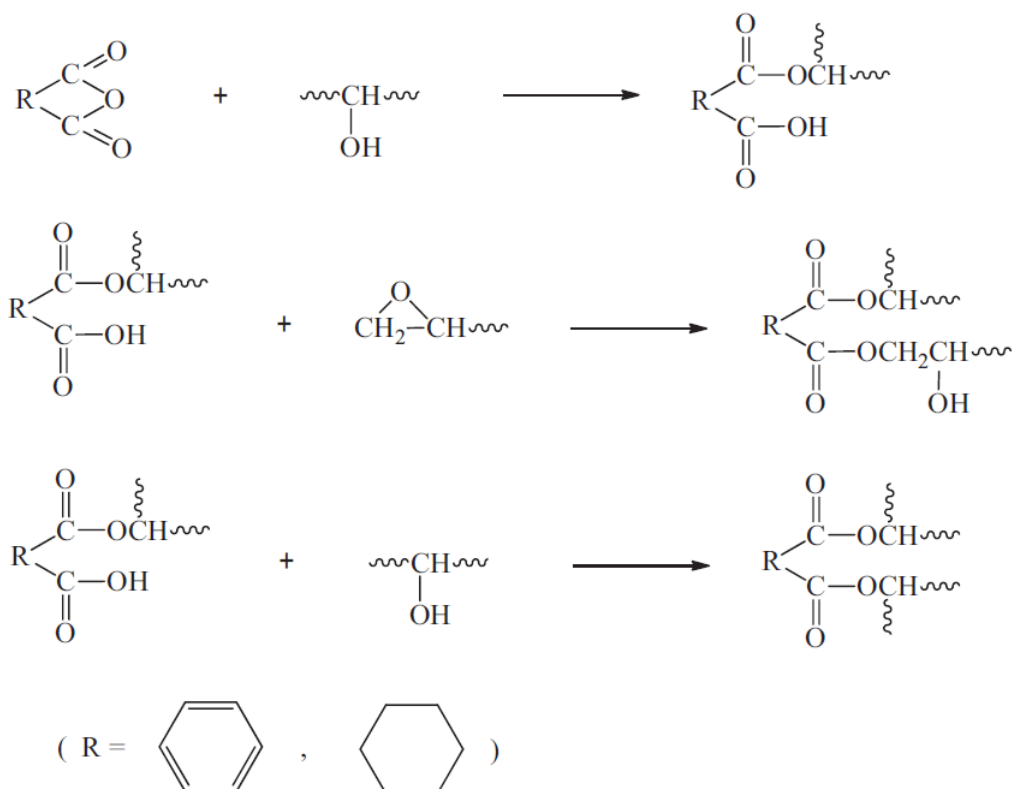
Z epoxidové ekvivalentu použité pryskyřice (hmotnost pryskyřice v gramech, která obsahuje 1 mol epoxidového ekvivalentu) a aminového ekvivalentu (molekulová hmotnost polyaminu dělená počtem aminových vodíků) získáme potřebné množství tvrdidla. V praxi se používá malý přebytek tvrdidla (do 10 %). Není však nutné používat výrazný přebytek, protože dochází následně ke zhoršování vlastností vytvrzené pryskyřice. [6]

Alkalická Alkalická tvrdidla se mohou dělit na imidazoly a terciální aminy. Imidazoly se primárně používají jako katalyzátory reakcí mezi epoxidovou pryskyřicí s ostatními tvrdidly. Mohou být použity i jako samotné tvrdidlo. Terciální aminy se

také běžně používají jako katalyzátory. Používají se spolu s aminy, polyamidy, amidoaminy, polysulfidy, merkaptany a anhydridy, aby urychlily vytvrzovací proces. Zajišťují také delší životnost při pokojové teplotě. [14]

Anhydridová Anhydridová tvrdidla mají výborné elektrické vlastnosti, dobrou chemickou odolnost a mechanické vlastnosti. Mají velmi dlouhou životnost. Vytvrzování anhydridy je obvykle katalyzováno aminy. [14]

Epoxidové skupiny reagují s anhydridy za vzniku diesterů. Reakce je dvoustupňová, viz 4.10. V prvním kroku dochází k otevření anhydridového kruhu reakcí s hydroxylovou skupinou a vzniká ester, jehož karboxylová skupina dále reaguje s epoxidovou skupinou za tvorby hydroxyesteru, jehož hydroxylová skupina otvírá anhydridový kruh atd. [20]



Obrázek 4.10: Mechanismus vytvrzovací reakce anhydridu a epoxidu

Mezi hlavní patří anhydrid kyseliny methyltetrahydroftalové, anhydrid kyseliny tetrahydroftalové, anhydrid kyseliny methylbenzoové, anhydrid kyseliny hexahydroftalové a anhydrid methylhexahydroftalové kyseliny. [24]

Katalytická Reakci epoxidových skupin je možné iniciovat přidavkem vhodných katalytických činidel. Katalytická vytvrzovací činidla jsou za normálních podmínek inertní. Jejich použití zvyšuje stabilitu při skladování a manipulaci s epoxidovými

pryskyřicemi. Vytvrzování, které iniciují, probíhá buď kationtovou nebo aniontovou polymerizací. V obou případech se jedná o katalyzovanou reakci epoxidových skupin za vzniku éterických řetězců s vysokou stabilitou vůči teplotě a chemickému působení. Příkladem kationtových činidel může být např. benzylsulfonium, benzylpyridinium, benzylamonium a fosfoniové soli. Jako příklad aniontových činidel lze uvést nukleofilní látky typu imidazolů, pyridinů, pyrazolů a terciálních aminů. [14]

4.2.3 Vytvrzování při pokojové teplotě

Použitím některých vytvrzovacích činidel, např. alifatických a alicyklických polyaminů, polyamidů s nízkou molekulovou hmotností a modifikovaných aromatických aminů, může vytvrzení proběhnout za pokojové teploty. Tento způsob vytvrzování poskytuje nižší T_g, vyšší pružnost a větší elektrickou a tepelnou odolnost a odolnost vůči nárazu. [34]

4.2.4 Vytvrzování teplem

Epoxidové pryskyřice, které se vytvrzují při zvýšené teplotě, využívají aromatické polyaminy, anhydridy kyselin, dikyanamidy nebo hydraziny jako tvrdidla. Proces vytvrzování je zahájen působením nízké teploty a dokončen za vysoké. Epoxidové pryskyřice vytvrzené za vyšší teploty mají vyšší T_g, větší pevnost v tahu a tepelnou a chemickou odolnost. [13]

4.2.5 Foto – vytvrzování

Infračerveným, ultrafialovým zářením nebo ozářením elektronovým paprskem v přítomnosti fotoiniciátoru může být vytvrzena epoxidová pryskyřice. Tento způsob dramaticky snižuje čas vytvrzování, řádově z hodin na minuty. [23]

5 Kompozity na bázi epoxidů

Za kompozit můžeme považovat jakýkoliv materiál, který se skládá z dvou a více komponent, z níž jedna je kontinuální a říká se jí matrice a obklopuje druhou, diskontinuální, té se říká výztuž nebo plnivo. Společně zlepšují vlastnosti nebo snižují výrobní cenu produktů. Smyslem výroby kompozitů je dosáhnout takových vlastností, které jsou nedosažitelné v rámci jedné komponenty. Tato myšlenka je známá již tisíce let, typickým příkladem v přírodě mohou být stromy nebo kosti. Některé kompozity vyztužené přírodními vlákny jsou stejně silné a tuhé jako kovové materiály, ale jsou mnohem lehčí. Spousta takových kompozitů může nahradit kovové struktury např. v leteckém, automobilovém, lodním průmyslu a stavebnictví. [5]

Vysoce zesíťované epoxidové pryskyřice jsou tuhé a křehké a mají relativně špatnou odolnost vůči poškození. Tyto vlastnosti je omezují hlavně ve strukturních aplikacích. Pro zlepšení mechanických vlastností byla použita různá tvrdící a zpevňující činidla. [14]

