TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

FAKULTA STROJNÍ

Studijní obor: 2303V002 Strojírenská technologie

Zaměření: Zpracování plastů

Katedra strojírenské technologie

Oddělení tváření kovů a plastů

Výzkum technologie zpracování kompozitů se syntetickou termoplastickou matricí a vlákny rostlinného a živočišného původu ve vztahu k mechanickým vlastnostem

Ing. Jiří Bobek

Vedoucí katedry : prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Školitel : prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

Rozsah práce a příloh:

Počet stran: 167

Počet obrázků: 149

Počet tabulek: 59

Počet příloh: 3

Anotace

Téma práce: Výzkum technologie zpracování kompozitů se syntetickou termoplastickou matricí a vlákny rostlinného a živočišného původu ve vztahu k mechanickým vlastnostem.

Dizertační práce se zabývá problematikou použití přírodních vláken rostlinného a živočišného původu v kompozitech se syntetickou termoplastickou matricí. Cílem práce je výzkum technologie přípravy přírodních kompozitů a provedení souboru měření mechanických vlastností a objemového indexu toku taveniny na širokém spektru receptur kompozitů s použitím jednoho typu termoplastické matrice a různých druhů vláken rostlinného a živočišného původu a na základě výsledků těchto měření provést vyhodnocení a vybrat receptury kompozitů použitelné pro vstřikované konstrukční díly. Další nedílnou součástí dizertační práce je ověření možnosti využití přírodních kompozitů se syntetickou termoplastickou matricí pro proces vstřikování v rámci automobilového průmyslu pomocí zkušebního vstřikování a nahrazení standardně používaných materiálů vybranými kompozitními materiály. Kromě těchto výstupů budou výsledky sloužit jako databáze vlastností přírodních kompozitů v rozsahu kombinací receptur, která je v tomto ohledu ojedinělá zejména jednotností podmínek přípravy všech uvedených kompozitů a rozsahem.

Klíčová slova: Kompozit, Matrice, Rostlinný, Vlastnosti, Vlákno, Živočišný.

Subject of thesis: Nature composites with synthetic matrix, plant and animal fibers production technology and mechanical properties research.

The dissertation analyses plant and animal fibers effect on the mechanical properties of their composites with synthetic thermoplastic matrix. The aim is to nature composites production research and execution of the complex of measurements of mechanical properties and volume melt flow rate in wide spectrum of composites with using one type of thermoplastic matrix and different plant and animal fibers and based these results to make an evaluation and selection composites formulas which are usable for injection molded design parts. Integral part of this dissertation is possibility of using nature fibers composites in automotive validation by help of testing injection and substitution of standard serial material with selected composite materials. Except these outputs will be results usable as nature fiber composites properties database which will be unique due to united conditions of composites production and its range.

Keywords: Animal, Composite, Fiber, Matrix, Plant, Properties.

PODĚKOVÁNÍ:

Na tomto místě děkuji mému školiteli prof. Dr. Ing. Petru Lenfeldovi za vytvoření podmínek nutných k dokončení této práce zejména materiálních v podobě možnosti využívání strojního vybavení KSP a možnosti prezentování výsledků na mezinárodních konferencích, ale stejně tak duševních v podobě konzultací a asistence při tvorbě této práce.

Mé poděkování rovněž směřuje i k ostatním členům KSP, kteří se přímo i nepřímo podíleli na utváření této práce, ať už se jednalo o fyzickou pomoc či pomoc při utváření myšlenek použitých při tvorbě práce. Zejména kolegové Ing. Jiří Habr, Ing. Martin Seidl, Ing. Luboš Běhálek a Ing. Jiří Sobotka, Ph. D mezi ně patří.

Na závěr, avšak v první řadě tímto děkuji všem členům mé rodiny, kteří mi jednak studium umožnili a jednak mne během celého studia podporovali a projevovali v některých chvílích značnou trpělivost. Rovněž někteří z mých blízkých přátel zasluhují poděkování za podporu spojenou s tvorbou této práce.

OBSAH

1 ÚVOD - 11 -

2 TEORETICKÉ PŘEDPOKLADY VÝZKUMNÉ ČINNOSTI - 13 -

2.1 TYPY PŘÍRODNÍCH VLÁKEN - 13 -

2.2 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU - 14 -

2.2.1 CELULÓZA - 14 -

2.2.2 HEMICELULÓZA - 16 -

2.2.3 PEKTIN - 17 -

2.2.4 LIGNIN A AROMATICKÉ SLOUČENINY - 17 -

2.2.5 TUKY, VOSKY A LIPIDY - 18 -

2.2.6 POPEL - 18 -

2.2.7 VODOU ROZPUSTITELNÉ SLOŽKY - 18 -

2.2.8 FUNKCE ROSTLINNÝCH VLÁKEN - 19 -

2.2.9 VELIKOST A TVAR ROSTLINNÝCH VLÁKEN - 21 -

2.2.10 STRUKTURA BUNĚČNÉ STĚNY - 23 -

2.2.11 STRUKTURNÍ POMĚRY V ROSTLINNÝCH VLÁKNECH - 25 -

2.2.11.1 ÚHEL CELULÓZOVÝCH MIKROFIBRIL A TAHOVÉ VLASTNOSTI VLÁKEN - 25 -

2.2.12 MECHANICKÉ VLASTNOSTI RŮZNÝCH TYPŮ ROSTLINNÝCH VLÁKEN - 26 -

2.2.12.1 VARIABILITA VLASTNOSTÍ ROSTLINNÝCH VLÁKEN - 26 -

2.2.12.2 TECHNICKÉ ASPEKTY VARIABILITY VLASTNOSTÍ ROSTLINNÝCH VLÁKEN - 27 -

2.2.13 VZNIK NAPĚTÍ V DŘEVĚNÝCH VLÁKNECH - 28 -

2.2.13.1 VZNIK NAPĚTÍ VE VLÁKNECH MĚKKÝCH DŘEV - 29 -

2.2.13.2 VZNIK NAPĚTÍ VE VLÁKNECH TVRDÝCH DŘEV - 29 -

2.3 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU - 30 -

2.3.1 MORFOLOGIE ŽIVOČISNÝCH VLÁKEN - 30 -

2.3.2 MECHANIKA ŽIVOČIŠNÝCH VLÁKEN - 34 -

2.4 PŘEHLED VYBRANÝCH PŘÍRODNÍCH VLÁKEN ROSTLINNÉHO A ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU A JEJICH SEM SNÍMKY - 37 -

2.4.1 PRINCIP SEM - 37 -

2.4.2 VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU - 40 -

2.4.2.1 TOPOLOVÉ DŘEVO - 40 -

2.4.2.2 SMRKOVÉ DŘEVO - 40 -

2.4.2.3 LEN - 41 -

2.4.2.4 KONOPÍ - 42 -

2.4.2.5 JUTA - 43 -

2.4.2.6 KENAF - 44 -

2.4.2.7 BAVLNA - 45 -

2.4.2.8 ABAKA - 46 -

2.4.2.9 SISAL - 47 -

2.4.2.10 KOKOS - 48 -
2.4.3 VLÁKNA ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU - 49 -
2.4.3.1 PAVOUČÍ HEDVÁBÍ - 49 -
2.4.3.2 MORUŠOVÉ HEDVÁBÍ - 50 -
2.4.3.3 HEDVÁBÍ TUSSAH - 50 -
2.4.3.4 VLNĚNÁ VLÁKNA - 51 -
2.4.3.5 KAŠMÍR - 52 -
2.4.3.6 JAK - 52 -
2.5 SYNTETICKÉ POLYMERY - PLASTY - 53 -
2.6 KOMPOZITY S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY - 55 -
2.6.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY A TERMOPLASTICKOU MATRICÍ - 57 -
2.6.2 VÝHODY A NEVÝHODY TEMOPLASTICKÉ MATRICE KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY V POROVNÁNÍ S KRÁTKOVLÁKENNÝMI SYNTETICKÝMI KOMPOZITY - 58 -
2.6.3 TAHOVÉ CHOVÁNÍ KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY V TERMOPLASTICKÉ MATRICI - 59 -
2.6.4 LIMITY PRUŽNOSTI A NELINEÁRNÍ CHOVÁNÍ KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY - 60 -
2.6.5 VZTAHY MEZI VLASTNOSTMI A MIKROSTRUKTUROU - 62 -
2.6.6 MORFOLOGICKÉ CHARAKTERISTIKY A VLIV PROCESU NA MORFOLOGII - 64 -
2.6.7 MECHANISMUS LOMU V TAHU - 65 -
2.6.8 OHYBOVÉ VLASTNOSTI - 66 -
2.6.9 VLIV ADHEZE MEZI MATRICÍ A VLÁKNY NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU - 70 -
2.6.9.1 MODIFIKACE VLÁKNA A MATRICE ZVYŠUJÍCÍ POVRCHOVOU PEVNOST - 71 -
2.6.10 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST - 75 -
2.6.11 VLIV KONDICIONACE A OKOLNÍCH PODMÍNEK NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI TERMOPLASTICKÝCH KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY - 79 -
2.7 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY A ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH KOMPOZITŮ - 84 -
2.8 EXTRUZE – KOMPAUNDOVÁNÍ TERMOPLASTICKÉ MATRICE S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY - 84 -
2.9 VSTŘIKOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ - 86 -
3 SCHEMA EXPERIMENTÁLNÍ ČINNOSTI - 90 -
3.1 POPIS ČINNOSTÍ - 90 -
3.2 SPECIFIKACE VYBRANÝCH PŘÍRODNÍCH VLÁKEN ROSTLINNÉHO A ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU - 91 -
3.3 SPECIFIKACE MATERIÁLU MATRICE - 92 -
3.4 SPECIFIKACE KOMPATIBILIZAČNÍCH ADITIV - 93 -
3.4.1 FUSABOND - 94 -

3.4.2 SMART - 95 -
3.4.3 STRUKTOL - 95 -
3.5 PŘÍPRAVA A ÚPRAVA PŘÍRODNÍCH VLÁKEN - 96 -
3.5.1 MLETÍ VLÁKEN - 96 -
3.5.2 SUŠENÍ VLÁKEN - 97 -
3.6 KOMPAUNDACE PŘÍRODNÍCH VLÁKEN A JEJICH GRANULACE SE SYNTETICKOU TERMOPLASTICKOU PP MATRICÍ - 98 -
3.7 PŘÍPRAVA GRANULÁTU KOMPOZITU PŘED VSTŘIKOVÁNÍM - 100 -
3.8 VSTŘIKOVÁNÍ KOMPAUNDOVANÉHO KOMPOZITU S TERMOPLASTICKOU MATRICÍ A PŘÍRODNÍMI PLNIVY VLÁKNITÉHO TYPU - 101 -
3.9 PROVEDENÍ ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ - 102 -
3.10 ZÚŽENÍ VÝBĚRU TYPŮ PŘÍRODNÍCH VLÁKEN PRO POUŽITÍ V KOMBINACI S KOMPATIBILIZAČNÍMI ADITIVY A RŮZNÝMI OBSAHY PŘÍRODNÍCH VLÁKEN - 103 -
3.11 PŘÍPRAVA GRANULÁTU A ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ KOMPOZITŮ S POUŽITÍM KOMPATIBILIZAČNÍCH ADITIV - 109 -
3.12 VÝSLEDKY ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ S KOMPATIBILIZAČNÍMI ADITIVY, MĚŘENÍ MVR A SEM SNÍMKY - 110 -
3.12.1 ZKOUŠKA TAHEM – NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU - σ_Y - 110 -
3.12.2 ZKOUŠKA TAHEM – POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ NA MEZI KLUZU - ε_Y - 112 -
3.12.3 ZKOUŠKA TAHEM – NAPĚTÍ PŘI PŘETRŽENÍ - σ_B - 113 -
3.12.4 ZKOUŠKA TAHEM – POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ - ε_B - 115 -
3.12.5 ZKOUŠKA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY +23 °C – a_{ca+23} - 117 -
3.12.6 ZKOUŠKA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY -35 °C – a_{ca-35} - 118 -
3.12.7 ZKOUŠKA OHYBEM – MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU - E_F - 119 -
3.12.8 ZKOUŠKA OHYBEM – NAPĚTÍ NA MEZI PEVNOSTI V OHYBU - σ_F - 120 -
3.12.9 ZKOUŠKA TVRDOSTI – SHORE D - 121 -
3.12.10 OBJEMOVÝ INDEX TOKU TAVENINY – MVR - 122 -
3.13 VSTŘIKOVÁNÍ REÁLNÝCH DÍLŮ Z KOMPOZITŮ FINÁLNÍCH RECEPTUR - 123 -
3.13.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ - 123 -
3.13.2 CHARAKTERISTIKA VSTŘIKOVANÉHO DÍLU - 124 -
3.13.3 CHARAKTERISTIKA VSTŘIKOVACÍHO STROJE - 126 -
3.13.4 VÝROBNÍ PROCES - 127 -
3.13.5 NASTAVENÍ ZÁKLADNÍCH TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ - 129 -
3.13.6 ANALÝZA PROCESNÍCH A VÝROBNÍCH DAT - 130 -
3.14 SPECIFICKÉ ZKOUŠKY VYŽADOVANÉ AUTOMOBILOVÝM PRŮMYSLEM - 132 -
4 HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ - 134 -
5 ZÁVĚR - 142 -
6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY - 146 -

7 PUBLIKAČNÍ A ODBORNÁ ČINNOST - 160 -

7.1 PUBLIKACE K ZAMĚŘENÍ DIZERTAČNÍ PRÁCE - 160 -

7.2 OSTATNÍ PUBLIKACE - 160 -

7.3 PATENTY A UŽITNÉ VZORY - 162 -

8 SEZNAM PŘÍLOH DIZERTAČNÍ PRÁCE - 167 -

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SYMBOL / ZKRATKA	ROZMĚR	VÝZNAM SYMBOLU / ZKRATKY
a_{ca+23}	$kJ \cdot m^{-2}$	vrubová houževnatost CHARPY +23 °C
a_{ca-35}	$kJ \cdot m^{-2}$	vrubová houževnatost CHARPY -35 °C
As	-	arzén
C	-	uhlík
Ca	-	vápník
Cd	-	kadmium
Cr	-	chrom
Cu	-	měď
E	MPa	Youngův modul pružnosti
E43	-	komerčně dostupné kompatibilizační aditivum
E_f	MPa	Youngův modul pružnosti v tahu vláken
E_F	MPa	Yioungův modul pružnosti v ohybu
E_m	MPa	Youngův modul pružnosti v tahu matrice
E_T	MPa	Youngův modul pružnosti v tahu
Fe	-	železo
G30003	-	komerčně dostupné kompatibilizační aditivum
G-3015	-	komerčně dostupné kompatibilizační aditivum
H	-	vodík
Hg	-	rtuť
hm. %	%	hmotnostní procento
ISO	-	international organization for strandardization
$KMnO_4$	-	manganistan draselný
l_c	mm	kritická délka vlákna
MA	-	maleinanhydrid
MAPP	-	maleinanhydridpolypropylen
MBY	-	komerčně dostupný biopolymer
MFA	-	mikrofibrilární úhel
MVR	$g \cdot 10min^{-1}$	objemový index toku taveniny
N	-	dusík
NaOH	-	hydroxyd sodný

O	-	kyslík
Pb	-	olovo
PCL	-	polykaprolakton
PGA	-	polyglycolic acid - polymer kyseliny glykolové
PHA	-	polyhydroxyalkanoát
PHB	-	polyβ-hydroxybutyrát
PLA	-	polyactid acid - polymer kyseliny mléčné
PP	-	polypropylen
PVOH	-	polyvynilalkohol
r_f	mm	rádius vlákna
RH	-	rýžové plevy
RV	%	relativní vlhkost
SEM	-	skenovací elektronová mikroskopie
Si	-	křemík
SiO_2	-	oxid křemičitý
V_f	-	objemová frakce vláken
Zn	-	zinek
β-D	-	glukózová jednotka
ε_B	%	poměrná deformace při přetržení
μ_{ls}	-	délková efektivita pro výpočet pevnosti
μ_{oE}	-	orientační efektivita
μ_{os}	-	orientační efektivita pro výpočet pevnosti
μ_{lE}	-	délková efektivita
ρ	$kg \cdot m^{-3}$	hustota
σ_B	MPa	napětí v tahu při přetržení
σ_F	MPa	napětí na mezi pevnosti v ohybu
σ_m	MPa	napětí na mezi pevnosti v tahu matrice
σ_M	MPa	napětí na mezi pevnosti
σ_{uc}	MPa	napětí na mezi pevnosti v tahu kompozitu
σ_{uf}	MPa	napětí na mezi pevnosti v tahu vláken
σ_Y	MPa	napětí na mezi kluzu
τ	MPa	pevnost rozhraní vlákno - matrice

1 ÚVOD

Čím jsou přírodní vlákna pro průmyslovou praxi zajímavá? Zástupci různých profesních oborů jako biologové, chemikové, zemědělští vědci, procesní inženýři a specialisté na udržitelný rozvoj pravděpodobně odpoví na tuto otázku vždy poněkud odlišně v závislosti na jejich vlastním vědecko - výzkumném záměru. Tato dizertační práce popisuje problematiku přírodních vláken jako plniv termoplastické matrice částečně z pohledu materiálového a částečně z pohledu technologie zpracování materiálů, které tato vlákna obsahují – kompozitů se syntetickou termoplastickou matricí a přírodními vlákny.

Objevy v oblasti materiálového inženýrství vedly v celé historii lidstva k významným pokrokům v oblasti inovace s dalekosáhlými dopady pro technologii, ekonomii a kulturu. Pojmenování jednotlivých prehistorických a historických period dějin lidstva je zejména určeno materiály, které se používaly v jednotlivých periodách (doba kamenná, doba bronzová a doba železná). Ačkoliv využití přírodních vláken je potvrzeno již v raných kulturách, nevedl tento fakt k pojmenování žádné z epoch dějin lidstva. Není zde žádná „doba přírodních vláken“ i přesto, že použití přírodních vláken bylo velice pestré a opakovaně přinášelo významné inovace. Textilní oblečení stejně jako technické textilie (např. sítě) nebo kompozitní materiály (např. přírodní vlákna smíchána s různými jíly) jsou příkladem těchto inovací.