Vytvrzený kompozit musí mít adhezivní pevnost, teplotní odolnost, únavovou pevnost, chemickou odolnost, odolnost proti vlhkosti a vysoký poměr deformace a pevnosti. [17]

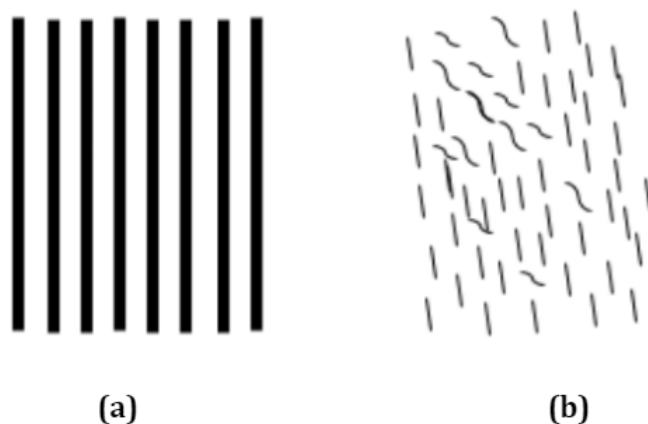
5.1 Rozdělení kompozitů

Existuje mnoho kritérií, podle kterých se mohou dělit kompozity. Obecně se mohou dělit na přírodní a umělé. Dále mohou být klasifikovány např. podle velikosti výztuže na makrokompozity, mikrokompozity a nanokompozity a podle druhu matrice, která může být kovová, keramická nebo mít anorganický charakter, být na bázi termoplastu, termosetu nebo elastomeru. Kritériem pro rozdělení může být i geometrický tvar, velikost, orientace a rozměry vyztužujících částic. [16] Výztuže se dělí na částicové a vláknové. [17]

5.1.1 Vláknové kompozity

Ve vláknových kompozitech jsou hlavními zátěžovými komponenty vlákna, která mohou být kontinuální i krátká/nekontinuální, jak je vidět na obrázku 5.1 [5] Pevnost samotného vlákna je výrazně větší než pevnost toho samého materiálu jako celku. Způsobuje to malý příčný průřez vláken. Vady materiálu jsou totiž minimalizovány v tenkých vláknách. Čím menší průměr vláken, tím je menší povrch a tím je i nebezpečnost povrchových vad v příčném směru menší. V podélném směru mají

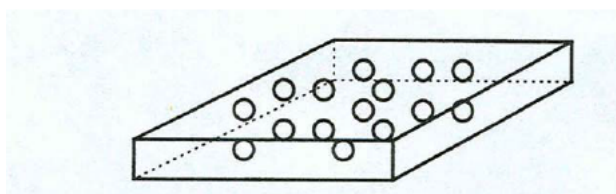
vlákna nejvyšší specifické pevnosti a moduly pružnosti. Vlákna se mohou vyrábět z různých materiálů, mohou být např. skleněná, uhlíková, polymerní, keramická, kovová a přírodní. [17]



Obrázek 5.1: (a) kontinuální a (b) krátká vlákna

5.1.2 Částicové kompozity

Hlavní zátěžovou složkou částicových kompozitů jsou plniva v částicové formě. Může se jednat o velké částice (větší než 100 nm) např. betonu a kovu nebo kompozit posilují disperze (částice menší než 100 nm), což se využívá u nanokompozitů. Zesílení kompozitu závisí na síle vazby mezi maticí a částicemi. Maximální rozdíl koeficientu teplotní roztažnosti obou složek kompozitu je $4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Při větším rozdílu dochází za zvýšené teploty k vnitřnímu pnutí, které výrazně snižuje pevnost materiálů. [17]



Obrázek 5.2: Částicový kompozit

5.2 Modifikace termoplasty

Houževnatost epoxidových pryskyřic může být zlepšena použitím disperzí termoplastických komponentů, např. ABS, PES, do epoxidové matrice. [14] Používají se buď granulové částice nebo polymery rozpuštěné v kapalném epoxidu a později se vysráží jako druhá fáze částic. Mezi hlavní výhody začlenění termoplastů do epoxidové pryskyřice patří to, že nedochází ke snížení modulu pružnosti a T_g . [9]

5.3 Anorganické kompozity

Různé anorganické částice se přidávají, aby se zlepšila tuhost kompozitu. Díky nim se zvyšuje modul pružnosti v tahu ve velkém intervalu teplot, čímž se zlepšuje i tvarová stálost, a tím možnost použití kompozitu při vyšších teplotách. Pro získání houževnatosti kompozitu se používají elastomerní částice. Kulové částice obecně snižují pevnost a zvyšují tažnost kompozitu. Zvýšení odolnosti vůči otěru a zlepšení kluzných vlastností lze docílit kombinací částic bronzu s částicemi grafitu, sulfidu molybdenu nebo polytetrafluorethylenu. [10]

5.4 Kompozity s uhlíkovými vlákny

Uhlíková vlákna mohou být zakomponována do různých materiálů díky své pevnosti, kterou zajišťuje extrémně silná vazba mezi uhlíkovými řetězci. Kompozity s uhlíkovými vlákny mají výjimečné mechanické vlastnosti. Jedná se o silný, tuhý a lehký materiál, který nachází své uplatnění všude tam, kde je potřeba nízká hmotnost, ale zároveň perfektní výkon, např. v letectví, automobilovém a železničím průmyslu nebo ve spotřebním zboží s vysokou kvalitou. Uhlíková vlákna nesou většinu zatížení a nejvíce přispívají k vlastnostem kompozitu. Pryskyřice pomáhá přesouvat zátěž mezi vlákny, zabraňuje jejich ohýbání a spojuje materiál dohromady. Uhlíková vlákna se obvykle pokrývají vrstvou polymerního roztoku (sizing), který zlepšuje adhezi k matici. [14]

5.5 Jílové nanokompozity

Mezi nejpoužívanější jílové minerály patří montmorillonit, fylosilikát (vrstevnatý křemičitan), který se používá jako plnivo do kompozitů. Základní stavební jednotkou jsou vrstvy, tvořené propojené tetraedrických (SiO_4) a oktaedrických ($M(O, OH)_6$) sítí. Vrstvy tvoří anionty kyslíku, mezi kterými leží kationty Na^+ a Mg^+ . Kompozit vzniká tzv. organogilizací, při které se hydrofobizuje povrch vrstev silikátu, zároveň se zvětšuje jejich vzdálenost, tím se zabezpečuje interakce mezi silikátem a polymerem, aby byl výsledný kompozit termodynamicky stabilní. Provádí se ve vodné suspenzi jílu nejčastěji výměnou sodných iontů na jiné organické kationty, např. amoniové, které mají dlouhý alkyl a občas i polární substituenty. [11]

Vysoký modul jednotlivých vrstev spolu s jejich měrným povrchem způsobuje výrazný ztužující efekt již při nízkých koncentracích. Další vlastností kompozitu je zvýšená tvarová stálost při působení tepla, snížená hořlavost a propustnost plynů a par a stabilita vůči UV záření. [4]

5.6 Kompozity s uhlíkovými nanotrubičkami

Uhlíkové nanotrubičky (CNTs) jsou konstruovány s daleko vyšším poměrem délky a průměru než je u ostatních materiálů. Kompozit epoxidové pryskyřice s nanotrubičkami

kami uhlíku poskytuje jedinečné mechanické, elektrické a tepelné vlastnosti. [14]

5.7 Příklady technologie výroby

V současné době existuje spousta metod, kterými lze vyrobit kompozity o požadovaných vlastnostech. [3] Výběr technologie však může být často limitován skutečností, že některé systémy epoxidová pryskyřice-tvrdivo jsou sice kapalné, ale za normální teploty mají značnou viskozitu. Některé jsou zase tuhé, a proto je nutné je zpracovávat při zvýšené teplotě nebo pomocí rozpouštědel, kdy lze získat předimpregrované vyztužující materiály, které se dají dále zpracovávat za zvýšené teploty a tlaku. [20]

5.7.1 Ruční kladení

Jedná se o nejjednodušší, avšak časově nejnáročnější pracovní postup. Prosycování výztuže je prováděno ručně, např. pomocí štětce, stěrky nebo válečku. Může docházet ke vzniku vzduchových bublin, jejichž přítomnost snižuje mechanické vlastnosti. Proto se používá speciálních válečků, aby došlo k úplnému provzdušnění, nebo autoklávu, kde je provedeno vakuování, je vysán veškerý vzduch a vzniká podtlak, a tak poměrně dokonalé přitlačení vrstev. [3]

5.7.2 Lisování za tepla a tlaku

Při této metodě lze vycházet z kapalných pojiv a předimpregnovaných výztuží. Provádí se ve dvoudílných kovových formách, teplota lisování se pohybuje od 80 do 180 °C a tlak od 0,5 do 20 MPa. Takto se mohou zpracovávat téměř všechny typy epoxidových systémů.

Modifikací tohoto procesu je lisování pružným vakem za spolupůsobení sníženého a vnějšího tlaku. Používá se např. pro velkorozměrné součásti pro letecký a kosmický výzkum, kdy se ohřívají obří vyhřívané autoklávy. [20]

5.7.3 Pultruze

Pultruzí (tažením) se vyrábí různé plné tvarové i duté profily. Vyztužující materiál je v lázni impregnován plnivem a následně je veden do vyhřívaných tvarovacích průvlaků, kde dochází k vytvrzování a fixaci tvaru. [20] Výhodou této metody je zajištění opakovaně stejné kvality hotového kompozitu. [3]

5.7.4 Injektform

Při tomto procesu se uzavře výztuž do dvoudílné formy, do které se vhodně umístěnými tryskami vhání pod mírným tlakem iniciované pojivo tak dlouho, dokud neprosytí veškerou výztuž a vyplní dutinu formy a současně vytlačí uzavřený vzduch. K tepelnému vytvrzení dojde díky zabudovaným tělesům ve stěnách forem.

Modifikací této technologie použitím tlaku a vakua (tzv. monoforn) se proces urychluje, protože dochází k rychlejšímu prosycení výztuže pojivem. [20]

Část II
Experimentální část

6 Experimentální materiál

6.1 Použité chemikálie

Jako matrice pro výrobu kompozitních materiálů byla použita vodní disperze CHS EPOXY 200 V 55, v tabulce 6.1 jsou zaznamenány její vlastnosti. V předchozí kapitole jsou uvedeny příklady procesů s poměrně náročnými pracovními podmínkami nutnými pro výrobu kompozitů, kde se používají bezvodé epoxidy. Používá se např. vysokých teplot a tlaků, aby došlo k dokonalému prosycení materiálů. Vodní disperze proto byla použita především kvůli komfortnosti práce díky její viskozitě. Nicméně s sebou přinášela i nevýhody, mezi které patřila větší spotřeba energie kvůli dokonalému vysoušení textilie po nanesení disperze.

Viskozita [$Pa \cdot s$ 25°C]	0,1–0,7
E-Index [mol/kg]	1,88–2,22
EEW [g/mol]	455–525

Tabulka 6.1: Vlastnosti CHS EPOXY 200 V 55

Byly připraveny disperze s různou koncentrací tvrdidla - diethylentriaminu (DETA). DETA musí být nejprve rozpuštěn v demineralizované vodě, aby po přidání do epoxidu nedocházelo k tvorbě sraženiny. Na 100 g CHS EPOXY 200 V 55 bylo použito vždy 10 g demineralizované vody a postupně 2, 3, 4, 5, 6 a 7 g DETA.

6.1.1 Výpočet teoretického množství tvrdidla

Potřebné množství tvrdidla, v tomto případě DETA, na 100 g sušiny epoxidové pryskyřice, se vypočítá z epoxidového ekvivalentu použité pryskyřice a aminového ekvivalentu následujícím způsobem:

$$m = \frac{\text{aminový ekvivalent}}{\text{epoxidový ekvivalent}} \cdot 100 = \frac{103,17}{490} \cdot 100 = 5,26 \text{ g}$$

CHS EPOXY 200 V 55 je vodní disperze, která obsahuje 55 % sušiny. Potřebné množství tvrdidla je nutno přepočítat na tuto konkrétní epoxidovou pryskyřici.

$$m = \frac{55}{100} \cdot 5,26 = 2,89 \text{ g}$$

V praxi se používá 10% přebytek tvrdidla, protože nebývá 100%, v tomto případě se pracuje s 98% roztokem DETA.

$$m = 2,89 + 0,1 \cdot 2,89 = 3,18 \text{ g}$$

Z výpočtů vyplývá, že na 100 g CHS EPOXY 200 V 55 je potřeba 3,18 g DETA.

6.2 Použité textilie

Jako výztuž byla použita přírodní jutová tkanina od společnosti Hansanet s hustotou 427 g.m^{-2} a netkaná textilie PERVIN/PERLAN o hustotě 45 g.m^{-2} , která se vyrábí z 100% viskózy, od společnosti VYROUBAL TEXTILES s.r.o.

7 Pracovní postup

7.1 Alkalická úprava

Alkalická úprava byla nutná pouze u jutové textilie kvůli jejímu hydrofobnímu charakteru. Viskózová textilie měla tu výhodu, že byla bez jakýchkoli úprav hydrofilní, proto celková příprava kompozitu trvala značně kratší dobu než u kompozitů z jutové textilie.

Jutová vlákna byla smočena v 1, 2 a 4% roztoku NaOH po dobu 10, 20 a 30 minut. Po té byla několikrát promyta v demineralizované vodě a v 0,1 % kyselině octové proto, aby výsledné pH bylo 7. [28] Přebytečná voda byla odsáta a odstředěna, vlákna byla dosušena v peci při 50 °C.

7.2 Nanesení disperze

Další krok přípravy kompozitu zahrnuje smočení tkaniny ve vodné disperzi epoxidové pryskyřice s tvrdidlem.

Jutová textilie byla smočena v disperzi v polyetylenového pytlíku, aby nedocházelo k přístupu vzduchu a zasychání epoxidu na povrchu vzorku a došlo ke smočení celé textilie. Pro důkladné a rovnoměrné smočení byl vzorek v pytlíku přejížděn válečkem.

Viskóza po nanášení disperze bobtnala, a proto aby se příliš nekroutila a docházelo k rovnoměrnému sušení, byl sestrojen rámeček, po jehož obvodu byla oboustranná izolepa, pomocí níž mohla být viskóza upevněna. Po upevnění byla disperze nalita na textilií a štětcem rozetřena, viz obrázek 7.1.

7.3 Sušení a tepelná úprava

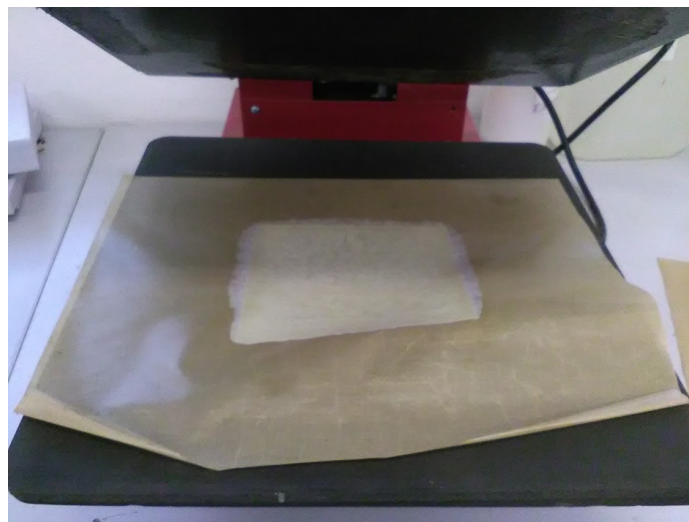
Vzorky z jutové tkaniny byly vytaženy z pytlíku a následně sušeny 60 min na polypropylenové textilií, avšak po pár minutách se tkanina musela obracet, aby se k textilií nepřilepila.