V našem moderním globalizovaném světě s nepředvídatelnými demografickými, ekonomickými a ekologickými výzvami je řízení zdrojů a udržitelný rozvoj stále častěji tématem vážných debat a diskuzí. Využití materiálů je klíčový faktor a přírodní vlákna jako čistě přírodní zdroj nabízí možnosti pro technické inovace a udržitelný rozvoj.

Využití přírodních vláken např. v technických aplikacích musí korespondovat se třemi základními pilíři udržitelného rozvoje – ekonomie, ekologie, společnost. Aby toto mohlo být dodrženo nyní i v budoucnu, musí být celosvětový oběh materiálu a jeho dopady na volbu materiálů vážně posuzovány na základě kritérií udržitelnosti.

Kvalita přírodních vláken a její závislost na ročním a meziročním období je hlavním argumentem hovořícím proti jejich průmyslovému využití. Není možné zajistit vlákna konzistentní kvality stejně jako spolehlivá data, která by zvýšila předvídatelnost vlastností výrobků s přírodními vlákny.

Cílem této dizertační práce je na základě získaných teoretických znalostí o přírodních vláknech provedení výzkumu nejvhodnějšího technologického postupu

přípravy přírodních kompozitů a jejich následného zpracování s ohledem na mechanické a zpracovatelské vlastnosti materiálů modifikovaných přírodními vlákny původu rostlinného a živočišného. Experimentální část této práce je postavena zejména s cílem stanovení nejvhodnějšího technologického postupu zahrnujícího veškeré operace vedoucí k produkci výrobků z přírodních kompozitů s důrazem na mechanické a zpracovatelské vlastnosti finálních dílů z tohoto typu materiálu. Právě tyto hodnotící parametry jsou rozhodující pro potenciální použití přírodních kompozitů a rozhodují o jejich celkové technologické a konstrukční využitelnosti.

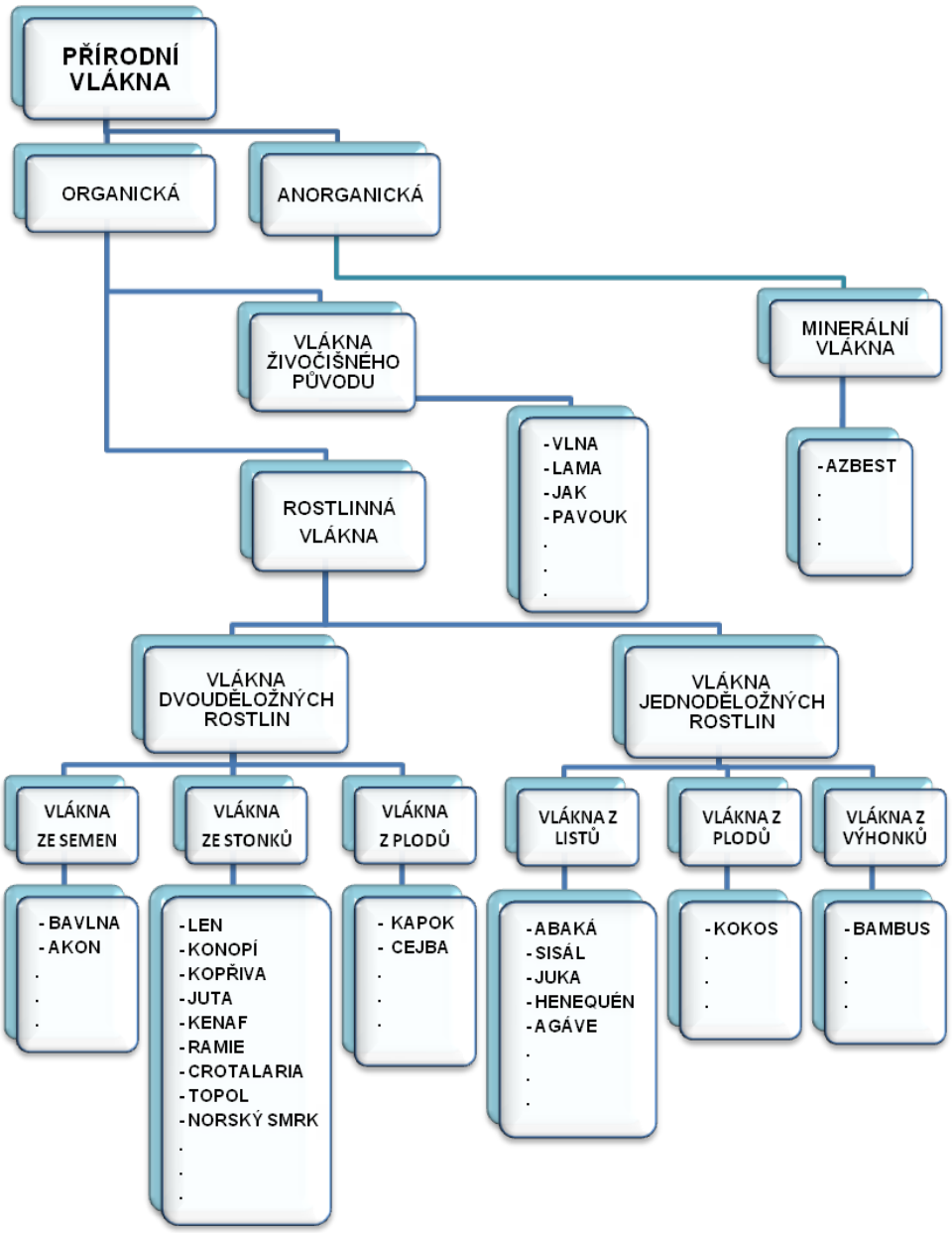
V rámci této práce je finální zpracovatelskou technologií technologie vstřikování termoplastů, která jako polotovar využívá granulát přírodních kompozitů připravený technologií tzv. studené granulace (viz kap. 3) včetně přípravné operace sušení ve všech zpracovatelských subúrovních. Technologie přípravy a zpracování přírodních kompozitů přímo souvisí s výslednými vlastnostmi výrobků z přírodních kompozitů. Proto jsou pomocí technologie vstřikování pro účely této práce připravovány vzorky pro zkoušky mechanických vlastností dle příslušných normativních požadavků. Výsledný technologický proces je tedy optimalizován nejen na základě poznatků o technologičnosti celého procesu ale i na základě kvantifikace mechanických vlastností takto připravených přírodních kompozitů a to tak, aby univerzalita celého procesu napříč různými druhy přírodních vláken v kombinaci s termoplastickou matricí byla co nejvyšší.

Z pohledu mechanických vlastností je hlavním motivem použití přírodních vláken co nejvyšší vyztužující efekt, kdy kompozity se skleněnými vlákny představují etalon vlastností, kterých je cílem dosáhnout. Z pohledu ekonomického spočívá hlavní motiv v co možná nejvyšším stupni nahrazení termoplastické matrice levnější surovinou – přírodními vlákny.

2 TEORETICKÉ PŘEDPOKLADY VÝZKUMNÉ ČINNOSTI

2.1 TYPY PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

Vlákno je elementární lineární útvar, má charakteristický podélný a příčný průřez a skládá se z primárních chemických složek. Např. vlněné vlákno je tvořeno zejména keratinem, vlákenným proteinem. (1)



Obr. 2.1.1 Rozdělení přírodních vláken.

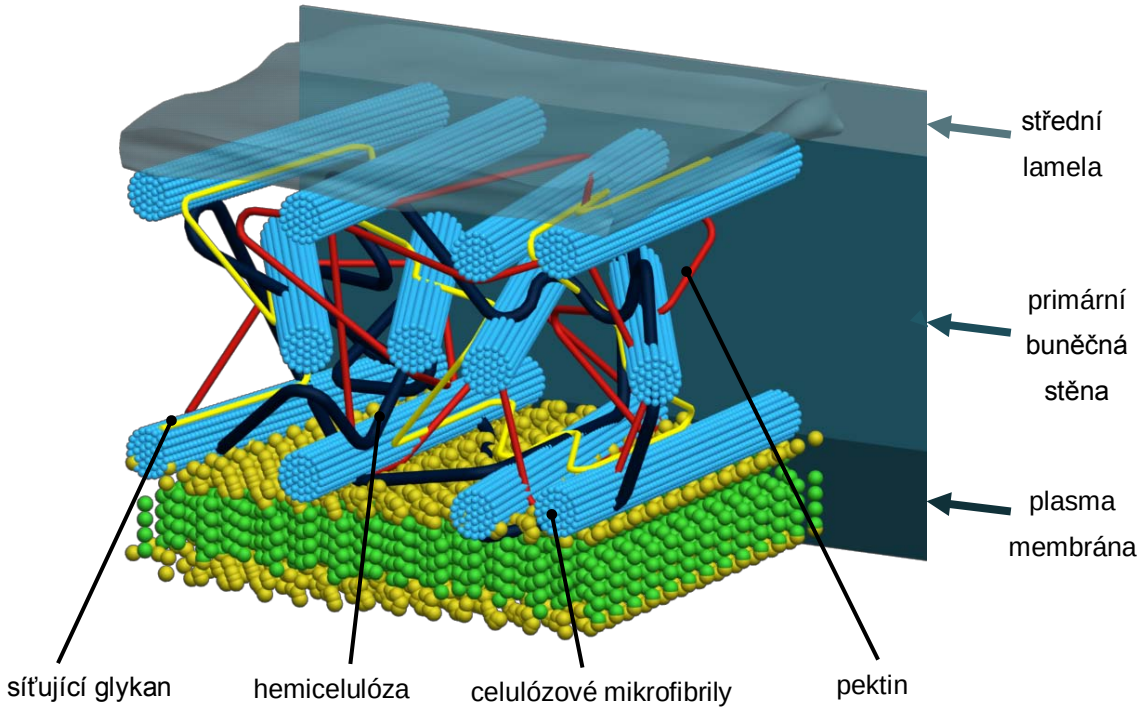
Naproti tomu je např. bavlněné vlákno tvořeno celulózou, lineárními polysacharidy a glukózovými jednotkami. V rostlinné struktuře je vlákno nejmenší identifikovanou

jednotkou buněčné stěny. (2)

V přírodě se vyskytuje velmi široká škála vláken. V závislosti na funkci vláken, se vyskytují v různých oblastech rostliny. Rostlinná vlákna lze najít např. uvnitř stonků jednoděložných a dvouděložných rostlin a nahosemenných a dvouděložných stromů v různých oblastech. Pro technické aplikace lze mluvit o širokém spektru vláken: Sekundární xylémová vlákna (např. dřevená vlákna k výrobě papíru), floémová vlákna (např. konopná vlákna), libriformní vlákna (např. sisal), semenná vlákna (např. bavlna) a mezokarpní vlákna (např. kokos). Obr. 2.1.1 znázorňuje rozdělení přírodních vláken.

2.2 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU

Vlákna rostlinného původu jsou buněčné stěny vyskytující se ve stoncích a listech rostlin a jsou tvořeny celulózou, hemicelulózou, ligniny, aromáty, vosky a jinými lipidy, popelem a ve vodě rozpustnými sloučeninami viz tab. 2.2.1. obr. 2.2.1 ukazuje typickou buněčnou stěnu se všemi hlavními komponenty a schematický nákres jejich uspořádání.

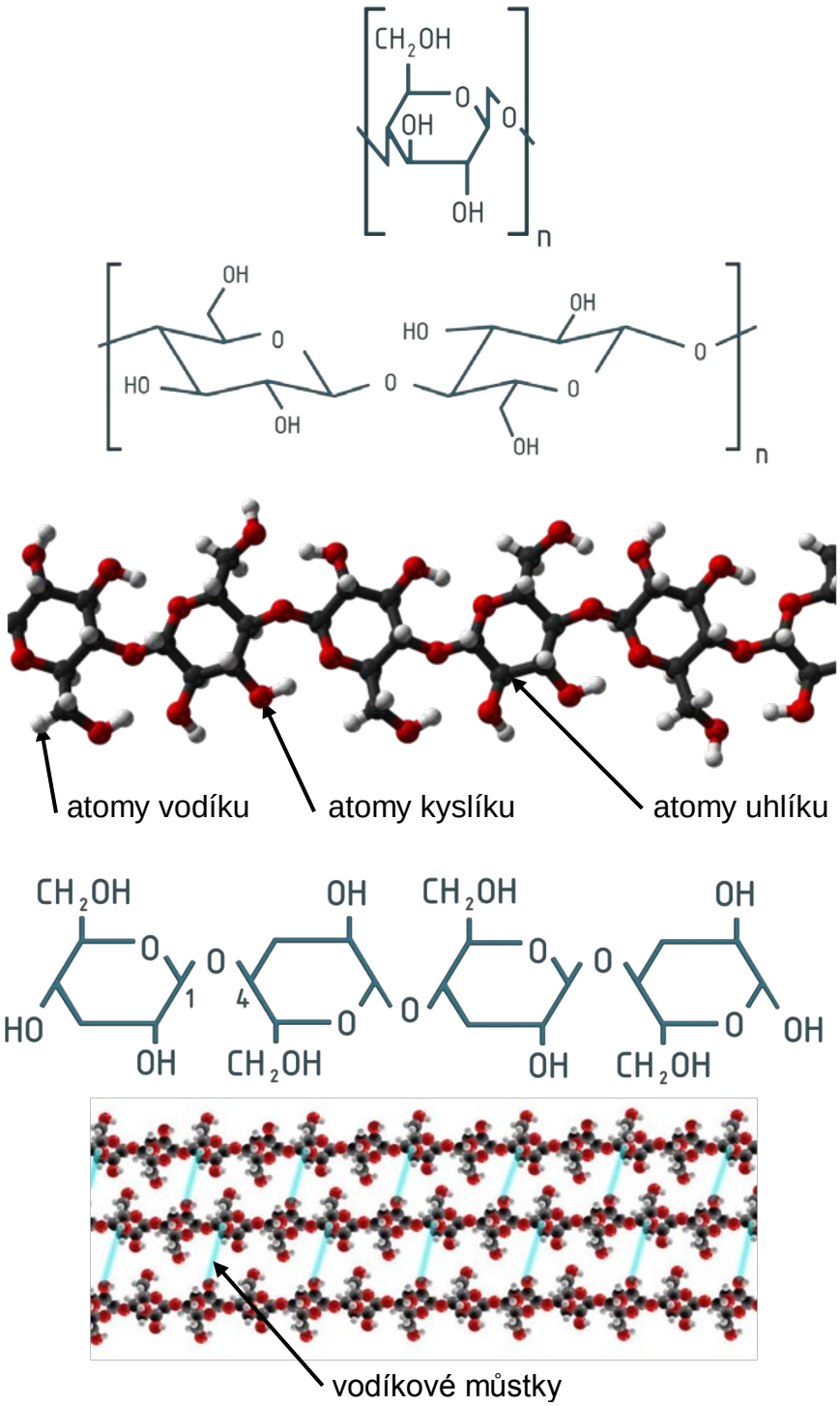


Obr. 2.2.1 Složky buněčné stěny. (podle 1)

2.2.1 CELULÓZA

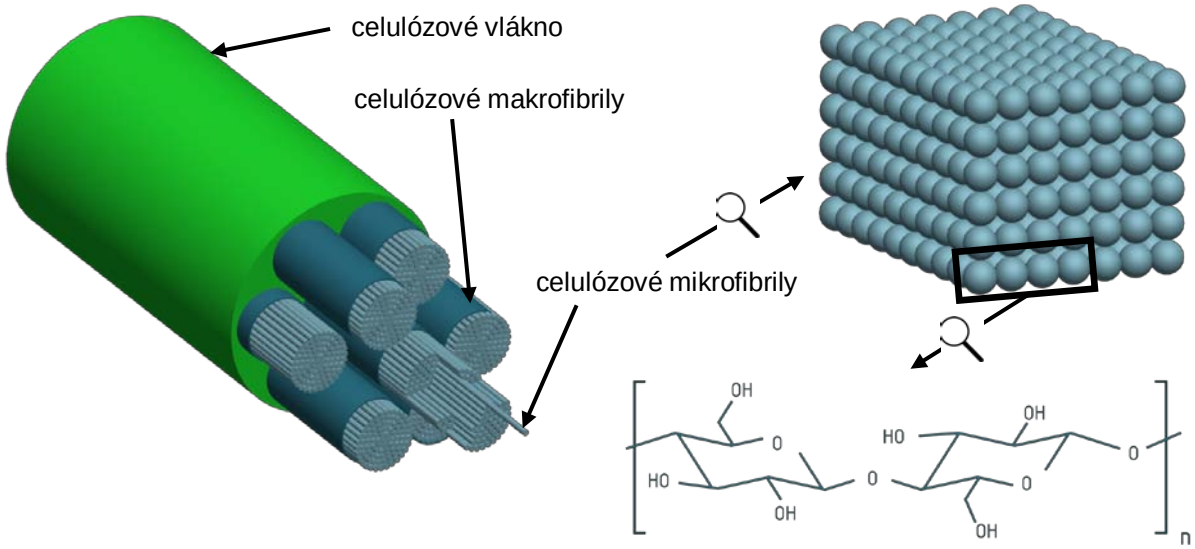
Celulóza je lineární polymer glukózy. V její nejjednodušší formě je celulóza lineární karbohydrát polymeru glukózových jednotek spojených β vazbou mezi atomy

1 a 4. Ovšem základní opakující se jednotkou celulózy je dimer celobiózy, který se skládá ze dvou jednotek glukózy spojených β vazbou mezi atomy 1 a 4 a intermolekulárními vodíkovými můstky. Typická struktura celulózy je zobrazena na obr. 2.2.2. (3;4;5)



Obr. 2.2.2 Struktura celulózy.