Viskóza se sušila poloviční dobu v peci při 50 °C ve vyvýšené pozici na dřevěných podpěrách. Po vysušení se vzorky vypalovaly 60 min při 120 °C v lisu pro sublimační tisk značky RICOO modelu T438. Lis je vybaven dvěma topnými deskami, jednoduchým ovladačem nastavení teploty a mechanickým ovládáním tlaku, který není možné přímo nastavit.



Obrázek 7.1: Rámeček na viskózovou textílii

Na obrázku 7.2 je vidět již hotový kompozit těsně před vytažením z lisu.



Obrázek 7.2: Hotový kompozit z viskózové textílie

7.4 Testování neupravené textílie

Úbytek hmotnosti nebylo možné přesně určit, protože při promývání, sušení a manipulaci se z jutowé textílie vlákna sama oddělovala. Byly provedeny trhací zkoušky a vyhodnoceny mechanické vlastnosti vzorků z juty i viskózy v příčném a podélném směru.

8 Výsledky

V průměru bylo na kompozitu asi 0,4 g epoxidu na 10 cm² juty a 0,3 g na 10 cm² viskózy. Vytvrzování probíhalo pouze za zvýšené teploty. K vytvrzení nedošlo za normální teploty, a to ani v případě, že byl vzorek vysušen za normální teploty a následně vypálen v peci.

8.1 Trhací zkoušky

Stanovení tahových vlastností bylo provedeno na zařízení TiraTest 2300 se softwarem LabNET. Tah Tlak dle ČNS EN ISO 527. Rychlost zkoušení byla 10 mm/min, podmínky zkoušení a kondicionace byly 23/50 dle ISO 291. Rozměry jednotlivých vzorků byly (140x20xtlouška) mm a upínací délka $L_0=100$ mm.

Pro vyhodnocování vlastností vzorků z trhacích zkoušek byly použity veličiny: F_{max} –maximální síla, S_{max} –maximální prodloužení, Et –Youngův modul pružnosti, T –teplota a t –čas.

8.1.1 Trhací zkoušky surové jutových textilie

Jutová textilie vykazovala stejné vlastnosti v podélném a příčném směru. Její vlastnosti ukazuje tabulka 8.1.

Statistika	$F_{max}[N]$	$S_{max}[mm]$	$Et[MPa]$
n	5	5	5
x	216	4	308
s	62	1	163

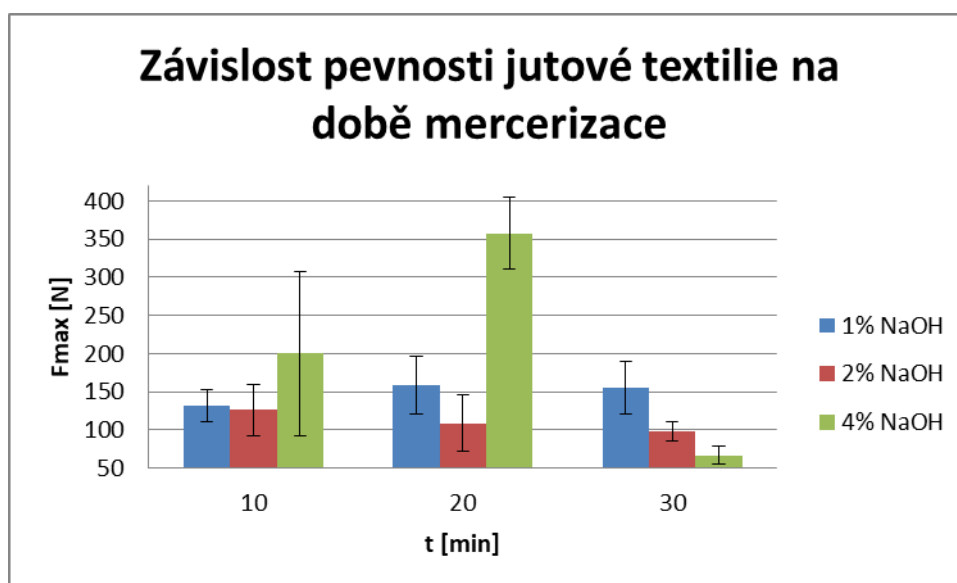
Tabulka 8.1: Vlastnosti surové jutové textilie

n–počet měření, x–průměr, s–směrodatná odchylka

8.1.2 Trhací zkoušky alkalicky upravené jutové textilie

Textilie macerovaná v 1 a 2 % roztoku NaOH se jevila stále jako hydrofobní, proto byla pro přípravu kompozitu nevhodná. V tabulce 8.2 je zaznamenán vliv koncentrace NaOH a době mercerizace na pevnosti textilie. Nejeftektivnější alkalickou

předúpravu představuje dle naměřených výsledků 20minutová macerace v 4% roztoku NaOH. V závislosti na těchto výsledcích mohl být proveden další krok přípravy kompozitu–nanesení disperze.



Obrázek 8.1: Závislost pevnosti jutové textilie na době mercerizace

NaOH[%]	t[<i>min</i>]	F_{max} [N]	s[N]
1	10	131	21
1	20	158	38
1	30	155	34
2	10	126	34
2	20	109	37
2	30	98	13
4	10	200	108
4	20	357	47
4	30	67	11

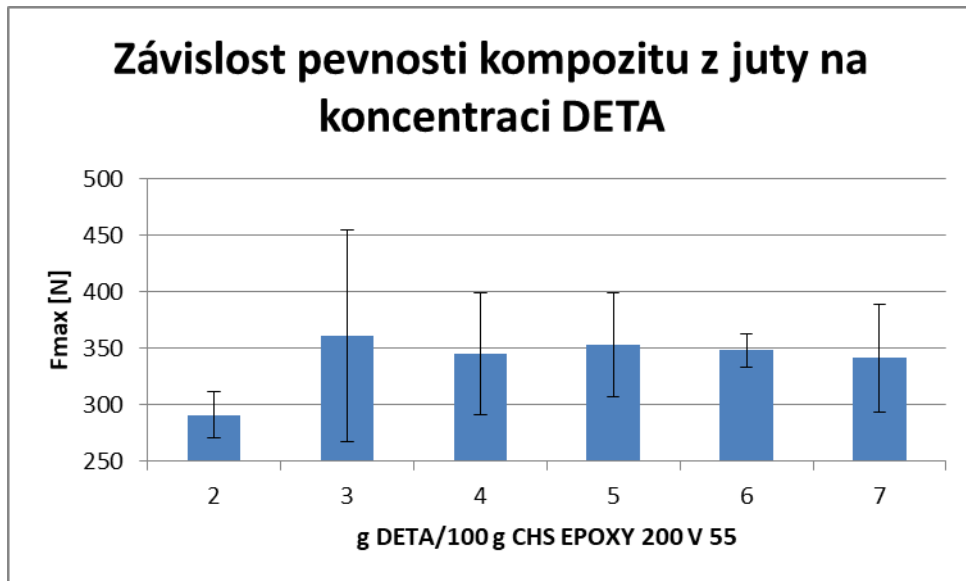
Tabulka 8.2: Alkalická úprava jutové textilie

8.1.3 Trhací zkoušky kompozitů z juty

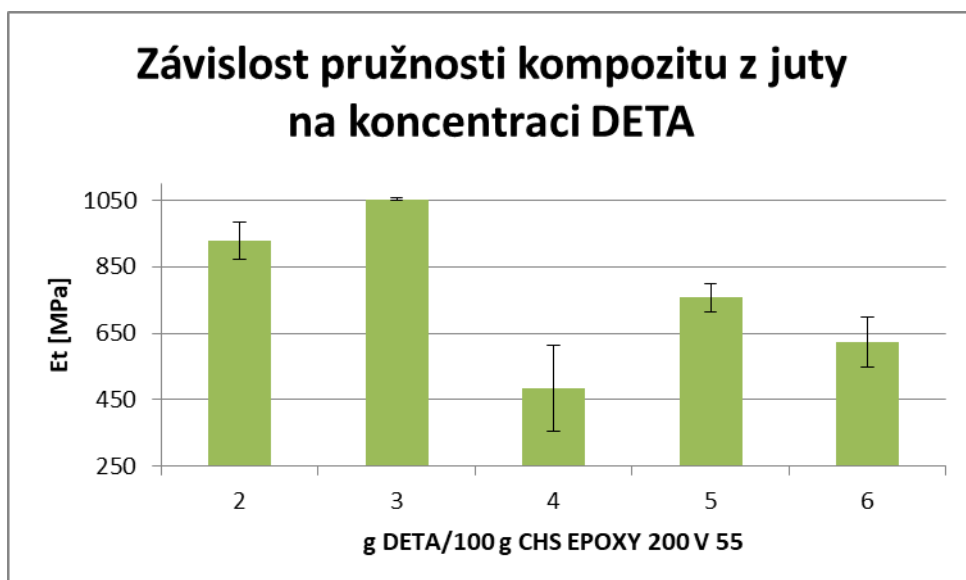
V tabulce 8.3 jsou zobrazeny vlastnosti kompozitu z jutové textilie s různou koncentrací DETA. Největší pevnost kompozitu je při 3 g tvrdidla, což odpovídá teoreticky vypočítanému množství, a při 4 g tvrdidla, kde však zaznamenáváme menší směrodatnou odchylku, tedy menší chybu v měření, na 100 g CHS EPOXY 200 V 55.

$g \text{ DETA}/100 \text{ g CHS EPOXY } 200 \text{ V } 55$	$F_{max}[N]$	$s[N]$	$Et[MPa]$	$s[N]$
2	291	20	928	57
3	361	94	1053	3
4	345	54	483	130
5	353	46	757	42
6	348	15	624	75
7	341	48	560	79

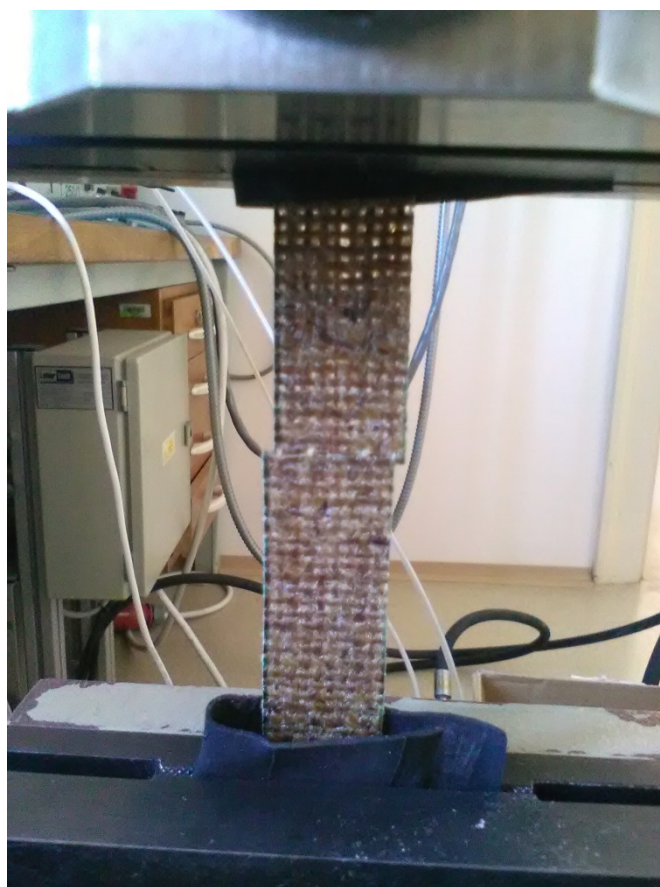
Tabulka 8.3: Vlastnosti kompozitu z juty v závislosti na koncentraci tvrdidla



Obrázek 8.2: Závislost pevnosti jutové textilie na koncentraci DETA



Obrázek 8.3: Závislost pružnosti jutové textilie na koncentraci DETA



Obrázek 8.4: Kompozit z juty v čelistech trhačího stroje



Obrázek 8.5: Kompozit z juty po tahové zkoušce

8.1.4 Trhací zkoušky surové viskózy

U viskózy se musí rozlišovat podélný a příčný směr. Z trhacích zkoušek bylo zjištěno, že viskóza má v podélném směru, viz tabulka 8.4 téměř 6,5x větší pevnost než příčném směru, viz tabulka 8.5. Z tohoto důvodu byly všechny kompozity připravovány a testovány v podélném směru.

Statistika	$F_{max}[N]$	$S_{max}[mm]$	$Et[MPa]$
n	5	5	5
x	24,2	3,6	42,0
s	1,0	0,2	2,0

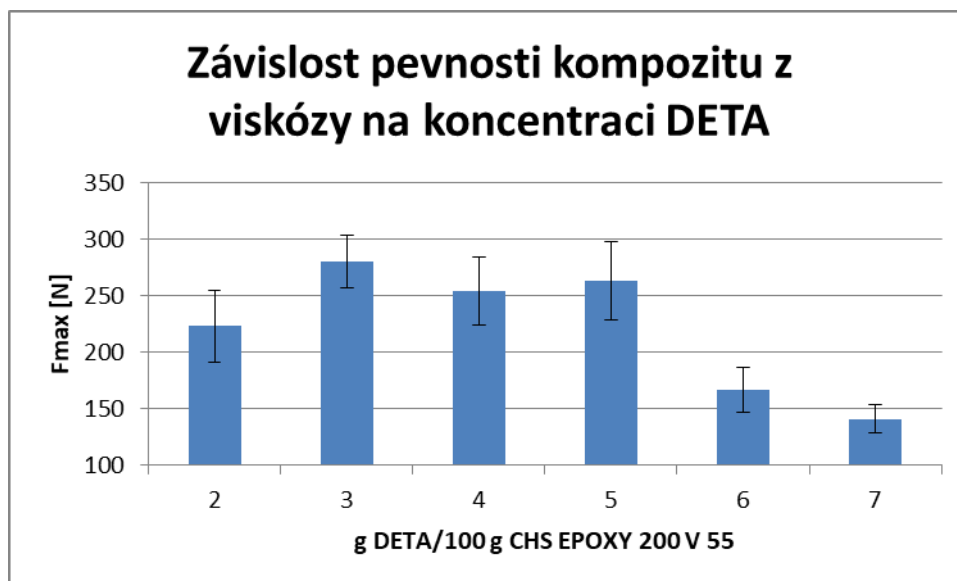
Tabulka 8.4: Vlastnosti surové viskózové textilie v podélném směru

Statistika	$F_{max}[N]$	$S_{max}[mm]$	$Et[MPa]$
n	5	5	5
x	3,7	9,7	14,6
s	0,1	0,1	5,0

Tabulka 8.5: Vlastnosti surové viskózové textilie v příčném směru

8.1.5 Trhací zkoušky kompozitů z viskózy

Stejným způsobem jako u juty, byly připraveny kompozity z viskózy s různou koncentrací DETA. Největší pevnost je zaznamenána u 3 g DETA na 100 g CHS EPOXY 200 V 55.