Způsob, jakým je glukóza vázána na lineární polymer, ovlivňuje vlastnosti celulózy. Celulóza se může vyskytovat v několika formách, což je jev, který je základem mnoha podrobných studií tohoto důležitého přírodního polymeru. Stručně řečeno, celulóza, která obsahuje tisíce glukózových jednotek, může tvořit krystalické struktury s intermolekulárními vodíkovými můstky. Výsledkem je stabilní, hydrofobní polymer s vysokou pevností v tahu. Celulóza se vyskytuje v rostlinných buňkách ve formě mikrofibril o průměru 2 nm – 20 nm a délce 100 nm – 40000 nm. Výsledkem je lineární a strukturně pevná soustava viz obr. 2.2.3. Některé modely předpokládají obalení mikrofibril celulózovým vláknem. Vedle více krystalických oblastí celulózy jsou zastoupeny i téměř nekrystalické oblasti. Tyto odlišnosti mohou mít značný vliv na charakteristiky a funkčnost celulózy. (3;4)



Obr. 2.2.3 Soustava celulózových komponent. (podle 1)

Popsaná struktura celulózy není vhodná s ohledem na enzymatickou degradaci. Obvykle stačí tři celulázy k degradaci celulózy: exoceluláza (hydroláza exocelobiózy), endoceluláza a celobiáza. Ve stručnosti lze popsat průběh degradace působením exocelulázy, která odtrhne jednotky celobiózy z konce polymeru, endocelulázy, která naruší β vazby a celobiázy, která rozbije dimer na glukózové jednotky. Existují však i jiné mechanismy degradace celulózy v důsledku působení enzymů. (3)

2.2.2 HEMICELULÓZA

Po celulóze je hemicelulóza druhým nejčastějším karbohydrátem v rostlinných buněčných stěnách. Hemicelulóza je společný název pro extrémně heterogenní skupinu polysacharidů lišících se svou skladbou a strukturou závislou na původu.

Necelulózové polysacharidy jakou jsou glukany, manany, galaktany, arabinany a xylany tvoří hemicelulózu.(6)

Hemicelulóza, která není lineární, je spojená s pektiny, celulózovými a aromatickými konstituenty uvnitř rostlinných buněčných stěn (viz. obr. 2.2.1).

2.2.3 PEKTIN

Pektiny, stejně jako hemicelulózy, jsou různorodou skupinou složek spojených buněčnými stěnami a přírodními vlákny. Množství pektinů v přírodních rostlinných vláknech je obvykle malé, ale jsou strategicky umístěny uvnitř rostlinných pletiv. Přes jejich malé množství mají pektiny značný vliv na zpracování vláken. Např. bavlněné vlákno je obaleno ochrannou voskovou vrstvou. Pektin je materiál uvnitř primární buněčné stěny, který je umístěn těstě pod ochranou voskovou vrstvou a drží tuto vrstvu na celulózovém bavlněném vláknu. Pomocí NaOH nebo jiných pektinolytických enzymů lze pektin degradovat a dosáhnout tak separace ochranné voskové vrstvy. Následně lze bavlněná vlákna zpracovávat a spolehlivě barvit. Lněná a jiná lýková vlákna prochází procesem zvaným máčení. Cílem tohoto procesu je separace nevlákenných materiálů od vláken. Nejúčinnější metodou máčení je metoda mikrobiální a na bázi pektinolytických enzymů. (7)

2.2.4 LIGNIN A AROMATICKÉ SLOUČENINY

Aromatická prstencová struktura je primární chemickou součástí v ligninech a aromátech. Tyto sloučeniny jsou velice různorodé a vyskytují se v mnoha formách uvnitř rostlin a buněčných stěnách rostlin. Lignin je obvykle definován jako polyphenylpropanoid, který vzniká z jednoho nebo více alkoholů (např. kumaryl, koniferyl apod.)

Lignin je druhým nejčastěji zastoupeným materiálem v rostlinách a je zodpovědný za pevnost, tvrdost a ochranu proti mikrobiálním patogenům buněčných stěn. Množství ligninu v rostlinách je často spojeno s metodou analýzy a může se významně lišit. Ligniny jsou úzce spojeny s hemicelulózou a celulózou uvnitř rostlinných buněčných stěn. Kovalentní vazby se objevují mezi hemicelulózou a ligninem a spojení s celulózou je obvykle maskováno ligninovým nebo ligno-hemicelulózovým komplexem

Lignin se opět vyskytuje v několika formách podle druhu rostliny. Rozdílnost forem ovlivňuje stupeň biodegradace, náchylnost k mikrobiálním procesům a reakci na chemické úpravy.

2.2.5 TUKY, VOSKY A LIPIDY

Tyto uhlovodíky jsou různorodou skupinou nerozpustnou ve vodě. Jejich biologická funkce je rovněž různorodá. Tuky a oleje jsou v principu zásobníky energie v mnoha organizmech. Biologické vosky jsou estery dlouhořetězcových alkoholů. Množství těchto sloučenin je relativně nízké v bavlněných a lýkových vláknech. Vosky jsou ve vyšší míře zastoupeny v travinách. Lipidy jsou důležité zejména pro venkovní části rostlin a vláken. Nahromadění vosků na povrchu rostlin představuje ochrannou vrstvu, která zabraňuje vysoušení a vstupu mikrobů do rostlin. Tato vosková ochranná vrstva ovlivňuje zpracování a kvalitu přírodních vláken. V případě bavlněných a lýkových vláken je nutné odstranění zmíněné voskové ochranné vrstvy (máčením, drhnutím) k zajištění kvalitních celulózových vláken. Bavlněná vlákna, která jsou vystavena působení klimatu ihned po otevření kapsulí, mají ochranou na povrchu nepravidelnou voskovou vrstvu. Vosk je více zastoupen blíže k oblasti připojení vlákna k jádru. Drhnutí bavlny je prováděno za účelem odstranění ochranné voskové vrstvy a tím odhalení celulózové struktury. Obsah vosku na povrchu vláken závisí na zpracování bavlny. Obdobně je tomu i v případě lněných vláken a jejich máčení.(8)

2.2.6 POPEL

Rostlinný materiál lze spálit v peci. Materiál, který zbývá i po tomto tepelně intenzivním zpracování, lze nazvat popelem. Obsah této nerozpustné minerální složky lze stanovit několika metodami, např. atomovou absorpcí. Obvyklý maximální obsah popela v rostlinách je do 2 hm. %. Převážně se jedná o sloučeniny na bázi vápníku a SiO_2. V případě popela se i při elementárním množství obsaženém ve vláknech může jednat o faktor, který významně ovlivní zpracování vláken, kdy se stoupajícím obsahem popelových složek dochází ke zvyšování podílu nepoužitelné produkce vláken. (8;9)

2.2.7 VODOU ROZPUSTITELNÉ SLOŽKY

Zejména se může jednat o rozpustné cukry, jako jsou taniny, vitamíny atd. Obsah tohoto typu složek rostlinných vláken je silně variabilní podle konkrétního druhu rostlin. Velký rozdíl mezi lýkovými a bavlněnými vlákny reflektuje fakt, že bavlna je převážně složena z celulózy, zatímco lýková vlákna mají vyšší podíl hemicelulózy a pektinů.

Tab. 2.2.1 Podíly chemických složek ve vybraných přírodních vláknech. (10;11;12;13;14;15;16;17;18;19;20;21;22;23;24;25;26;27;28;29;30;31;32)

DRUH ROSTLINY / ČÁST ROSTLINY / NÁZEV ROSTLINY			OBSAH [w. t. %]						
			celulóza	hemicelulóza	lignin	pektin	tuky a vosky	popel	vodou rozpustitelné složky
DVOUDĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna ze stonků	len	60 - 81	14 - 21	2 - 5	0,9 - 3,8	1,3 - 1,7	1,5 - 2,0	4 - 11
		konopí	57 - 92	6 - 22	2,8 - 13,0	0,8 - 2,5	0,7 - 0,8	0,7 - 3,1	0,8 - 2,1
		juta	51 - 84	12 - 24	5 - 14	0,2 - 4,5	0,4 - 0,8	0,2 - 0,7	0,5 - 2
		kopřiva	53 - 86	10 - 11	0,5 - 0,7	0,9 - 4,8	3 - 4	1 - 2	2 - 8
		ramie	68 - 85	3 - 17	0,5 - 1,0	1,9 - 2,1	0,3 - 0,5	0,3 - 0,6	4 - 6
		kenaf	39 - 72	20 - 21	9 - 19	2 - 3	-	2 - 5	-
		dřevo	45 -50	21 - 30	27 -30	0 - 7	1 - 10	1 - 20	5,5 - 6,4
	vlákna ze semen	bavlna	82 - 96	2 - 6	0 - 1,6	0 - 7	0,5 - 0,6	0,8 - 2,0	0,4 - 1,0
	vlákna z plodů	kapok	13 - 43	30 - 35	15 - 21	-	-	-	-
JEDNODĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna z plodů	kokos	32 - 53	0,2 - 0,3	40 - 45	3 - 4	-	-	4,5 - 5,5
	vlákna z listů	sisal	43 - 88	10 - 15	4 - 14	0,5 - 10,0	0,2 - 2,0	0,14 - 0,55	1,2 - 6,0
		ananas	80 - 83	16 - 19	5 - 13	2 - 3	-	-	3 - 4
		abacá	56 - 68	19 - 25	5 - 13	0,5 - 1,0	0,2 - 3,0	3,0 - 3,5	1,2 - 1,4
		banán	50 - 68	6 - 30	5 - 18	3 - 5	10 - 11	1,1 - 1,2	2,3 - 2,4
		henequen	60 - 78	4 - 28	8 - 13	3 - 4	0,4 - 0,5	-	-
	vlákna ze stonků	bambus	26 - 43	15 -30	21 - 31	-	-	-	-
		rýžová tráva	28 - 70	-	12 -16	-	-	15 - 20	9 - 14
		obilná tráva	29 - 51	15 - 31	12 - 25	-	-	4,5 - 9,0	-
		pšeničná tráva	38 - 45	15 - 31	12 - 20	-	-	-	-
OSTATNÍ	třtina	cukrová třtina	32 - 55	16 - 30	19 - 34	9 - 10	-	1,1 - 5,1	0,7 - 3,5

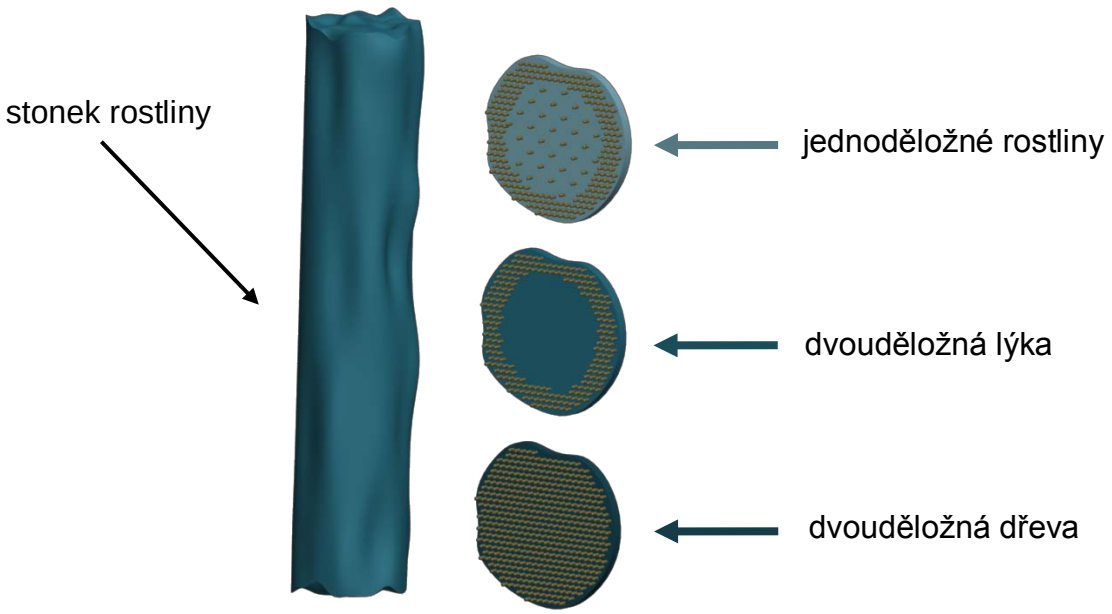
2.2.8 FUNKCE ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Rostlinná vlákna jsou přírodním řešením adaptace materiálových vlastností na zejména mechanické požadavky těla rostlin během jejich života. V tomto ohledu jsou rostlinná přírodní vlákna optimalizovanou strukturou, vyzkoušenou evolucí. Zejména z tohoto důvodu jsou využívána od počátku lidstva.

V této podkapitole bude popsána funkce rostlinných vláken v živých organismech s cílem lépe porozumět funkčně strukturním souvislostem. Tyto základní, avšak skryté principy jsou nezbytné k pochopení ale i zlepšení vlastností rostlinných vláken

při jejich použití např. v kompozitech nebo při vývoji nových materiálů založených na přírodních materiálech jako např. izolačních materiálů a geotextilií.

Rostlinná vlákna jsou na jedné straně definována s ohledem na jejich funkci v rostlině a na druhé straně s ohledem na jejich velikost a tvar. Z biologického hlediska jsou vlákna tzv. sklerenchymy[1], které zajišťují mechanickou stabilitu rostliny. Existuje mnoho druhů vláken, která jsou již využívána pro technické aplikace nebo pro to mají potenciál. V rostlině se mohou vyskytovat jako dominující typ pletiva, v prstencové podobě, nebo jako oddělené shluky organizované v charakteristickém systému nebo zcela neuspořádané. Obr. 2.2.4 schematicky znázorňuje možná umístění vláken v rostlinném stonku.



Obr. 2.2.4 Schematické zobrazení možných umístění vláken uvnitř rostlinných stonků v jednoděložných a dvouděložných rostlinách. (podle 8)

Významnou skupinou vláken jsou dřevěná vlákna. Z botanického pohledu se jedná o xylémová[2] vlákna. Evolučně starší druhy měkkých dřev obsahují až 95% buněk zvaných tracheidy, jejichž hlavním úkolem je transport vody v rostlině a mechanická stabilita rostliny.

[1] Sklerenchym – rostlinné pletivo, kterému se někdy říká kamenné buňky. Vyskytuje se v plodech a cévních svazcích. Je tvořen buňkami s rovnoměrně ztloustlými buněčnými stěnami, jejichž součástí je i sekundární buněčná stěna.

[2] Xylém – dřevní cévní svazek. Botanické označení pro druh pletiva cévnatých rostlin, které přivádí a rozvádí minerální živiny z kořenové soustavy rostliny směrem nahoru do jejich nadzemních částí.

Další skupinu vláken představují vlákna zvaná floémová či lýková. Lýko zastává v pletivu funkci zásobování organickými živinami (produkty fotosyntézy). Převážně tvrdé druhy dřev obsahují floémová vlákna v porovnání s dřevy měkkými. Ovšem floémová vlákna ze stromů jsou technicky využívána pouze minimálně a to například pro vlákenné kompozity využívající lýková vlákna extrahovaná z jednoletých rostlin jako je např. konopí. Tato vlákna různých délek jsou uspořádána ve svazcích nebo ve formě vlákenných shluků.

Třetí významnou skupinnou jsou vlákna ze semen, kdy nejvýznamnějším představitelem této skupiny je bavlna. Rovněž významným představitelem této skupiny je kapok. Z botanického hlediska se nejedná o vlákna ale o tzv. trichomy[3].

Poslední skupinou jsou tzv. mezokarpní vlákna. Této skupině dominují kokosová vlákna. Více o kokosových vláknech viz kap. 2.4.2.10.

2.2.9 VELIKOST A TVAR ROSTLINNÝCH VLÁKEN

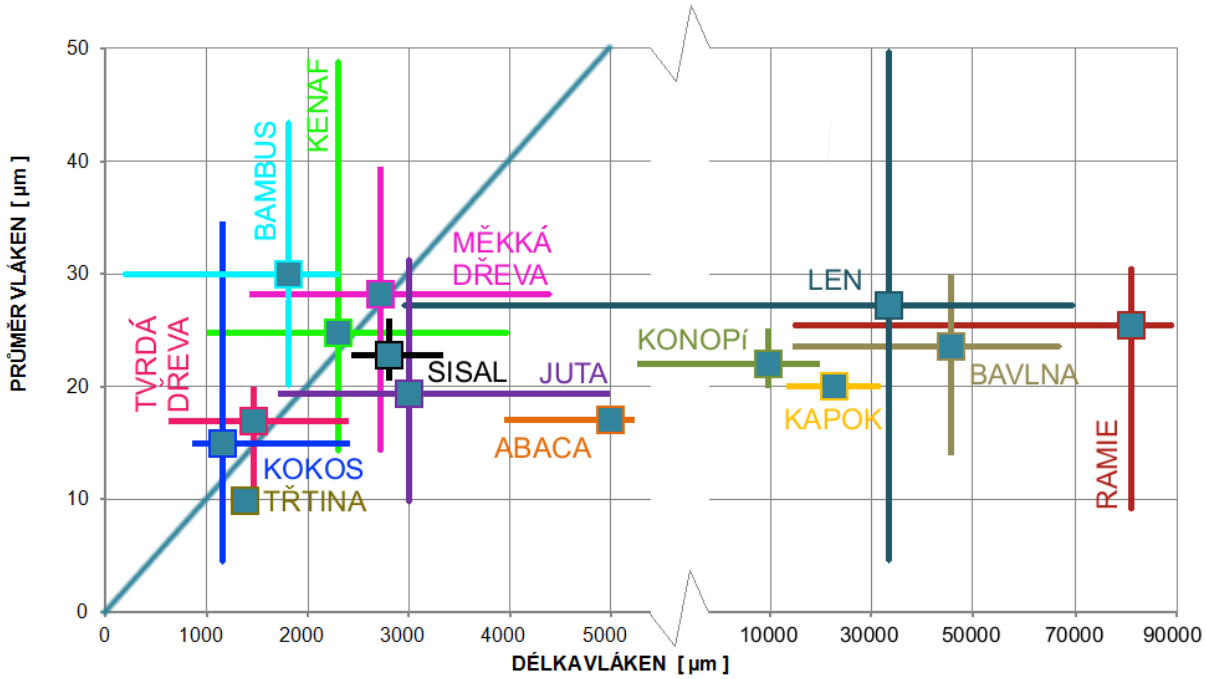
Není překvapující, že velikost a tvar rostlinných vláken je velice variabilní a závisí na druhu rostliny, podmínkách růstu rostliny apod. S výjimkou vláken ze semen jsou všechna technicky používaná vlákna extrahována z tzv. meristematických pletiv.[4]

Poměr mezi délkou a průměrem rostlinného vlákna hraje významnou roli s ohledem na jeho použití v kompozitech. Obr. 2.2.5 znázorňuje přehled délek a průměrů běžně technicky používaných vláken.