Obrázek 8.6: Závislost pevnosti viskózové textilie na koncentraci DETA

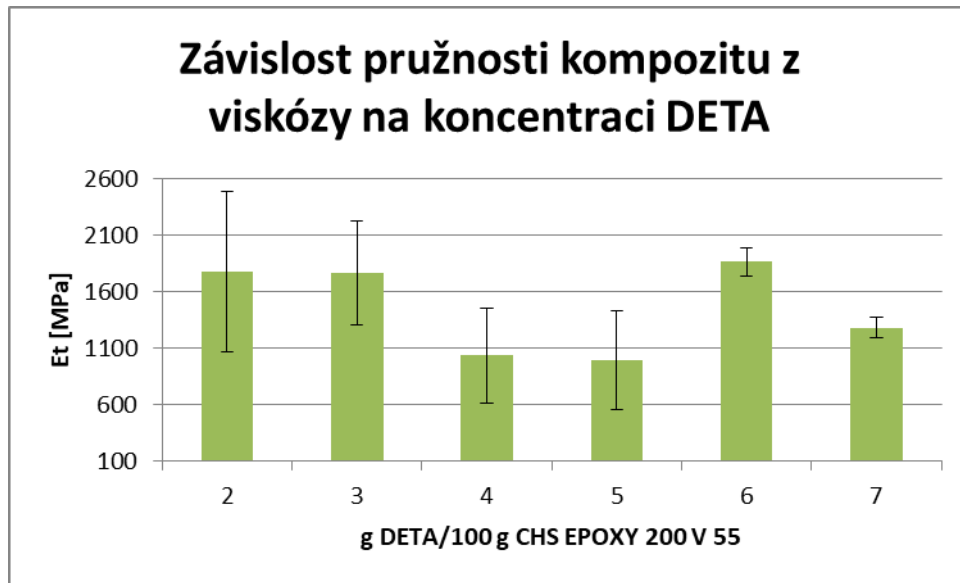
<i>g DETA/100 g CHS EPOXY 200 V 55</i>	F_{max} [N]	s [N]	Et [MPa]	s [N]
2	223	32	1778	710
3	280	23	1766	458
4	254	30	1034	416
5	263	35	994	437
6	167	20	1862	122
7	141	13	1279	92

Tabulka 8.6: Vlastnosti kompozitu z viskózy v závislosti na koncentraci tvrdidla

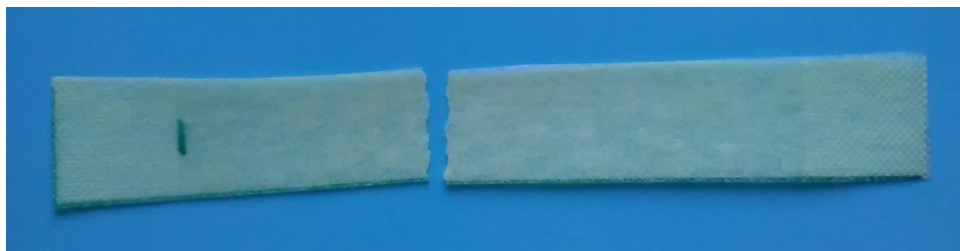
8.1.6 Trhací zkoušky kompozitů po 2h varu ve vodě

Na jutové i viskózové vzorky, které byly připraveny nanesením epoxidové disperze s koncentrací 4 g DETA na 100 g CHS EPOXY 200 V 55 a následně vypáleny při 120 °C, byly ponořeny do vařící vody na 2 hodiny. Po této době byly vzorky zchlazeny, vysušeny papírovým ubrouskem a umístěny do polypropylenového pytlíku. Vytaženy byly těsně před podrobením trhacích zkoušek. Naměřené hodnoty mohou být považovány za výsledky předběžných zkoušek odolnosti vůči zvýšené teplotě a extrémní vlhkosti. Následně byly porovnány s výsledky vzorků, které byly nechány při normálních laboratorních podmínkách.

V tabulkách 8.7 a 8.8 jsou porovnávány vlastnosti kompozitů za normálních podmínek a kompozitů, které byly podrobeny 2h vaření ve vodě.



Obrázek 8.7: Závislost pružnosti viskózové textilie na koncentraci DETA



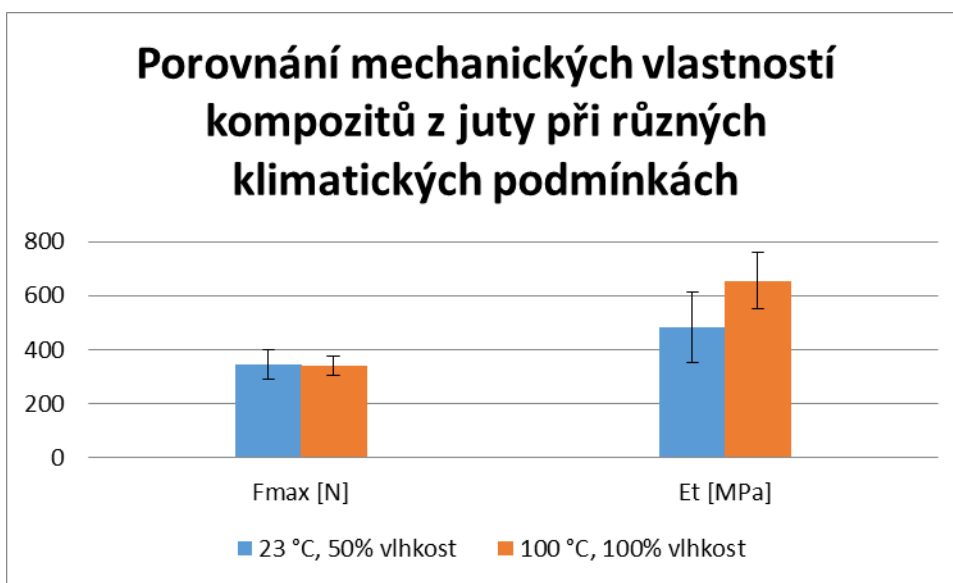
Obrázek 8.8: Kompozit z viskózy po tahové zkoušce

$T[^\circ C]$	[%]	$t[h]$	$F_{max}[N]$	$s[N]$	$Et[MPa]$	$s[N]$
23	50	–	345	54	483	130
100	100	2	339	35	656	103

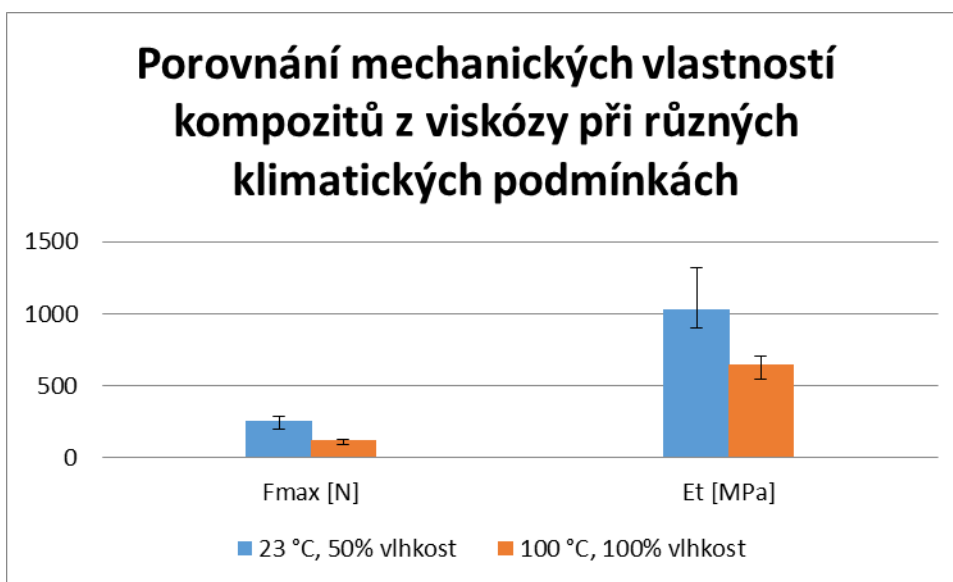
Tabulka 8.7: Porovnání mechanických vlastností kompozitů z juty při různých klimatických podmínkách

$T[^\circ C]$	[%]	$t[h]$	$F_{max}[N]$	$s[N]$	$Et[MPa]$	$s[N]$
23	50	–	254	30	1034	284
100	100	2	122	2	649	60

Tabulka 8.8: Porovnání mechanických vlastností kompozitů z viskózy při různých podmínkách



Obrázek 8.9: Porovnání mechanických vlastností kompozitů z juty při různých klimatických podmínkách



Obrázek 8.10: Porovnání mechanických vlastností kompozitů z viskózy při různých podmínkách

9 Zhodnocení výsledků a závěr

V experimentální části bakalářské práce byly porovnávány dva typy textilií. Prvním typem byla tkaná jutová textilie. Její veškeré úpravy pro přípravu kompozitu byly časově mnohem náročnější v porovnání s druhým typem textilie, kterým byla netkaná viskózová textilie. Na textilie byla nanášena vodní epoxidová disperze CHS EPOXY 200 V 55, která s sebou nesla výhody spojené s komfortností práce díky své viskozitě, na druhou stranu příprava zahrnovala dokonalé vysušení textilií, které způsobovalo větší spotřebu energie.

Kvůli svému hydrofobnímu charakteru musela být jutová textilie nejprve alkalicky předupravena. Nejvhodnějším způsobem byla 20minutová macerace v 4% roztoku hydroxidu sodného. Tato úprava příliš neovlivnila Youngův modul pružnosti, nicméně zvýšila mez pevnosti textilie zhruba o 65 %. Největší pevnost měl kompozit, který obsahoval 3 g tvrdidla na 100 g vodné epoxidové disperze. Přestože nedošlo k výrazné změně maximální síly působící na textilií, zvýšil se Youngův modul pružnosti více než třikrát. Oproti původním hodnotám tedy vzrostla maximální síla 1,7x a Youngův modul pružnosti 3,4x. Kompozity, které byly podrobeny extrémním podmínkám, tzn. 100 °C a 100% vlhkosti, nezměnily své mechanické vlastnosti.

Viskózová textilie měla rozdílnou pevnost v příčném a podélném směru, ta byla znatelná i bez trhacích zkoušek. Ty to pouze potvrdily a bylo dokázáno, že pevnost v příčném směru je téměř 6,5x menší než v podélném směru a Youngův modul pružnosti téměř 3x. Na rozdíl od jutové byla viskózová textilie hydrofilní, proto mohly být epoxidová disperze nanášena bez jakékoli předúpravy. Stejně jako u jutových vláken byl kompozitní materiál nejpevnější při 3 g tvrdidla na 100 g disperze. Z experimentu vyplývá, že vytvořením kompozitu se zlepšila pevnost viskózové textilie v podélném směru přibližně 11,7x a Youngův modul pružnosti 42x. Kompozity, které byly 2 hodiny vařeny ve vodě, vykazují přibližně 2x menší maximální sílu i Youngův modul pružnosti.

Z poměru naměřené maximální síly a objemu vzorku bylo zjištěno, že viskózová textilie je 2,2x pevnější než jutová textilie, znamená to, že kompozit z viskózové textilie o stejném objemu jako kompozit z jutové textilie je 2,2x pevnější. Mnohem zajímavější je poměr maximální síly a hmotnosti na metr čtvereční, ze kterého vyplývá, že kompozit z viskózové textilie má téměř 7x větší mez pevnosti než z jutové textilie. Pokud bychom tedy vzali kompozity o stejné hmotnosti, byl by ten viskózový 7x pevnější. Zajímavou vlastnost vykazuje kompozit z jutové textilie po dvouhodinovém vystavení varu ve vodě. Lze říci, že má stejné mechanické vlastnosti před i po absolvování této klimatické zkoušky. Toto ale neplatí o viskózové textilií, maximální mez pevnosti a Youngův modul pružnosti výrazně klesnou. Předpokládá

se, že to může být způsobeno rozdílnou tloušťkou materiálu a rozdílnými hydrofobními vlastnostmi. V případě kompozitu z juty, který má tloušťku v průměru 1,5 mm, nemusí voda prosáknout celým objemem, zatímco u kompozitu z viskózy, s tloušťkou 0,5 mm, to může být příčinou těchto změn.

Po provedení veškerých pokusů lze prohlásit, jak tkanou jutovou, tak i netkanou viskózou textilií za materiál se zajímavými vlastnostmi. Pro výrobu kompozitu se jeví výhodnější viskóza, vzhledem k naměřeným hodnotám maximální síly a Youngova modulu pružnosti, na druhou stranu juta prokázala mnohem větší odolnost vůči klimatickým změnám. Jutová textilie obsahuje v průměru 0,4 g epoxidu a viskózová 0,3 g na 10 cm^2 , oba kompozitní materiály jsou proto poměrně levné a dostupné, a proto by mohly najít své uplatnění v různých odvětvích průmyslu.

Seznam obrázků

2.1	Obsah celulózy, hemicelulózy a ligninu v běžných zemědělských produktech [29]	13
2.2	Struktura celulózy [29]	14
2.3	Vodíkový systém (a) celulózy I a (b) celulózy II [2]	15
2.4	Model (a) celulózy I_{β} , (b) celulózy II, (c) celulózy III a (d) celulózy IV [2]	16
2.5	Transformace celulózy do jejich různých polymorfů [29]	17
3.1	Důležité vlastnosti přírodních vláken [7]	19
3.2	Schéma acetylační reakce	20
3.3	Chemická reakce celulóзовého vlákna s MAPP [1]	21
3.4	Schéma úpravy benzoylchloridem [8]	21
3.5	Hydrolyza a vlastní kondenzace [36]	22
3.6	Adsorpce [36]	22
3.7	Chemické navázání [36]	22
3.8	Schématické zobrazení získávání vláken z juty [22]	24
3.9	Xanthogenace	24
3.10	Rozklad xanthogenátu a regenerace celulózy	25
3.11	Průřez viskóзовého vlákna [30]	25
4.1	Epoxidová skupina	26
4.2	Glycidová skupina	26
4.3	Chemická struktura DGEBA	27
4.4	Chemická struktura epoxidovaného novolaku	27
4.5	Chemická struktura trimethylol propan-N-triglycidyl etheru [14]	28
4.6	Chemická struktura DGEBA epoxidovou pryskyřici obsahující CF_3 skupinu	29
4.7	Chemická struktura epoxidové pryskyřice se zabudovaným fosforem	29
4.8	Chemická struktura epoxidové pryskyřice obsahující křemík	30
4.9	Mechanismus vytvrzovací reakce aminu a epoxidu	31
4.10	Mechanismus vytvrzovací reakce anhydridu a epoxidu	32
5.1	(a) kontinuální a (b) krátká vlákna	35
5.2	Částicový kompozit	35
7.1	Rámeček na viskóзовou textílii	42

7.2	Hotový kompozit z viskózové textilie	42
8.1	Závislost pevnosti jutové textilie na době mercerizace	44
8.2	Závislost pevnosti jutové textilie na koncentraci DETA	45
8.3	Závislost pružnosti jutové textilie na koncentraci DETA	45
8.4	Kompozit z juty v čelistech trhacího stroje	46
8.5	Kompozit z juty po tahové zkoušce	46
8.6	Závislost pevnosti viskózové textilie na koncentraci DETA	48
8.7	Závislost pružnosti viskózové textilie na koncentraci DETA	49
8.8	Kompozit z viskózy po tahové zkoušce	49
8.9	Porovnání mechanických vlastností kompozitů z juty při různých klimatických podmínkách	50
8.10	Porovnání mechanických vlastností kompozitů z viskózy při různých podmínkách	50

Seznam tabulek

6.1	Vlastnosti CHS EPOXY 200 V 55	39
8.1	Vlastnosti surové jutové textilie	43
8.2	Alkalická úprava jutové textilie	44
8.3	Vlastnosti kompozitu z juty v závislosti na koncentraci tvrdidla	45
8.4	Vlastnosti surové viskózové textilie v podélném směru	47
8.5	Vlastnosti surové viskózové textilie v příčném směru	47
8.6	Vlastnosti kompozitu z viskózy v závislosti na koncentraci tvrdidla	48
8.7	Porovnání mechanických vlastností kompozitů z juty při různých klimatických podmínkách	49
8.8	Porovnání mechanických vlastností kompozitů z viskózy při různých podmínkách	49