Velikost, tvar a poměr mezi průměrem a délkou rostlinných vláken závisí na okolních podmínkách, na konkrétní sezóně, vlhkosti, větru atd. Z obr. 2.2.5 je patrné, že dřevěná vlákna se pohybují blízko poměru délky a průměru 100. Dřevěná vlákna měkkých dřev se vyskytují ve formě dutých trubiček se zúženými konci s délkou 0,5 mm – 4 mm a průměrem 15 µm – 40 µm. Průřez je obvykle obdélníkového, šestihranného nebo kruhového tvaru. Tloušťka stěny trubičky se pohybuje v rozmezí od 0,5 µm – 10 µm. Rozdíly v geometrii vláken se vyskytují v závislosti na druhu a specifické lokalitě příslušného stromu. Z obr. 2.2.5 je rovněž patrné, že vlákna měkkých dřev vykazují značné výkyvy, co se jejich délky týká, a zároveň vykazují velké výkyvy průměru. Na začátku jara vlákna s velkými průřezy a tlustou stěnou zajišťují zejména stabilitu stromu. V případě tvrdých dřev se pohybuje poměr délky a

[3] Trichom – dlouhý výčnělek na pokožce rostlin, vznikající z pokožkových buněk rostlin.
[4] Meristematické pletivo je složeno z buněk těsně vedle sebe a tyto k sobě přiléhají a jsou stále schopny dělení. Jsou lokalizovány jen v určitých místech, reagují na podmínky a přizpůsobují růst orgánů podle vnějších podmínek.

průměru vláken v menším rozsahu a vlákna jsou v délkách do 2,5 mm a průměru 20 µm.



Obr. 2.2.5 Přehled průměrů a délek různých typů vláken. Značky představují střední hodnoty a barevné čáry představují rozsahy uvedených hodnot dle dostupné literatury. Lineární křivka představuje poměr průměru a délky vlákna 100. (33;34;35;36;37;38;39;40;41;42;43;44;45)

Uvedená variabilita velikosti a rozměru dřevěných vláken je mnohem nižší než v případě lýkových vláken. Délky lýkových vláken nepravidelných tvarů se významně liší podle druhu a i v rámci druhu dochází ke značné variabilitě. Zatímco kenafová vlákna jsou poměrně krátká (2 mm – 3 mm), vlákna ramie mohou dosahovat délky až 500 mm. (34) Poměr délky a průměru lýkových vláken je vyšší než 6000. Jednou z možností jak vysvětlit takto značnou variabilitu v geometrii vláken uvnitř rostliny je spojení primárních a sekundárních floémových vláken. Například v případě juty mají vnější primární floémová vlákna délku cca 3 mm, zatímco sekundární vnitřní floémová vlákna pouze cca 1,5 mm. (41) Rozdíly v délce mezi primárními a sekundárními lýkovými vlákny jsou ještě výraznější v případě konopí, kde primární vlákna dosahují délky až 25 mm, kdežto vlákna sekundární pouze 2 mm. (46)

Oproti výše popsaným typům vláken, nejsou semenná vlákna přímo extrahována s merismatických pletiv. Semenná vlákna vyrůstají na pokožce rostlin. Průřez bavlněného vlákna je obvykle ve tvaru ledviny s průměrem 20 µm – 25 µm. Průměru vlákna je dosaženo brzy po začátku růstu. Dalších 15 až 20 dní trvá dosažení finální délky 6 mm – 7 mm. (47)

Vlákenné svazky kokosu extrahované z mezokarpní vrstvy kokosového plodu složené z přibližně 30 – 300 jednotlivých vláken mají délku 1 mm a průměr cca 15 µm.

2.2.10 STRUKTURA BUNĚČNÉ STĚNY

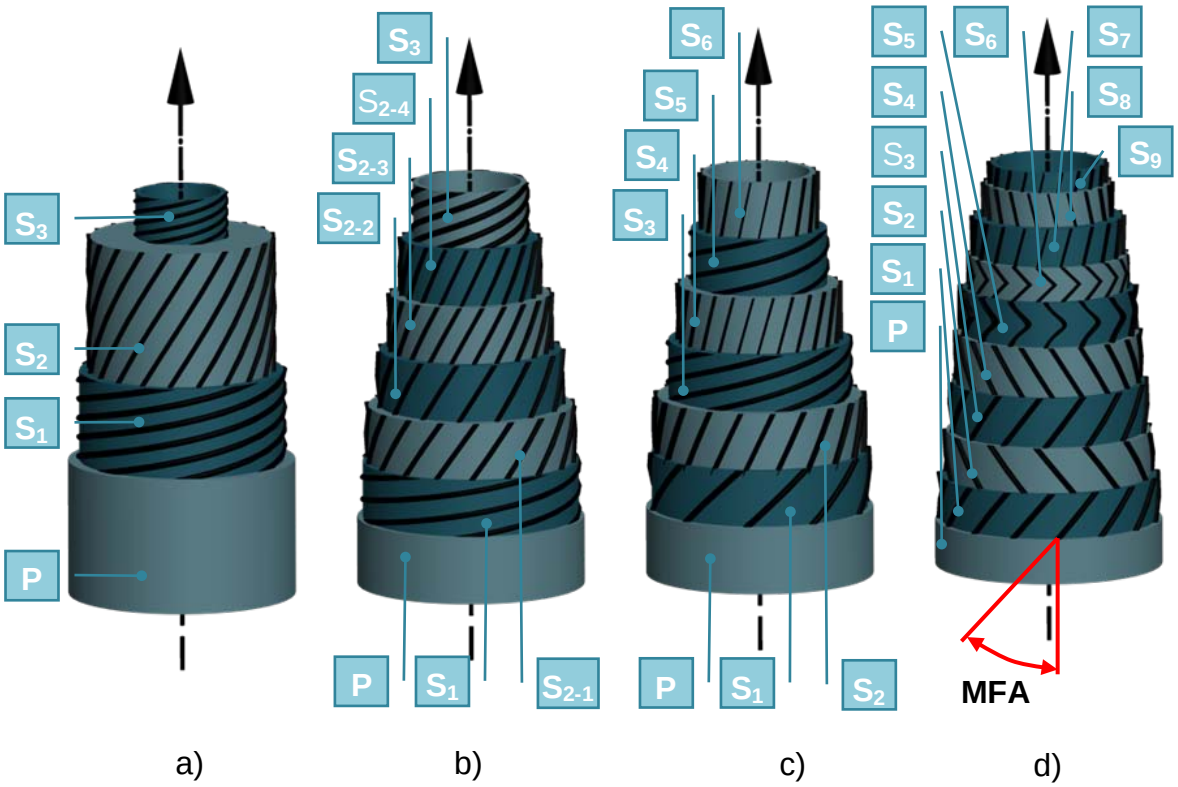
U všech druhů rostlin jsou vlákna k sobě slepená pomocí pektinu nebo na lignin bohatými lamelami do tvaru speciálního pletiva. V porovnání s buňkami živočišného původu, mají rostlinné buňky buněčnou stěnu, pomocí níž je dosaženo mechanické stability.

Tuhé celulózové fibrily, majoritně nesoucí zatížení, jsou usazeny v matrici komplexních makromolekul např. hemicelulóze, pektinu nebo ligninu. Celulóza sama o sobě je lineární polymer složený z β-D jednotek, síťovaných prostřednictvím β(1-4) glykosidické kovalentní vazby. Polymerační stupeň celulózy se mění v závislosti na druhu rostliny a pohybuje se v rozmezí od 7000 do 15000. Celulózové řetězce se spojují do 3 nm – 5 nm tenkých mikrofibril s krystalickými a amorfními oblastmi. (48;49) Hemicelulóza působí jako prostředník mezi celulózou a ligninem. Hemicelulóza se tak může připojit k celulóze vodíkovým můstkem nebo kovalentně k ligninu. (50) Chemicky jsou hemicelulózy heteropolymery postavené z neutrálních cukrů např. glukózy, manózy, galaktózy apod. Některé polymery mohou obsahovat i močové kyseliny. Polymerační stupeň bočních řetězců je mnohem menší než v případě celulózy. Lignin, makromolekula fenylpropanových jednotek, je začleněn v buněčné stěně poté, co celulóza a hemicelulóza vytvoří základní sestavu buněčné stěny. Pektiny, které se zejména nacházejí ve středních lamelách v primárních buněčných stěnách, jsou skupinou heterogenních, silně hydrofilních polysacharidů. Páteř bočních molekul může být lineární (např. homogalakturonan) nebo obsahovat opakující se bloky (např. rammnogalakturonan).

V závislosti na vývojovém stádiu je buněčná stěna složena z jedné nebo několika vrstev různých tloušťek a chemických uspořádání. Protoplasma rostoucích buněk je obvykle uzavřena 0,1 µm – 1 µm tenkou buněčnou stěnou. Speciální uspořádání komponentů primárních buněčných stěn (celulózy, hemicelulózy, pektinů a strukturních proteinů) a pokračující modifikace schématu makromolekulárních vazeb během růstu umožňují rozšiřování buněčné stěny bez porušení. (48;51) Potom co vlákno dosáhne jeho finálního tvaru a velikosti, buňka začne syntetizovat a tvořit sekundární buněčnou stěnu. Převaha sekundární buněčné stěny jasně vysvětluje její

důležitou roli v přizpůsobení (mechanických) vlastností buněčné stěny. Uvnitř sekundární buněčné stěny jsou celulózové fibrily vinuty do S nebo Z spirál - paralelně k ostatním - kolem celé buňky. Úhel paralelních celulózových mikrofibril k podélné ose je nazýván mikrofibrilární celulózový úhel (MFA).

Tloušťka vrstev buněčné stěny a orientace jejích celulózových mikrofibril hraje dominantní roli s ohledem na mechanické vlastnosti rostlinných vláken. Obr. 2.2.6 schematicky ukazuje různá uspořádání buněčné stěny různých typů vláken.



Obr. 2.2.6 Schematický nákres možných uspořádání buněčných stěn v dřevěných vláknech (A), lýkových vláknech (B), vláknech jednoděložných rostlin (např. bambus) (C) , semenných vláknech (D). Černé čáry představují orientaci celulózových mikrofibril. (podle 52)

Vlákna některých jednoděložných rostlin např. palem nebo bambusu zůstávají živá během celého životního cyklu rostliny. (53) Sekundární vrstvy buněčné stěny s různými mikrofibrilárními úhly (Z spirála) jsou deponovány během stárnutí, což vede k multilamelární struktuře buněčné stěny (viz obr. 2.2.6C). To umožňuje kontinuální adaptaci na úrovni buněk v průběhu životního cyklu rostliny. Např. u bambusových vláken je možné poté pozorovat změnu tloušťky tenkých a tlustých vrstev. (54;55;56)

Schematický nákres na obr. 2.2.6D ukazuje model buněčné stěny bavlněných vláken. Multilamelární struktura sekundární buněčné stěny je výsledkem denního růstu (47;57). Uvnitř jedné vrstvy se často mění paralelní orientace celulózových fibril a vyskytují se zde obě uspořádání celulózových mikrofibril S i Z spirál.

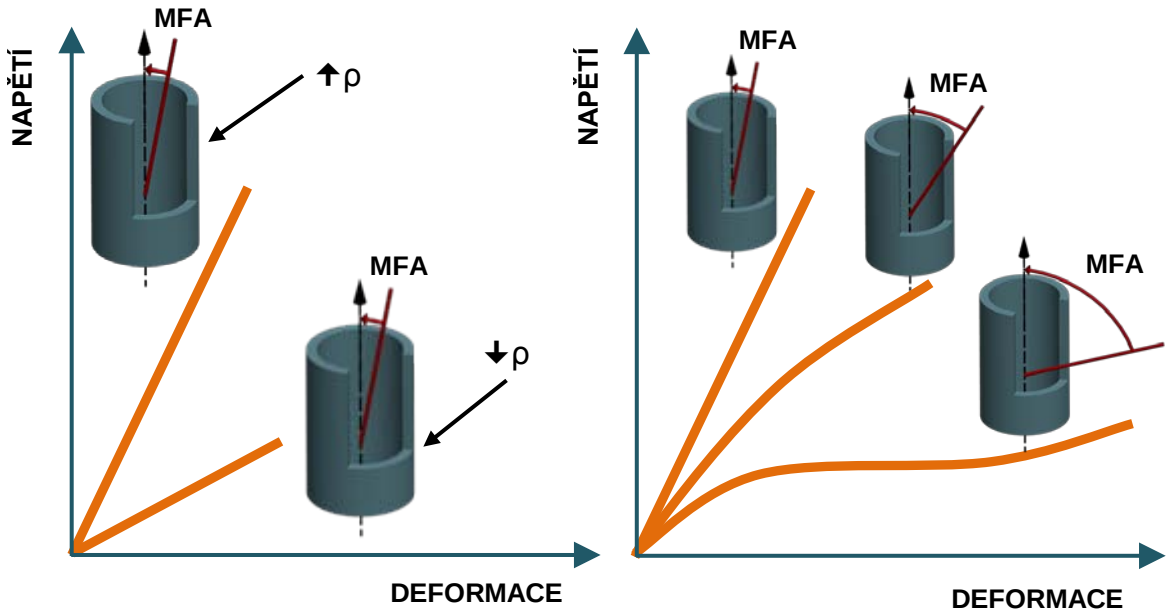
Sekundární buněčná stěna kokosových vláken je složena z tlusté S_1 vrstvy, ve které jsou celulózové mikrofibrily orientovány v S spirále s poměrně velkými mikrofibrilárními úhly. Ve vrstvě S_2 s podobnou tloušťkou buněčné stěny jsou mikrofibrily orientovány v Z spirále. Vnitřní S_3 vrstva je velice tenká a doposud ne zcela dokonale popsána. (38)

2.2.11 STRUKTURNÍ POMĚRY V ROSTLINNÝCH VLÁKNECH

2.2.11.1 ÚHEL CELULÓZOVÝCH MIKROFIBRIL A TAHOVÉ VLASTNOSTI VLÁKEN

Mechanické vlastnosti jednotlivých rostlinných vláken závisí na polymerním uspořádání a interakci mezi makromolekulami v jejich buněčných stěnách. (58;59) Na obr. 2.2.7 je znázorněn schematický nákres popisující vliv hustoty vláken a orientace celulózy na mechanické vlastnosti. Vlákna s vyšší hustotou jsou zjevně pevnější v porovnání s vlákny s menší hustotou. Mechanické vlastnosti na uvedeném obrázku jsou vztahovány k celkovému (vnějšímu) průměru vlákna.

Závislost mezi mikrofibrilárním úhlem a tahovými vlastnostmi je blíže popsána v různých studiích. (61;62;63) Schematické křivky na obr. 2.2.7 (vpravo) ukazují, že modul pružnosti je silně závislý na orientaci paralelních celulózových fibril. Malý mikrofibrilární úhel (celulózové fibrily jsou převážně orientovány paralelně k ose vlákna) vedou k větším modulům pružnosti, zatímco pevnost je redukována v případě větších mikrofibrilárních úhlů. Tvar křivek závislosti napětí na deformaci pro jednotlivá vlákna s malými mikrofibrilárními úhly ukazuje velmi pevnou a zároveň elastickou reakci. Pro velké mikrofibrilární úhly se stává interakce mezi celulózovými fibrilami s makromolekulární matricí více významná s ohledem na celkové mechanické vlastnosti buněčné stěny. Obvykle vykazují křivky napětí a deformace pletiv a vláken s velkými mikrofibriláními úhly dvě nebo tři fáze. (63;64;65;66;67;68;69) s krátkou prvotní elastickou fází a dlouhou plastickou deformací po mezi kluzu. Na mezi kluzu je překročeno kritické smykové napětí v matrici, což vede k viskóznímu toku matrice a skluzu celulózových fibril. (68;70;71)



Obr. 2.2.7 Závislost deformace na napětí vláken s nízkou a vysokou hustotou (vlevo) s konstantním mikrofibrilárním úhlem a vláken s odlišným mikrofibrilárním úhlem (vpravo)

2.2.12 MECHANICKÉ VLASTNOSTI RŮZNÝCH TYPŮ ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Tab. 2.2.2 poskytuje přehled tahových vlastností a orientaci celulózových mikrofibril technicky používaných typů vláken. Mechanické hodnoty různých typů vláken z různých zdrojů jasně ukazují značné odlišnosti v mechanických vlastnostech rostlinných vláken. Mechanické hodnoty ukazují odlišnosti mezi i uvnitř jednotlivých typů vláken. Tyto odlišnosti lze vysvětlit přírodní povahou ale i různými technickými faktory. Existuje mnoho vědeckých pramenů zabývajících se mechanickými vlastnostmi přírodních vláken. Je velmi obtížné uvést jednu tabulku shrnující všechny vlastnosti přírodních vláken nejrůznějších typů. Zejména je to způsobeno faktem, že mnoho faktorů ovlivňuje mechanické vlastnosti přírodních vláken.

2.2.12.1 VARIABILITA VLASTNOSTNÍ ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Některé faktory variability vlastností přírodních vláken mají svůj původ v adaptačním růstu rostlin a variabilita vlastností uvnitř druhu rostliny je podobná jako variabilita mezi jednotlivými druhy rostlinných vláken.

Rostliny využívají několik konceptů k zajištění mechanické výkonnosti jejich vláken. Např. stromy mění orientaci celulózových fibril v buněčných stěnách k nastavení vhodných mechanických vlastností. (72) Dřevěná vlákna mladých stromů

vykazují velké mikrofibrilární úhly. (73;74) To vede ke značné pružnosti vláken a celé konstrukce. Naproti tomu starší stromy vytváří dřevěná vlákna s výrazně menšími mikrofibrilárními úhly v jejich buněčných stěnách, což v důsledku znamená vyšší tuhost a pevnost celé soustavy.

Ovšem variabilita vlastností není důsledkem pouze adaptace při růstu dlouho žijících rostlin, ale je i důsledkem specifického uspořádání buněčné stěny vláken. Rozsahy tahové pevnosti, stejně jako mikrofibrilárních úhlů (viz tab. 2.2.2) jsou skutečně široké pro všechny uvedené typy vláken a rostlinné druhy. Jak je uvedeno výše, rostlinná vlákna jsou v principu individuální jednotky a vykazují sami o sobě značné rozdíly i v porovnání mezi jednotlivými vlákny stejného druhu.

Dalším důvodem variability vlastností rostlinných vláken jsou tzv. vlákenné uzlíky. Jedná se o oblasti buněčných stěn, kde se významně liší orientace celulózových mikrofibril od orientace celulózových mikrofibril v okolí. (75) Vlákenné uzlíky se vyskytují v mnoha druzích vláken jako např. dřevěných, lněných, nebo konopných. Ke vzniku vlákenných uzlíků může dojít již během růstu nebo až při zpracování vláken. (76) Pravděpodobným důvodem vzniku vlákenných uzlíků v živých rostlinách jsou vnitřní napětí vzniklá od pohybů rostliny např. ve větru. (77) Vliv vlákenných uzlíků na mechanické vlastnosti není zcela objasněn a dosud neexistuje silná korelace mezi množstvím, frakcí vlákenných uzlíků a tuhostí a pevností.