Literatura

- [1] AL-MAADEED, M.A. a S. LABIDI, 2014. Recycled polymers in natural fibre-reinforced polymer composites. In: *Natural Fibre Composites*. Elsevier, s. 103–114. ISBN 978-0-85709-524-4.doi:10.1533/9780857099228.1.103
- [2] ASAADI, S. a M. N. BELGACEM, 2015. Cellulose chemistry and properties: fibers, nanocelluloses and advanced materials. *Advances in polymer science*, 271. ISBN 978-3-319-26015-0.
- [3] BAČOVSKÝ, Marek, 2012. Použití kompozitních materiálů v automobilovém průmyslu. 2012. Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Ústav automobilního a dopravního inženýrství
- [4] BAŘINA, T., 2015. Minerální plniva polymerních materiálů exponovaných na vědecké stanici Johana Gregora Mendela, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
- [5] BELLO, Sefiu, Johnson AGUNSOYE, Bolaji HASSAN, Martiale ZEBAZE KANA a Isiaka RAHEEM, 2015. Epoxy Resin Based Composites, Mechanical and Tribological Properties: A Review. *Tribology in Industry*. 37.
- [6] BENEŠ, M., 2006. Kinetika vytvrzování epoxidových pryskyřic, Bakalářská práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [7] CICALA, Gianluca, Giuseppe CRISTALDI, Giuseppe RECCA a Alberta LATTERI, 2010. Composites Based on Natural Fibre Fabrics. In: Polona DOBNIK, ed. *Woven Fabric Engineering*. Sciyo. ISBN 978-953-307-194-7.doi:10.5772/10465
- [8] DEMKOVÁ, Eva, 2015. Plazmochemická úprava přírodních vláken, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
- [9] DVOŘÁKOVÁ, M., 2015. Analýza vlivu celulóзовých vláken v epoxidovém lepidle určeného pro lepení dřevěných nosných prvků, Diplomová práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
- [10] HRUDŇÁK, M., 2004. Materiálové charakteristiky a struktura kompozitních materiálů pro malé sportovní letouny, Diplomová práce, České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní, Ústav materiálového inženýrství

- [11] CHAROUZOVÁ, M., 2011. Příprava plniv pro polymerní kompozity, Bakalářská práce, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců.
- [12] JANOŠOVÁ, M., 2011. Vytvrzování epoxidových systémů, Diplomová práce, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů
- [13] JIN, F.-L. a S.-J. PARK, 2009. Thermal stability of trifunctional epoxy resins modified with nanosized calcium carbonate. *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 30(2), 334–338.
- [14] JIN, Fan-Long, Xiang LI a Soo-Jin PARK, 2015. Synthesis and application of epoxy resins: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 29, 1–11. ISSN 1226-086X. doi:10.1016/j.jiec.2015.03.026
- [15] KAPLANOVÁ, S., 2013. Vlastnosti vláken pro biodegradovatelné kompozity, Diplomová práce, Technická Univerzita v Liberci, Fakulta strojní, Katedra materiálů
- [16] KROČOVÁ, B., 2012. Částicové kompozity vyztužené krátkými vlákny. Diplomová práce, Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů
- [17] LAŠ, V. *Mechanika kompozitních materiálů. 2., přeprac. vyd.* V Plzni: Západočeská univerzita, 2008. ISBN 978-80-7043-689-9.
- [18] LEDERER, J., 2018. Celulosa a její deriváty [online]. Dostupné z: chemistry.ujep.cz/userfiles/files/CELULOSA.pdf
- [19] LETAVAJ, E, 2014. Pultruze biokompozitu na bázi přírodních vláken, Bakalářská práce, Vysoké učení technické, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů
- [20] LIDARŤÍK, M. *Epoxidové pryskyřice. 3. vyd., přeprac. a rozš.* Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1983.
- [21] LIU, Wanshuang, Zhonggang WANG, Li XIONG a Linni ZHAO, 2010. Phosphorus-containing liquid cycloaliphatic epoxy resins for reworkable environment-friendly electronic packaging materials. *Polymer* [online]. 51(21), 4776–4783. ISSN 0032-3861. doi:10.1016/j.polymer.2010.08.039
- [22] MONDAL, Md. Ibrahim H, 2015. Cellulose and cellulose composites: modification, characterization and applications. ISBN 978-1-63483-571-8.
- [23] MORSELLI, D., BONDIOLI F., SANGERMANO H., MESSORI, M., 2012. Photo-cured epoxy networks reinforced with TiO₂ in-situ generated by means of non-hydrolytic sol-gel process. *Polymer* [online]. 53(2), 283–290. ISSN 0032-3861. doi:10.1016/j.polymer.2011.12.006
- [24] OSAMU HARA, 1990. Curing Agents for Epoxy Resin. (32), *Three Bond Technical News*.

- [25] PARK, Soo-Jin, Fan-Long JIN a Jae-Sup SHIN, 2005. Physicochemical and mechanical interfacial properties of trifluoromethyl groups containing epoxy resin cured with amine. *Materials Science and Engineering: A*. 390(1), 240–245. ISSN 0921-5093. doi:10.1016/j.msea.2004.08.022
- [26] PIGOVÁ, R, 2011, Příprava nanovláknenných vrstev na báze celulózy, Diplomová práce, Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra netkaných textilií
- [27] PŘISPĚVATELÉ WIKIPEDIE, 2017. Celulóza [online]. [vid. 2017-11-13]. Dostupné z: cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Celul%C3%B3za&oldid=15391002
- [28] ROY, A., CHAKRABORTY, A., KUNDU, Ratan Kumar BASAK, Subhasish BASU MAJUMDER a Basudam ADHIKARI, 2012. Improvement in mechanical properties of jute fibres through mild alkali treatment as demonstrated by utilisation of the Weibull distribution model. *Bioresource Technology*. 107, 222–228. ISSN 09608524. Doi:10.1016/j.biortech.2011.11.073
- [29] QI, H., 2017. Novel Functional Materials Based on Cellulose [online]. Cham: Springer International Publishing. SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology. ISBN 978-3-319-49591-0. doi:10.1007/978-3-319-49592-7
- [30] SKALOVÁ, V., 2011. Porovnávání mechanických vlastností vláken z regenerované celulózy při různých hodnotách vlhkosti, Bakalářská práce, Technická univerzita v Liberci, Fakulta textilní, Katedra hodnocení textilií, Dostupné z: knihovna-opac.tul.cz/files/104833
- [31] ŠNĚVAJSOVÁ, E., 2012. Chemické úpravy celulózy pro použití v polymerních kompozitech. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
- [32] STEHLÍK, M., Vysoké učení technické v Brně a Ústav stavebního zkušebnictví, 2013. Epoxidové disperze ve stavebnictví a perspektivy jejich širšího využití = Epoxy dispersions in the building industry and perspectives of their large-scale use: teze habilitační práce, Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství. Brno. Vutium.
- [33] ŠVACHOVÁ, V., 2010. Modifikace celulózy pro medicínální účely, Bakalářská práce, Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Ústav chemie
- [34] TUCKER, Samuel J., Bruce FU, Sritama KAR, Stephen HEINZ a Jeffrey S. WIGGINS, 2010. Ambient cure POSS–epoxy matrices for marine composites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 41(10), 1441–1446. ISSN 1359-835X. doi:10.1016/j.compositesa.2010.06.005
- [35] WIKIPEDIA CONTRIBUTORS, 2017. Jute. Accessed April 3, 2018, Available at: en.wikipedia.org/w/index.php?title=Jute&oldid=811213079.

- [36] XIE, Yanjun, Callum A.S. HILL, Zefang XIAO, Holger MILITZ a Carsten MAI. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, vol. 41, issue 7, s. 806-819. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005
- [37] XU, H.-J., F.-L. JIN a S.-J. PARK, 2009. Synthesis of a novel phosphorus-containing flame retardant for epoxy resins. *Bulletin of the Korean Chemical Society* [online]. 30(11), 2643–2646.doi:10.5012/bkcs.2009.30.11.2643
- [38] ZHANG, Wenchao, Xiangmei LI a Rongjie YANG, 2011. Pyrolysis and fire behaviour of epoxy resin composites based on a phosphorus-containing polyhedral oligomeric silsesquioxane (DOPO-POSS). *Polymer Degradation and Stability*. 96(10), 1821–1832. ISSN 01413910.doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.07.014