2.2.12.2 TECHNICKÉ ASPEKTY VARIABILITY VLASTNOSTÍ ROSTLINNÝCH VLÁKEN

Pro relevantní porovnání mechanických vlastností rostlinných vláken z různých zdrojů je limitují rozdílnost prováděných testů. Hlavní problém spočívá v nekonzistenci terminologie. Termín vlákno se někdy chybně používá pro vlákenný svazek stejně jako pro jednotlivé vlákno. To vede k dezinterpretaci výsledků, protože vlastnosti vlákenných svazů se mohou značně lišit od vlastností jednotlivých vláken. Důležitými parametry pro přesný popis vláken jsou:

- velikost svazku
- délka vlákna
- povaha vazby mezi vlákny
- orientace vláken ve svazcích
- mikrofibrilární úhel v buněčných stěnách

Poslední uvedený parametr je významný pro vlákna se středním nebo velkým mikrofibrilárním úhlem s dominantními S_2 vrstvami z důvodu charakteristických spojení mezi sousedními vlákny.

Tab. 2.2.2 Přehled vlastností vybraných přírodních vláken. (10;11;12;13;14;15;18;19;20;21;22;24;25;26;27;28;29;30;32)

DRUH ROSTLINY	ČÁST ROSTLINY	NÁZEV ROSTLINY	hustota [g · cm^{-3}]	porezita [%]	krystalinita [%]	stupeň polymerace	MFA [°]	pevnost v tahu [MPa]	modul pružnosti v tahu [GPa]	prodloužení při přetržení [%]
DVOUDĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna ze stonků	len	1,42 - 1,52	10 - 11	-	2300 - 8000	5 - 10	343 - 1500	8 - 100	1,2 - 4,0
		konopí	1,4 - 1,6	-	85 - 90	2200 - 3000	2,0 - 6,2	310 - 1110	5 - 90	1,3 - 6,0
		juta	1,3 - 1,5	14 - 15	78 - 82	1900 - 3000	7 - 10	187 - 800	3 - 64	0,2 - 3,1
		ramie	1,5 - 1,6	7,5 - 8,0	-	2100 - 6500	7,5 - 12,5	290 - 1060	5 - 128	1,2 - 4,6
		kenaf	1,2 - 1,4	-	-	-	-	180 - 1191	22 - 128	1,6 - 6,9
		dřevo	1,5 - 2,0	-	-	-	-	1000 - 1100	35 - 40	2 - 10
	vlákna ze semen	bavlna	1,5 - 1,6	-	-	5000 - 8000	20 - 30	220 - 840	4,5 - 12,6	2-10
	vlákna z plodů	kapok	1, 47 - 1,56	-	40 - 50	-	-	45 - 93	1,7 - 4,0	2 - 10
JEDNODĚLOŽNÉ ROSTLINY	vlákna z plodů	kokos	1,15 - 1,50	-	40 - 45	-	30 - 49	95 - 270	2,5 - 6,0	15 - 50
	vlákna z listů	sisal	1,0 - 1,5	17	55 - 70	2000 - 3000	10 - 25	80 - 855	9 - 38	1,9 - 14
		ananas	0,8 - 1,6	-	55 - 75	-	6 - 18	170 - 1627	6,2 - 82,5	0,8 - 3,0
		abaká	1,4 - 1,5	17 - 21	-	-	-	12 - 980	12 - 72	1 - 12
		banán	1,30 - 1,35	35 - 53	-	-	10 - 12	430 - 914	7,7 - 42,5	1 - 10
	vlákna ze stonků	bambus	0,6 - 1,5	-	-	-	-	140 - 1000	11 - 89	-
OSTATNÍ	třtina	cukrová třtina	0,45 - 1,25	-	40 - 50	-	-	20 - 290	2,7 - 17,5	0,9 - 1,1
ŽIVOČISNÁ VLÁKNA	NA BÁZI KERATINU	vlna	1,32 - 1,45	-	-	-	-	180 - 240	-	25 - 45
		pavouk	1,37 - 1,60	-	-	-	-	340 - 620	-	18 - 34
		angora	1,4 - 1,6	-	-	-	-	500 - 1150	11,8 - 12,5	3,7 - 4,3

2.2.13 VZNIK NAPĚTÍ V DŘEVĚNÝCH VLÁKNECH

Dalším prvkem, který může být využit v technických aplikacích je schopnost rostlinných vláken generovat předpětí během jejich diferenciačního procesu. Zajímavé je, že jak tahová tak tlaková napětí mohou být v dřevěných vláknech generována pouze změnou určitých mikro a nano strukturních prvků buněčné stěny. Tento fakt přináší nové potenciální způsoby využití rostlinných vláken např. pro kompozitní materiály.

Rostliny vyvinuly schopnost předepnout jejich pletiva tak, aby mechanické vlastnosti byly zlepšeny a byla zajištěna kontrola růstu. Konkrétně stromy jsou velmi závislé na tomto mechanismu. Pevnost dřeva v tlaku je poloviční ve srovnání s tahovou pevností a stromy z toho důvodu mají sklon k praskání při působení větru. Stromy se to snaží řešit právě předepnutím jejich vnějších částí kmenu v tahu a tím ochránit stlačovanou stranu, když je kmen namáhán větrem. (78;79;80)

Předpětí v pletivech jsou generována při formování buněčné stěny při diferenciaci jednotlivých vláken. Během formování buněčné stěny následuje lignifikace aglomerátů celulózy a hemicelulózy. (81) Toto opožděné vložení složky buněčné stěny je považováno za klíčový proces generování napětí.

2.2.13.1 VZNIK NAPĚTÍ VE VLÁKNECH MĚKKÝCH DŘEV

Měkká dřeva jsou schopna generovat jak tahová tak tlaková napětí v jejich vláknech. V rovném kmeni jsou vlákna předepnuta v tahu v podélném směru během jejich diferenciace. Avšak při snaze stromu zachovat polohu sklánějících se kmenů a větví v horizontální poloze, dochází ke generování tlakových napětí. (82) Normální a stlačená dřevěná vlákna se od sebe liší v různých strukturních a chemických prvcích. Normální dřevěná vlákna v rovných kmenech mají obvykle obdélníkový průřez, zatímco stlačená dřevěná vlákna vykazují kruhový průřez. Stlačená dřevěná vlákna neobsahují vrstvu S_3 a mají větší obsah ligninu stejně jako kompozici hemicelulózy v porovnání s normálními dřevěnými vlákny. (83;84) Mikrofibrilární úhel se mění v rozsahu 0° - 20° v normálních vláknech, zatímco úhel 30° je obvyklý mikrofibrilární úhel pro stlačená dřevěná vlákna.

Základním principem vzniku napětí v měkkých dřevech je pravděpodobně aktuátorový systém rostlin, kde hlavní roli hraje mikrofibrilární úhel v sekundární buněčné stěně. (85) Existují modely deformace měkkých dřev, které jsou funkcí orientace celulózy a ukazují, že v případě mikrofibrilárního úhlu do 30° mají vlákna tendenci ke kontrakci během diferenciace a tím vytvářejí tahová napětí. Zatímco v případě mikrofibrilárních úhlů nad 30° mají vlákna tendenci natahovat se podélně a vytvářet tak tlaková napětí. (86)

2.2.13.2 VZNIK NAPĚTÍ VE VLÁKNECH TVRDÝCH DŘEV

Oproti měkkým dřevům, generují tvrdá dřeva velká tahová napětí a táhnou stonky a větve nahoru. (87) Mnoho druhů tvrdých dřev vykazuje aditivní charakteristickou

vrstvu buněčné stěny v porovnání s běžnými vlákny. Někdy tato bývá označována G-vrstva a slouží jako operativní část tvrdých dřev. (83;87)

G-vrstva obsahuje čistou celulózu orientovanou paralelně s osou vlákna s vysokou krystalinitou. Dále obsahuje malé množství xyloglukanu příp. monolignolů. (83;88;89;90;91;92;3;94) G-vrstva je velmi tuhá v axiálním směru celulózových mikrofibril, ale v příčném směru je velmi rozpínavá. Tím, že je mikrofibrilární úhel v okolí sekundární buněčné stěny relativně velký, je snadné tuto vrstvu poměrně snadné deformovat. (95;96) Mechanický model přepokládá radiální rozpínání G-vrstvy a tím generování radiálního napětí, které může být transformováno do podélné kontrakce v okolí S_2 vrstvy buněčné stěny, což vede ke kontrakci celého vlákna. (96)

Různé typy vláken z různých druhů rostlin a odebraných z různých míst rostlin mohou být technicky využity zejména v kompozitech na bázi přírodních vláken. V závislosti na jejich funkci v živé rostlině se jednotlivé skladebné prvky vláken liší a tím i jejich mechanické vlastnosti a podmínky předpětí. Poměr délky a průměru vláken, orientace celulózy a mikrofibrilární úhly v sekundární vrstvě buněčné stěny jsou dominantními parametry při rozhodování o vhodném technickém použití příslušného typu vlákna.

Největším úskalím použití rostlinných vláken v kompozitech nebo jiných technických aplikacích je velká variabilita mechanických vlastností rostlinných vláken a to jak v porovnání mezi jednotlivými druhy rostlin ale i v rámci jednoho druhu rostliny. Na jedné straně jsou tyto variability spojeny s růstovou adaptací rostlin, kdy každé vlákno je individuální jednotkou optimalizovanou k zajištění specifické funkce a příslušně nastavenou mikro a nanostrukturou a mechanickými vlastnostmi. To může být spojeno s věkem rostliny, pozicí vlákna v různých místech rostliny a měnícími se okolními podmínkami. Na straně druhé, určitá přírodní variabilita vyplývá ze specifických přírodních prvků buněčné stěny, kterou se v podstatě udržuje multifunkčnost vlákna nebo z porušení buněčné stěny (dislokace) způsobených během růstu rostliny.

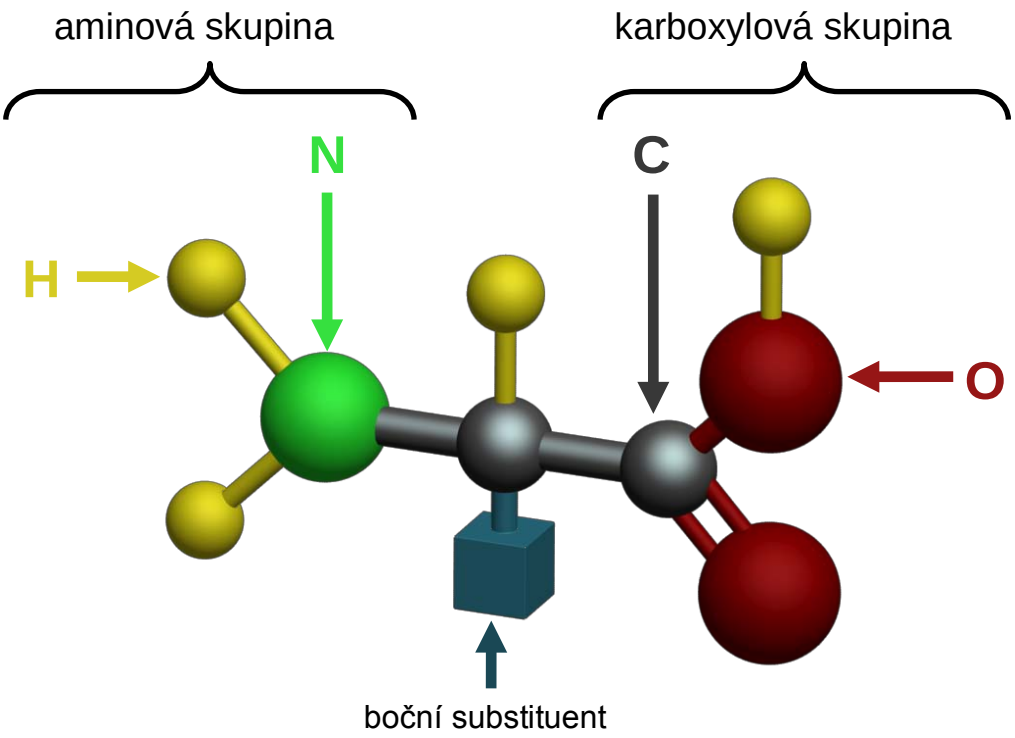
2.3 PŘÍRODNÍ VLÁKNA ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU

2.3.1 MORFOLOGIE ŽIVOČISNÝCH VLÁKEN

Podobně jako je u rostlinných vláken základním stavebním kamenem celulóza, v případě živočišných vláken plní tuto roli –keratin. Živočišná vlákna vykazují

podobné hodnoty obsahu uhlíku (ca 50 hm. %), vodíku (ca 7 hm. %), kyslíku (ca 22 hm. %), dusíku (ca 16 hm. %) a síry (ca 5 hm. %). (97) Velké množství síry nacházející se v živočišných vláknech pochází zejména z vysokého obsahu cystinu (složka bílkovin) těchto vláken. Nejzastoupenějšími kovy v živočišných vláknech jsou Ca, Cd, Cr, Cu, Hg, Zn, Pb, Fe, As a Si inkorporované v keratinu z nejrůznějších vnějších zdrojů. (98)

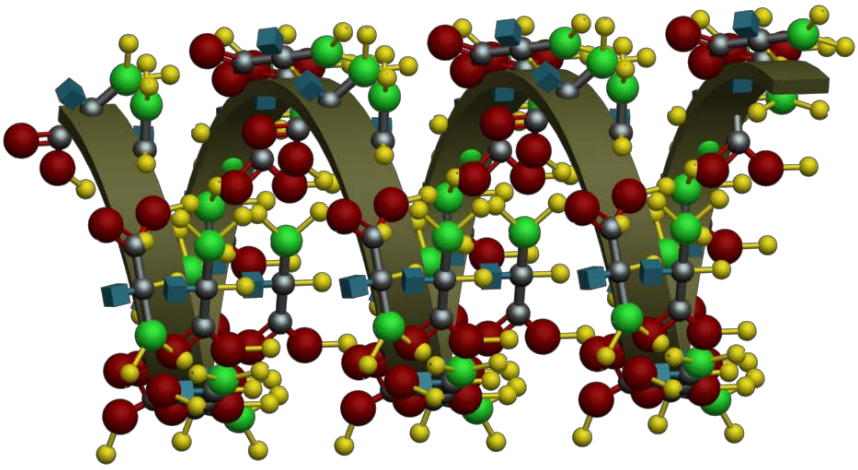
V α–keratinu je obsaženo 20 přírodních α -aminokyselin (viz obr. 2.3.1 a tab. 2.3.1). α-aminokyselina je molekula obsahující aminové a karboxylové funkční skupiny připojené na příslušný uhlík (α-uhlík). Různé typy aminokyselin se od sebe liší v bočním konstituentu připojeném na α-uhlík. (99)



Obr. 2.3.1 Nákres složek α aminokyseliny. (podle 97)

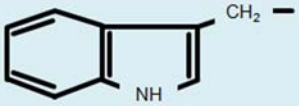
Morfologicky se vlákna živočišného původu skládají z kůry a pokožky. Kůra obsahuje kortikální komplexy buněk a buněčných membrán. Kůrová buňka je složena z makrofibril a intermakrofibrilárního materiálu. Makrofibrily jsou složeny z mikrofibril a intermikrofibrilární matrice. Ve výsledku je jádro složeno z mikrofibril nebo keratinových proteinů a s keratinem spojených proteinů. (97)

Celek je zabalen v pokožce tvořící vnější pouzdro, které má svou vlastní architekturu uspořádanou do čtyř vrstev: epipokožka, a-vrstva, exopokožka, endopokožka (viz obr. 2.3.3).



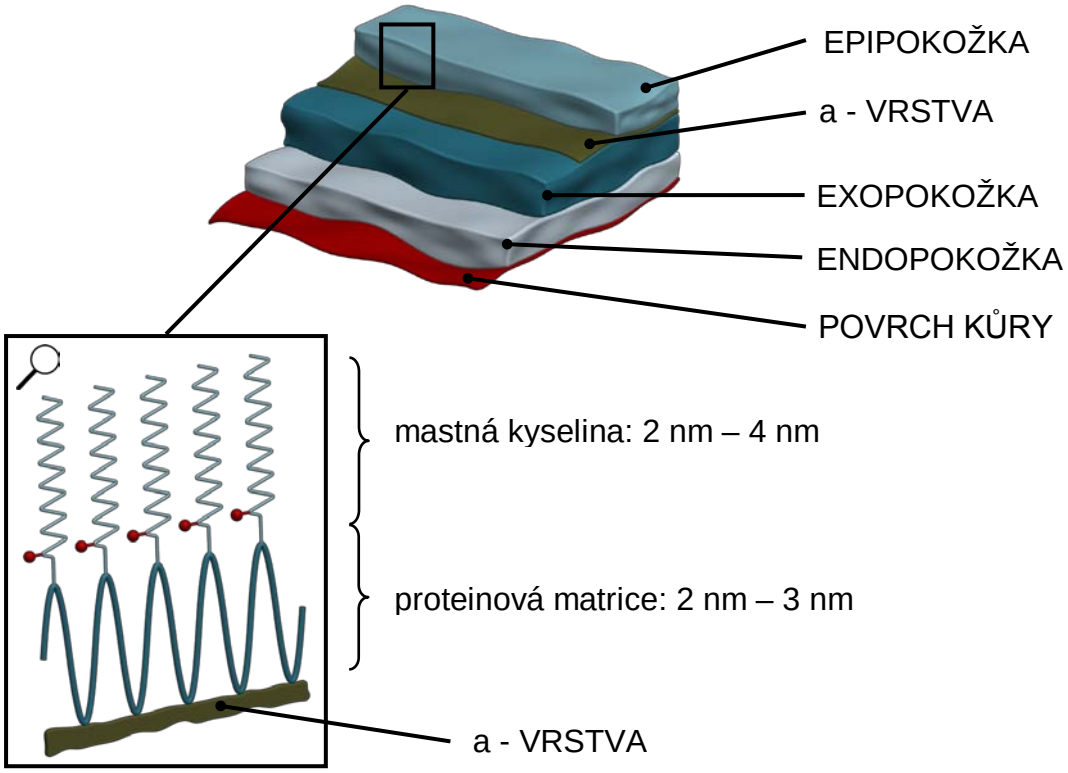
Obr. 2.3.2 α-spirála (podle 97)

Tab. 2.3.1 Přehled přírodních aminokyselin.

SKUPINA	NÁZEV	BOČNÍ ŘETĚZEC
"KYSELÉ" AMINOKYSELINY	kyselina aspartamová	- CH_2 - COOH
	kyselina glutamová	- $(CH_2)_2$ - COOH
	asparagin	- CH_2 - $CONH_2$
	glutamin	- $(CH_2)_2$ - $CONH_2$
"ZÁKLADNÍ" AMINOKYSELINY A TRYPTOFANY	arginin	- $(CH_2)_3$ - NH - $C(NH_2)$ = NH
	lysin	- $(CH2)_4$ - NH_2
	hystidin	
	tryptofan	
AMINOKYSELINY S HYDROXYLOVOU SKUPINOU V BOČNÍM ŘETĚZCI	serin	- CH_2 - OH
	threonin	- $CH(CH_2)$ - OH
	tyrosin	- CH_2 - C_6H_4 - OH
AMINOKYSELINY SE SÍROU	cystein	- CH_2 - SH
	thiocystein	- CH_2 - S - SH
	methyonin	-$(CH_2)_2$ - S - CH_3
AMINOKYSELINY BEZ REAKTIVNÍCH SKUPIN V BOČNÍM ŘETĚZCI	glycin	- H
	alanin	- CH_3
	valin	- $CH(CH_3)_2$
	prolin	
	leucin	- CH_2 - $CH(CH_2)_2$
	isoleucin	- $CH(CH_2)$ - CH_2 - CH_3
	phenylalanin	- CH_2 - C_6H_5

Epipokožka má zvláštní strukturu a je zodpovědná za jistý paradox v souvislosti s keratinovými vlákny. (97) Paradox spočívá v hydrofobní povrchu obalující hydrofilní jádro.

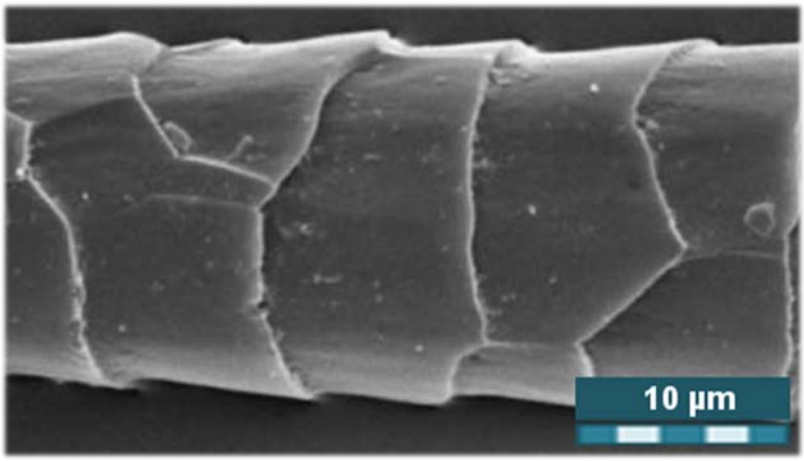
Důvodem této skutečnosti je přítomnost 18 methyleikosanových kyselin (nasycená mastná kyselina) ukotvených v esterové vazbě k proteinové matrici. Lze tedy říci, že α-keratinové vlákno je příklad přírodního kompozitního systému obsahující duální strukturu na všech úrovních (viz tab. 2.3.2).



Obr. 2.3.3 Uspořádání pokožky vlákna živočišného původu. (podle 97)

Tab. 2.3.2 Složky α-keratinového vlákna.

KOMPOZIT	TYP	KOMPONENT 1	KOMPONENT 2
α-keratinové vlákno	prstenec / jádro	pokožka	kůra
kůra	vlákno v matrici	kůrové buňky	komplexy buněčné membrány
kůrové buňky	vlákno v matrici	5 - 8 makrofibril	intermakrofibrilární matrice
makrofibrila	vlákno v matrici	500 - 800 mikrofibril	intermikrofibrilární matrice



Obr. 2.3.4 Šupinky na povrchu vlněného vlákna. (podle 97)

Když jsou α -keratiny natahovány ve vlhkém prostředí, mění se na tzv. β -pláty, které jsou přírodní složkou např. ptačích per, hedvábí nebo pavoučích vláken. (100) Živočišná vlákna mají mírně eliptický průřez a jsou různě intenzivně chráněna šupinami na jejich povrchu. (viz obr. 2.3.4)

2.3.2 MECHANIKA ŽIVOČIŠNÝCH VLÁKEN

Komplexní morfologická a molekulární struktura α -keratinů odráží konstrukční principy struktury biologických kompozitů. Zejména kombinuje komponenty s různými vlastnostmi v jednom materiálu a tím maximalizuje vhodnost pro jejich účel.

Tab. 2.3.3 ukazuje postupnou diferenciaci morfologické struktury vlny na dvě důležité strukturní fáze tvořící ve výsledku skutečný dvoufázový model. Zjednodušený pohled na morfologickou strukturu umožňuje pohlížet na kůru jako na axiálně orientovaný vlákenný nanokompozit. Dominantními morfologickými komponenty jsou α-spirálová střední vlákna (viz obr. 2.3.2) vložená s axiální orientací do amorfní matrice. (101) Pokožka zde působí jako ochranný štít na mechanické vlastnosti zanedbatelného vlivu. Živočišná vlákna vykazují anizotropii vlastností díky různé skladbě struktury v axiálním a radiálním směru. (102;103)

Mechanické vlastnosti živočišných vláken jsou podobně jako u rostlinných vláken závislé na několika faktorech. Jedním z nich je relativní vlhkost. Obr. 2.3.5 zobrazuje vliv tohoto faktoru na závislost tahového napětí a deformace pro vlákna ovčí vlny. Bez ohledu na dvě různé hodnoty relativních vlhkostí je možné křivky rozdělit do tří oblastí. V první oblasti dochází k nárůstu napětí téměř lineárně s deformací zhruba do 1 % až 2 % deformace. Následuje poměrně rapidní nárůst deformace při nízkém

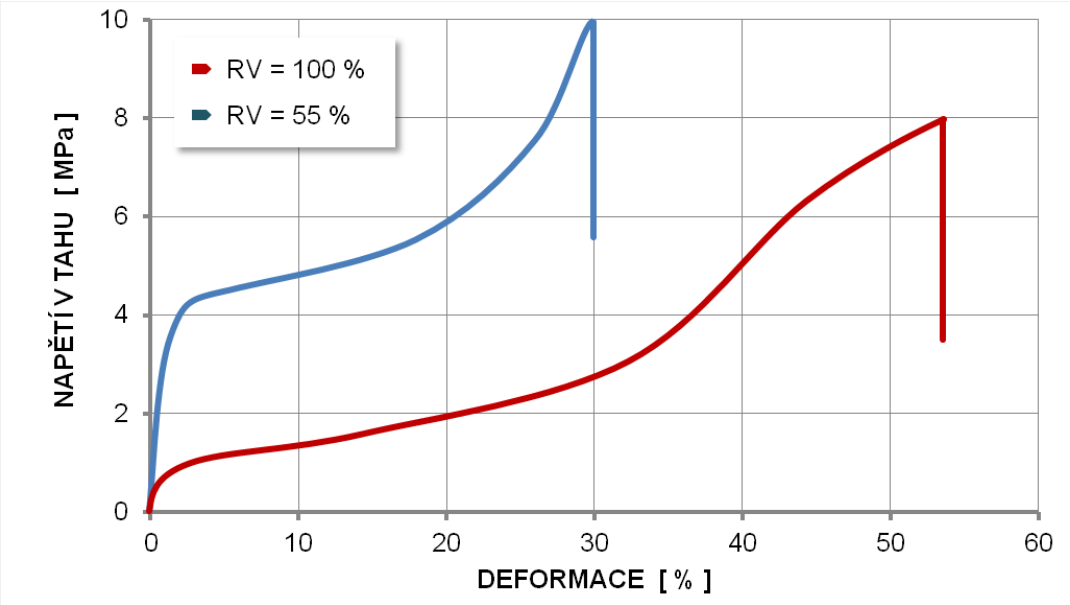
nárůstu napětí. Tuto oblast lze nazvat kluzovou oblastí končící mezi 25 % a 30 % deformace. V třetí oblasti dochází k porušení vlákna.

Tab. 2.3.3 Vliv relativní vlhkosti na mechanické vlastnosti vlákna ovčí vlny při 22 °C. (17)

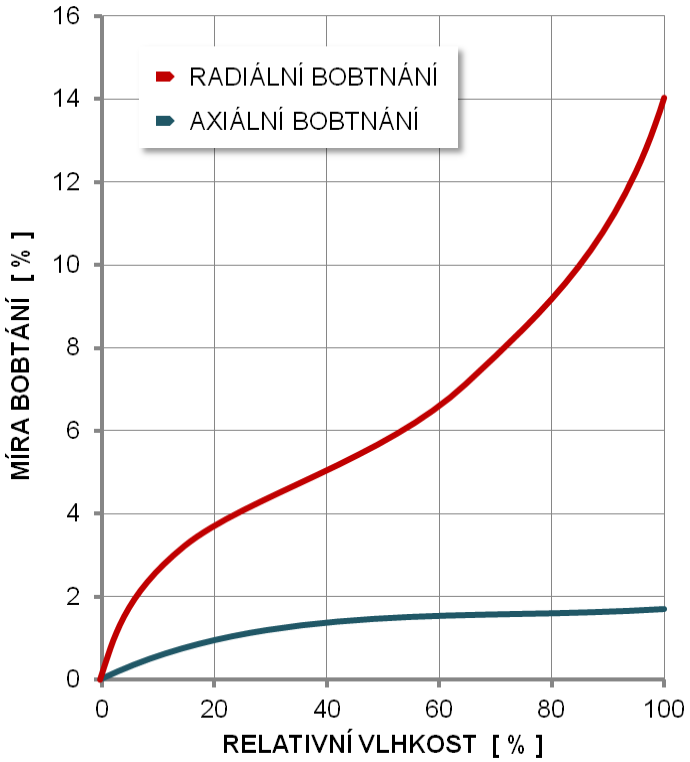
VLASTNOST	HODNOTA
napětí při přetržení	
za sucha (RV = 55 %)	(250 - 350) MPa
za vlhka (RV = 100 %)	(100 - 200) MPa
úbytek pevnosti při navhlnutí	20 %
deformace při přetržení	
za sucha (RV = 55 %)	28 % - 48 %
za vlhka (RV = 100 %)	40 % - 61 %
modul pružnosti v tahu	
za sucha (RV = 55 %)	4 GPa - 5 GPa
za vlhka (RV = 100 %)	2 GPa - 3 GPa
modul pružnosti v krutu	
za sucha (RV = 55 %)	1,2 GPa
za vlhka (RV = 100 %)	0,1 GPa

Zajímavým efektem patrným z křivek na obr. 2.3.5 je zotavení vlákna v oblasti kolem 30 %. Existuje řada modelů, které toto chování parametricky popisují. Ovšem všechny společně předpokládají rozložení mechanického namáhání mezi α -spirály (viz obr. 2.3.2) krystalické fáze a amorfní matrici. Rozdíly mezi jednotlivými modely spočívají v předpokládaném typu spojení krystalické a amorfní fáze, kdy některé modely zcela vylučují jakoukoliv vazbu mezi amorfní a krystalickou fází, zatímco další určité spojení předpokládají. (104;105)

Obsah vlhkosti významně ovlivňuje chování živočišných vláken nejen s ohledem na mechanické vlastnosti. Obr. 2.3.6 zobrazuje průběh bobtnání vlněného vlákna v závislosti na zvyšující se relativní vlhkosti v radiálním a axiálním směru. Je zřejmé, že bobtnání v axiálním směru je nižší a pohybuje se mezi 1 % a 2 %. Na značném bobtnání v radiálním směru se podílí zejména amorfní matrice, která má silnou tendenci absorbovat vodu. Naopak velmi stabilní a odolnou vlhkosti je krystalická fáze složená z α-spirál. (103;106)



Obr. 2.3.5 Závislost napětí a deformace pro vlněné vlákno při 20 °C při standardní vlhkosti RV = 55 % a při vlhkosti RV = 100 %. (podle 97)



Obr. 2.3.6 Anizotropické bobtnání vlněného vlákna.

Tendence keratinu absorbovat vodu a stávat se tím plastičtější se dále projevuje poklesem modulu pružnosti v tahu. Rozdíl mezi suchým (RV = 55 %) a vlhkým stavem (RV = 100 %) je zhruba dvojnásobný viz tab. 2.3.3. Ještě výraznější je pokles při namáhaní krutem, kde se jedná až o 15ti násobek. (106;107)

2.4 PŘEHLED VYBRANÝCH PŘÍRODNÍCH VLÁKEN ROSTLINNÉHO A ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU A JEJICH SEM SNÍMKY

V této kapitole je níže uveden základní stručný přehled vybraných přírodních vláken rostlinného a živočišného původu. Zde zmíněná vlákna jsou běžně používána pro nejrůznější technické účely a některá z nich mají potenciál použití pro účely této práce. S cílem ukázat obecné vlastnosti prakticky znemožňující použití v aplikaci, na kterou je tato práce zaměřena, jsou v přehledu uvedeny i typy vláken nevhodných pro použití v přírodních kompozitech. Např. pavoučí vlákno s velmi hladkým povrchem není díky nízké adhezi ke kompozitní matrici vhodné jako vyztužující element kompozitního materiálu.

2.4.1 PRINCIP SEM

Skenovací elektronový mikroskop (viz obr. 2.4.1) je zařízení, které umožňuje sledování povrchů zkoumaných objektů při velkém zvětšení. Jeho název odráží skutečnost, že paprsek elektronů ve vzorkové vakuové komoře mikroskopu skenuje malou plošku na povrchu vzorku. Při interakci koncentrovaného svazku urychlených elektronů s atomy vzorku nastává řada jevů, jejichž důsledkem je vznik signálů, které se detekují a některé používají k tvorbě obrazu. V rámci skenovací elektronové mikroskopie jsou rozlišeny následující druhy elektronů: (viz obr. 2.4.2):

- Primární – jsou uvolňovány elektronovou tryskou; jsou urychleny a prochází tubusem mikroskopu a dopadají na vzorek.
- Sekundární – jsou důsledkem interakcí primárních elektronů s atomy vzorku a od primárních se liší svojí energií, která je velmi nízká.
- Zpětně odražené – jsou opět produktem interakce primárních elektronů s atomy vzorku, jejich energie je srovnatelná s energií primárních elektronů.

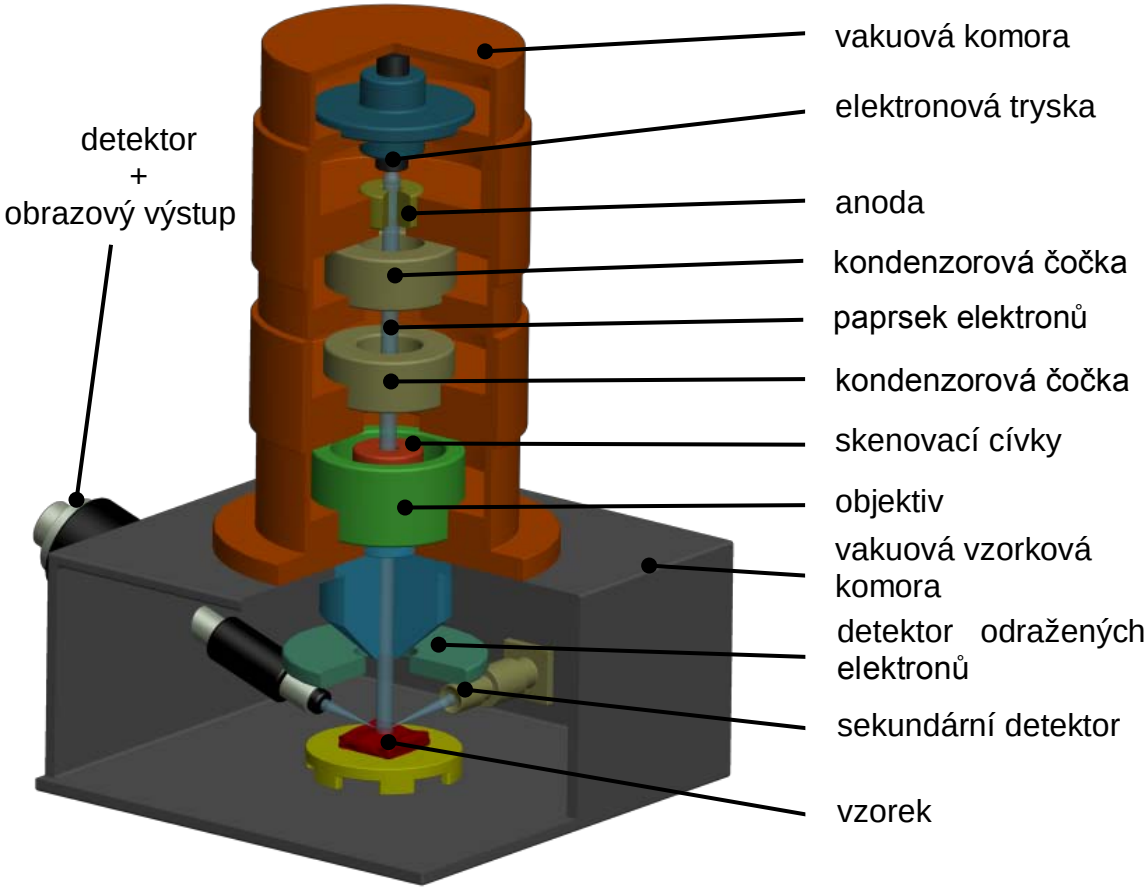
K zobrazení tvaru povrchu vzorku se využívají elektrony sekundární. Zpětně odražené elektrony, které se od sekundárních liší svojí energií blízkou původní energii primárních elektronů, jsou velmi citlivé na změny atomového čísla, a proto se používají k získání informací o prvkovém složení vzorku. Synchronně s primárním elektronovým svazkem skenuje i svazek elektronů tvořící obraz na monitoru mikroskopu. Jas tohoto paprsku je dán intenzitou detekovaného signálu, který v každém bodě své dráhy po povrchu vzorku uvolní primární svazek elektronů. Pokud jsou detekovány emitované sekundární elektrony s velmi nízkou energií,

dostane se jich k detektoru z vyvýšených oblastí na vzorku více než z prohlubní. Ve výsledném obrazu povrchu vzorku budou tedy vyvýšené oblasti světlé, zatímco prohlubně tmavé. Skenovací elektronový mikroskop je zvláštní tím, že ke zvětšení obrazu nepoužívá žádných čoček a zvětšení je dáno poměrem skenované plochy na povrchu vzorku k velikosti monitoru. Protože monitor má konstantní velikost, je zřejmé, že čím menší oblast dokáže elektronový svazek na povrchu vzorku naskenovat, tím většího zvětšení je možné dosáhnout. Pracuje – li mikroskop s největším zvětšením, skenuje primární svazek na povrchu vzorku nejmenší možnou plochu. Aby tohoto bylo možné dosáhnout, je nutné maximální možné zaostření svazku primárních elektronů tak, aby jeho stopa na povrchu vzorku měla minimální průměr. Elektromagnetické čočky v tubusu mikroskopu, které formují svazek primárních elektronů, tak nemají za úkol zvětšovat, ale naopak průměr svazku elektronů dopadajících na povrch vzorku, zmenšovat.

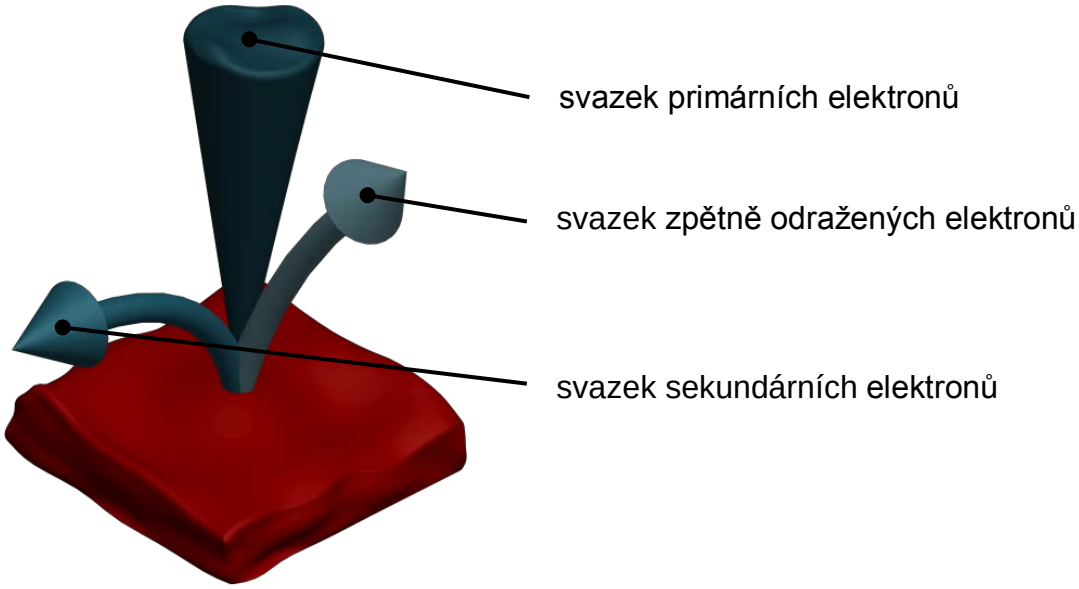
Povrchovou morfologii nejlépe zachytí sekundární elektrony, které také poskytují největší rozlišení díky skutečnosti, že oblast, ze které jsou emitovány, odpovídá velikosti stopy primárních svazku elektronů. Zpětně odražené elektrony se uvolňují z větší oblasti vzorku než je velikost dopadajícího svazku a proto obraz vytvořený pomocí tohoto signálu nedosahuje rozlišení jako v případě sekundárních elektronů.

K detekci sekundárních a zpětně rozptýlených elektronů je mikroskop obvykle vybaven scintilačními nebo polovodičovými detektory umístěnými ve vzorkové komoře tak, aby se maximalizoval záchyt elektronů. U scintilačního detektoru dopadají elektrony na fluorescenční stínítko, které následkem toho emituje světlo. Světelný signál je zesílen a převeden na elektrický ve fotonásobiči. U polovodičových detektorů vznikne po dopadu elektronu na jejich povrch slabý elektrický signál, který je také zesílen a použit k tvorbě obrazu na obrazovce. Výsledkem je mnohonásobně zvětšený obraz skenované oblasti, která je pozorována na monitoru mikroskopu. Díky obrazové paměti, kde se obraz ukládá tak, jak je tvořen řádek po řádku, lze hledat vhodný detail na povrchu vzorku, ostřit, měnit intenzitu nebo sledovat vliv nastavení jednotlivých parametrů na kvalitu výsledného obrazu za použití standardní snímkovací frekvence (25 snímků za sekundu). Výhodou oproti světelné mikroskopii je řádově vyšší hloubka ostrosti a v porovnání se snímky ze světelné mikroskopie tedy vykazuje lepší prostorový efekt. Elektronový mikroskop je schopen pořizovat snímky s rozlišením v řádu jednotek nm. Světelná mikroskopie má tento parametr

limitován v rozsahu 550 nm – 0,25 µm (polovina vlnové délky použitých fotonů monochromatického světla). (108)



Obr. 2.4.1 Schematický nákres principu skenovací elektronové mikroskopie. (podle 108)

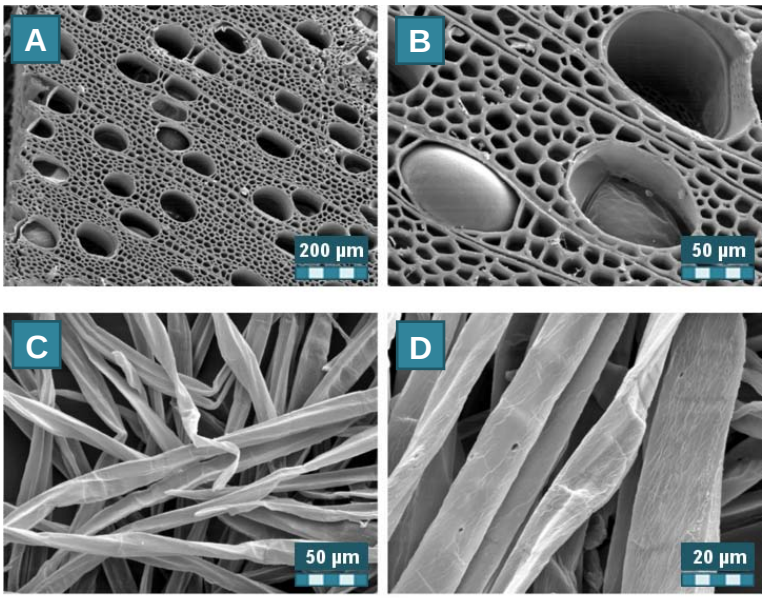


Obr. 2.4.2 Primární elektrony vytvářející různé emise po reakci se vzorkem. (podle 108)

2.4.2 VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU

2.4.2.1 TOPOLOVÉ DŘEVO

Snímky vláken topolového dřeva na obr. 2.4.3 ukazují příčný řez vláken ze stonku topolu a macerovaných vlákenných jednotek. Výrazné cévky jsou obklopeny vlákennými buňkami s průměrem 10 µm – 30 µm a tloušťkou stěny buňky cca 2 µm. Chemicky extrahovaná topolová vlákna s délkami do 1,5 mm jsou zobrazena na obr. 2.4.3. Spojení jednotlivých buněk v pletivu rostliny se projevuje jako malý otvor ve vláknu.

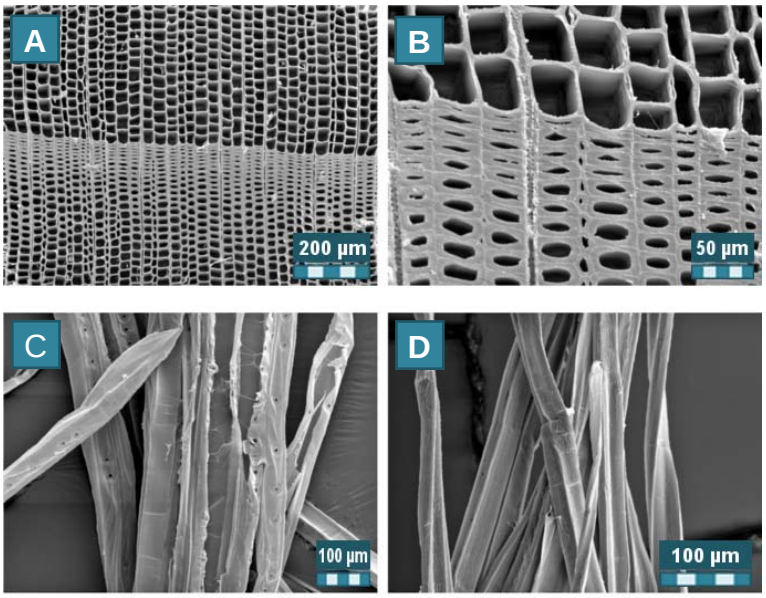


Obr. 2.4.3 Topolové dřevo – příčný řez (A, B), podélný pohled a macerované vlákenné jednotky (C, D). (52)

2.4.2.2 SMRKOVÉ DŘEVO

SEM snímky na obr. 2.4.4 ukazují strukturu smrkového dřeva v podélném pohledu a macerované vlákenné jednotky raného a pozdního smrkového dřeva. Na rozdíl od tvrdého dřeva, je měkké dřevo tvořeno 1 mm – 3 mm dlouhými tracheidy (cévicemi) s různými příčnými rozměry. Vlákna smrkového dřeva mají průměr 10 µm – 40 µm s tloušťkou stěny buňky cca 1 µm (rané dřevo) – 10 µm (pozdní dřevo).

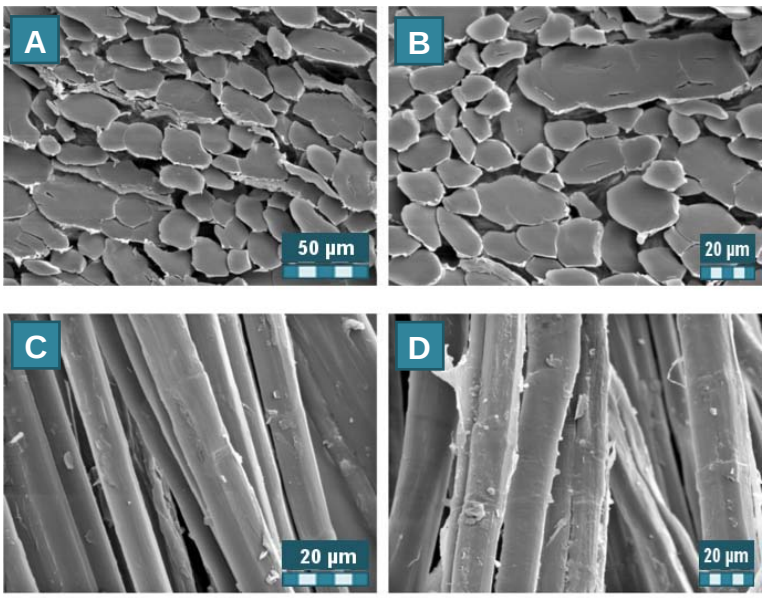
Dřeňová vlákna jsou převážně extrahována ze dřeva. Strukturně se jedná většinou o trubičky s uzavřenými konci. Jejich geometrie je silně závislá na druhu stromu a lokalitě, kde strom roste a příčný průřez odpovídá nejčastěji obdélníkovému až kruhovému tvaru o průměru 5 µm – 50 µm s tloušťkou od 1 mm – 3 mm.



Obr. 2.4.4 Smrkové dřevo – A,B příčný řez, C,D – podélný řez macerovaných vlákenných jednotek (C – rané dřevo, D – pozdní dřevo). (52)

2.4.2.3 LEN

Jedná se o jednu z nejstarších zemědělských plodin. Je využíván jako samotné vlákno, svazky vláken pro textilie, nábytek, technické textilie nebo kompozity. SEM snímky lněných vláken jsou uvedeny na obr. 2.4.5. Snímky jemného lnu (jemnost dle ISO 23,5) ukazují velmi dobře separovaná vlákna, ale malé svazky jsou stále přítomné (viz obr. 2.4.5A, B).



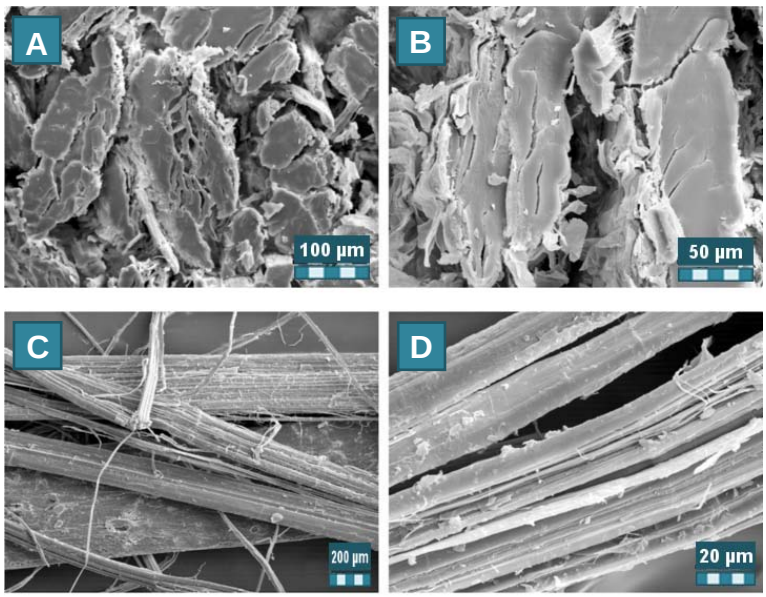
Obr. 2.4.5 Lněná vlákna jemnost dle ISO 23,5. (52)
A, B – příčný řez, C, D – podélný pohled

Průměr lněných vláken se pohybuje od 5 µm – 20 µm. Příčný průřez obsahuje separovaná vlákna s ostrými polygonálními tvary s jemnými hrudkami. Obr. 2.4.5B zahrnuje vlákna o průměru od 12 µm do 114 µm. V podélném pohledu na obr. 2.4.5C,D lze pozorovat dobře separovaná vlákna s hladkým povrchem. Charakteristické pro len jsou vlákenné uzlíky.

Chemická kompozice lněných vláken definuje jejich vlastnosti a předurčuje k typu jejich využití. V případě lněných vláken bohatých na celulózu se jedná o potenciální aplikace v kompozitech případně v textilní či papírenské oblasti.

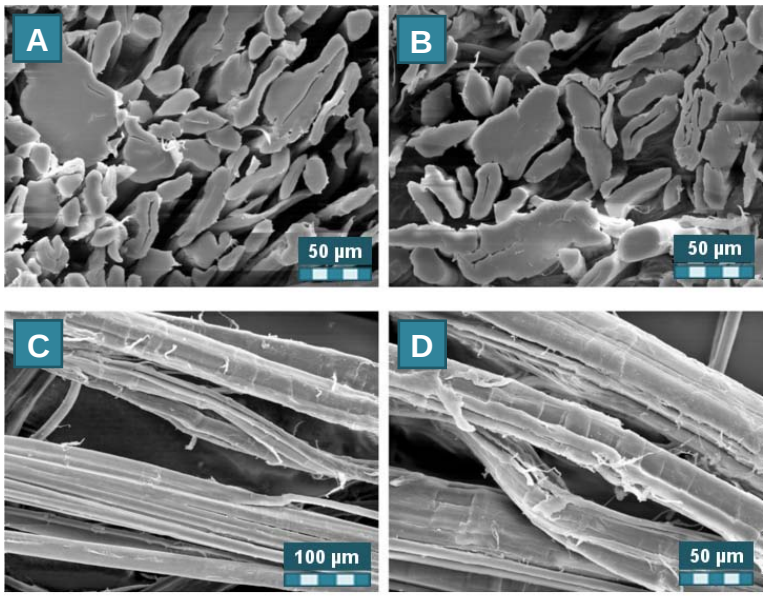
2.4.2.4 KONOPÍ

Konopí je jednoletá rostlina. Vlákna jsou umístěna ve vrchní části stonku. Vlákenné svazky mohou být ze stonku odebrány různými technikami. V závislosti na separačním procesu lze dosáhnou různé jemnosti vláken. Obr. 2.4.6 zobrazuje konopné vlákenné svazky mechanicky separované. Šířka vláken je 5 µm – 40 µm. Z obr. 2.4.7 je patrný vliv efektu chemické separace na vlákennou strukturu. Je zřejmé, že v případě chemického postupu je separace jednotlivých vláken kvalitnější. Obr. 2.4.7A znázorňuje eliptické tvary průřezu vlákenných svazků s šířkou 4 µm – 80 µm.



Obr. 2.4.6 Konopné vlákno – mechanická separace. (52)

A, B – příčný řez, C, D – podélný pohled.

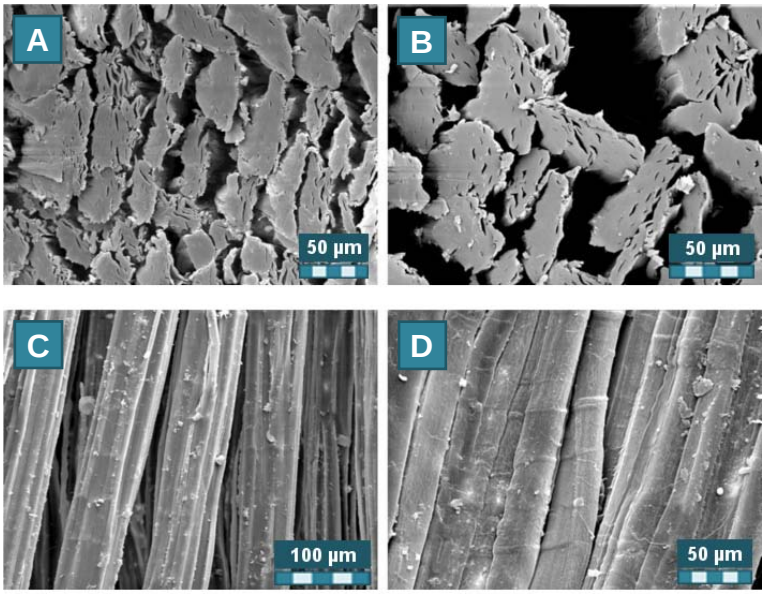


Obr. 2.4.7 Konopné vlákno – chemická separace. (52)

A, B – příčný řez, C, D – podélný pohled.

2.4.2.5 JUTA

Pro technickou praxi jsou používány dva druhy juty: Tossa juta a bílá juta.



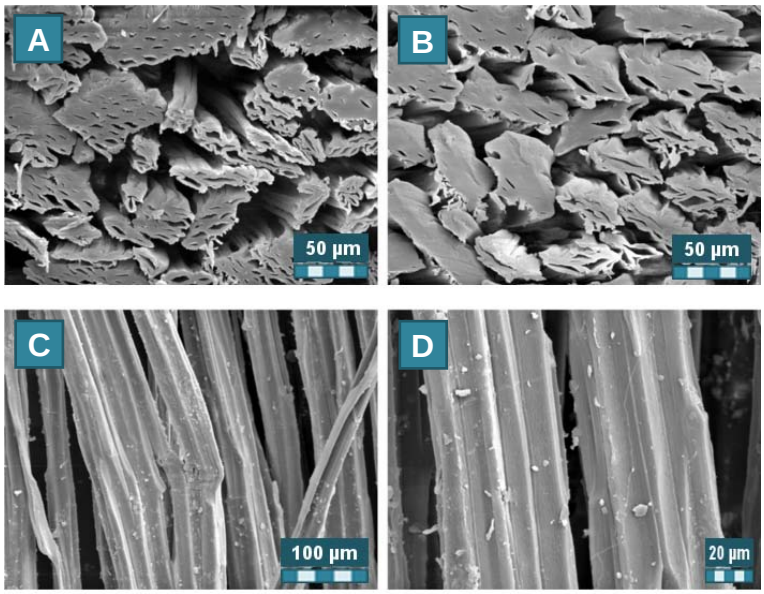
Obr. 2.4.8 Jutové vlákno – tossa juta. (52)

A, B – příčný řez, C,D – podélný pohled

Obr. 2.4.8 a obr. 2.4.9 ukazují strukturní rozdíly mezi oběma typy juty. Jedná se o lýkové vlákno a po bavlně je druhým nejpoužívanějším přírodním vláknem. Tossa jutová vlákna se získávají s povrchové vrstvy stonku. Vlákenné svazky jsou extrahovány máčením. Juta je často využívána k výrobě pytlů a obalových materiálů.

Někdy je známá jako kontaminant v produkci vlny vzhledem k použití jutových provazů k vázání vlněných balíků. Průřez jutových vláken je často definován jako kruhový nebo obdélníkový. Obr. 2.4.8 zobrazuje svazky o šířce 40 µm – 80 µm. Rovněž je možné pozorovat, že jednotlivá vlákna (viz obr. 2.4.8 C, D) k sobě po obvodu přiléhají.

Bílá juta se vyznačuje tím, že je pevná a lesklá, bez vad a čistá. Obvyklá délka vláken je 1 mm – 5 mm. Rozpětí šířek vláken je 18 µm – 106 µm viz obr. 2.4.9.

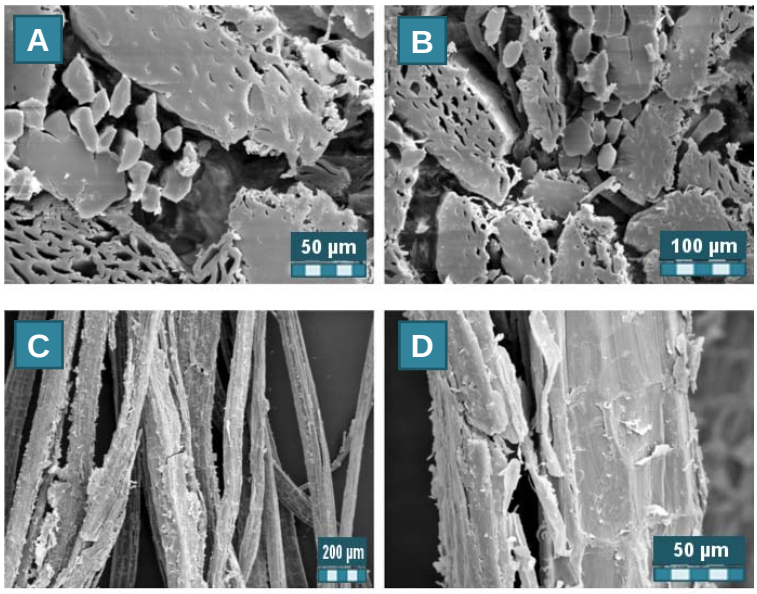


Obr. 2.4.9 Jutové vlákno – bílá juta. (52)
A, B – příčný řez, C,D – podélný pohled

2.4.2.6 KENAF

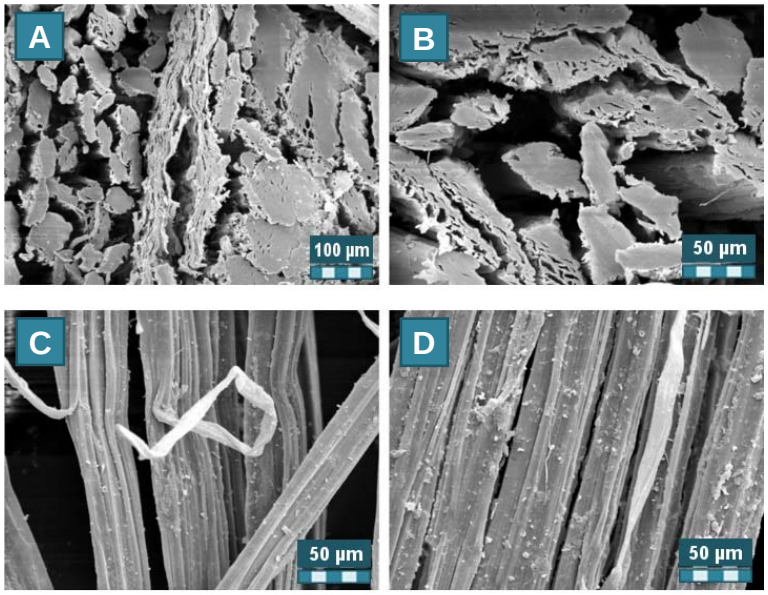
Kenaf je rostlina afrického původu z čeledi slézovitých. Na obr. 2.4.10 jsou zobrazena vlákna separována mechanicky ze stonků. Tento způsob separace není pro kenaf vhodný. Na obr. 2.4.10 A, B lze vidět pouze malé množství oddělených vláken. Průměr mechanicky separovaných kenafových vláken se pohybuje od 12 µm do 36 µm, délka od 2 mm do 6 mm.

Obr. 2.4.11 zobrazuje chemicky separována kenafová vlákna. Je patrná lepší separace (prováděná máčením) ve srovnání s mechanickým způsobem. Vlákenné svazky jsou čistší. Variabilita tvarů vláken je podobná pro oba způsoby separace. Na obr. 2.4.11A jsou zobrazena vlákna s šířkou od 16 µm do 224 µm.



Obr. 2.4.10 Kenafové vlákno (mechanická separace). (52)

A, B – příčný řez, C,D – podélný pohled.

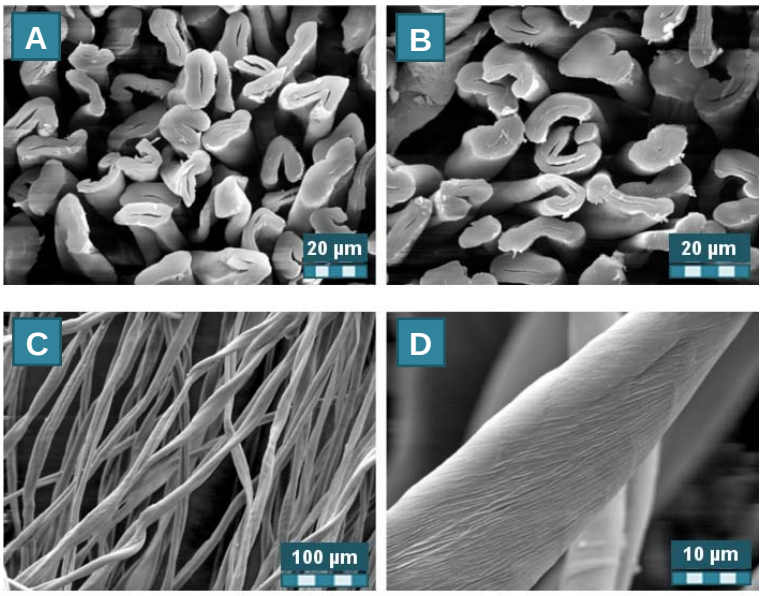


Obr. 2.4.11 Kenafové vlákno (chemická separace).(52)

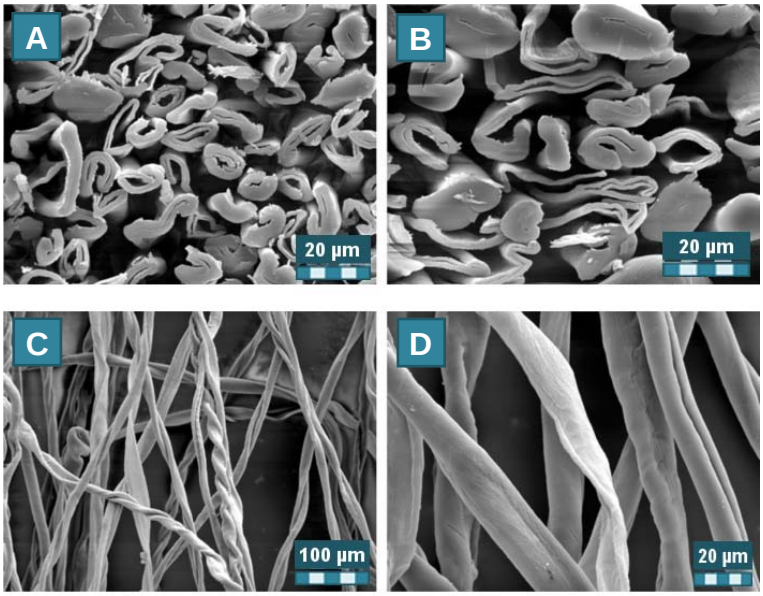
A, B – příčný řez, C,D – podélný pohled.

2.4.2.7 BAVLNA

Bavlněná vlákna jsou semenným produktem bavlníku. Různé typy tvarů vláken jsou zobrazeny na obr. 2.4.12A, B, kde je možné pozorovat příčné průřezy bavlněných vláken ve tvaru fazole nebo ve tvaru písmene U. Takové zakřivení vláken je typické pro bavlnu, stejně jako spirálové zakřivení v podélném pohledu. V praxi existují dva používané typy bavlny – tzv. „dlouhá a silná“ a „krátká a tenká“ viz obr. 2.4.12 a obr. 2.4.13.



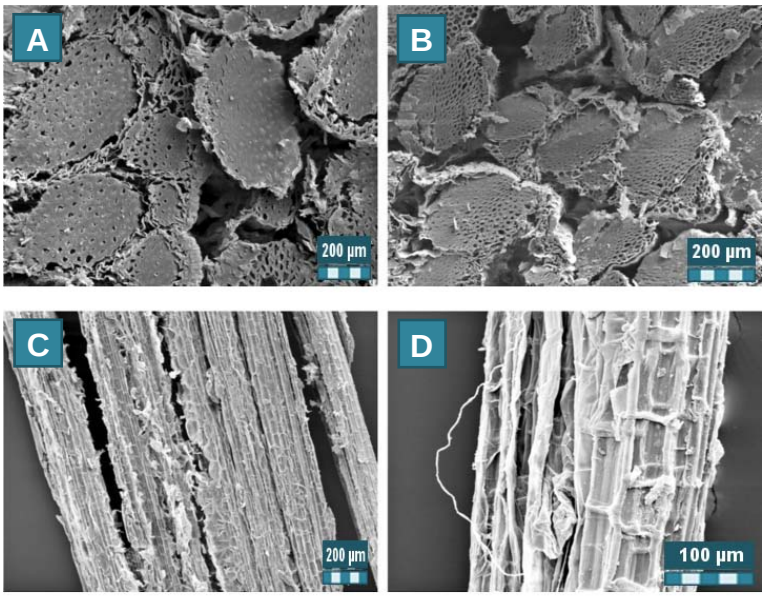
Obr. 2.4.12 Bavlněná vlákna tzv. „dlouhá a silná“. (52)
A,B - příčný řez, C,D – podélný pohled.



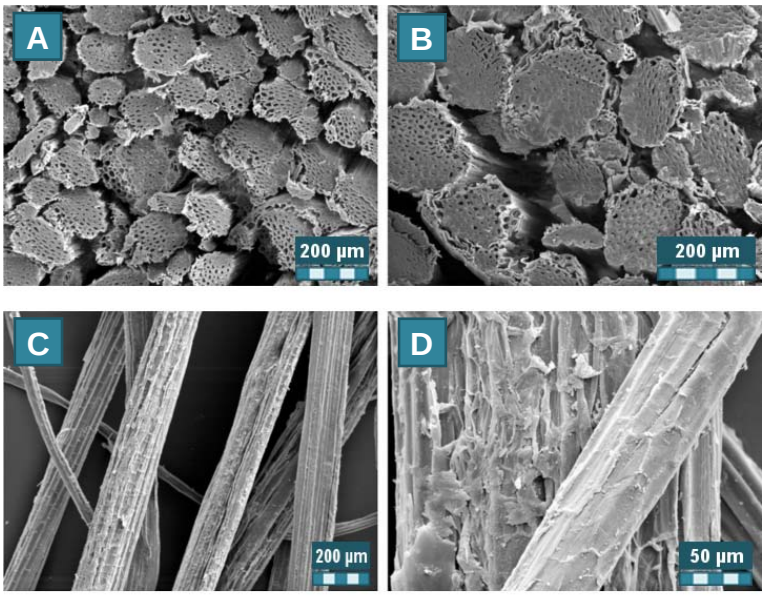
Obr. 2.4.13 Bavlněná vlákna tzv. „krátká a tenká“. (52)
A,B - příčný řez, C,D – podélný pohled

2.4.2.8 ABAKA

Abaka je trvalá rostlina. Vlákna jsou separována z listových obalů. Vlákna z okrajových oblastí listů jsou převážně hrubší než vlákna z vnitřní části. Obvykle se vyskytují v délce 3 mm – 12 mm a průměru 16 µm – 32 µm. Jemné a hrubé druhy abakových vláken jsou znázorněny na obr. 2.4.14 a obr. 2.4.15.



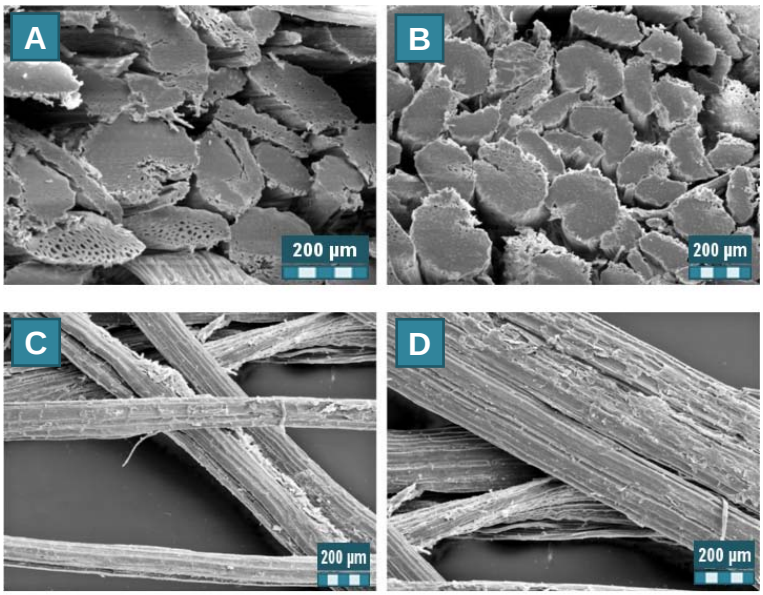
Obr. 2.4.14 Abaková vlákna, hrubý druh. (52)
A,B - příčný řez, C,D – podélný pohled.



Obr. 2.4.15 Abaková vlákna, jemný druh. (52)
A,B - příčný řez, C,D – podélný pohled.

2.4.2.9 SISAL

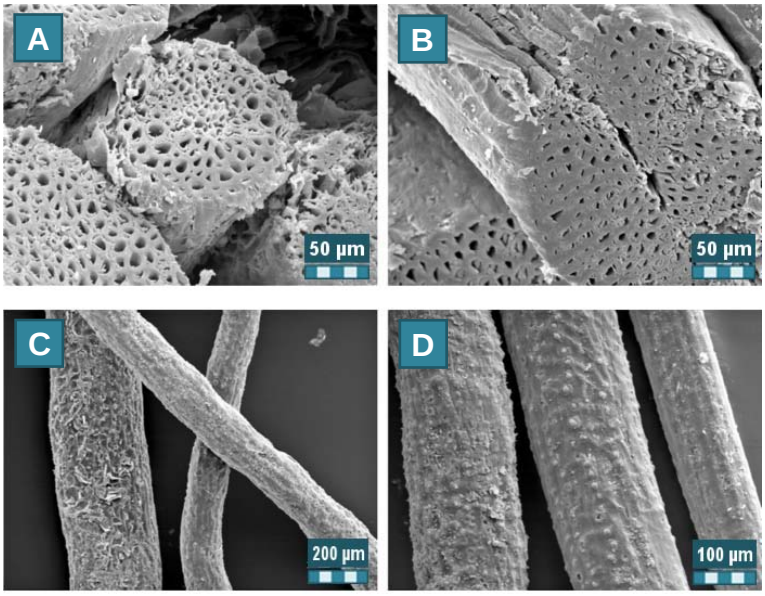
Jedná se o produkt jednoděložné rostliny agáve. Vlákna se separují z listů. Obvykle se ze sisálových vláken vyrábějí lana, provazy, motouzy, geotextilie nebo kompozity. Na obr. 2.4.16 je možné pozorovat obdélníkový až kruhový tvar vláken s průměrem vlákenného svazku cca 80 µm a průměrem vlákna 5 µm – 20 µm.



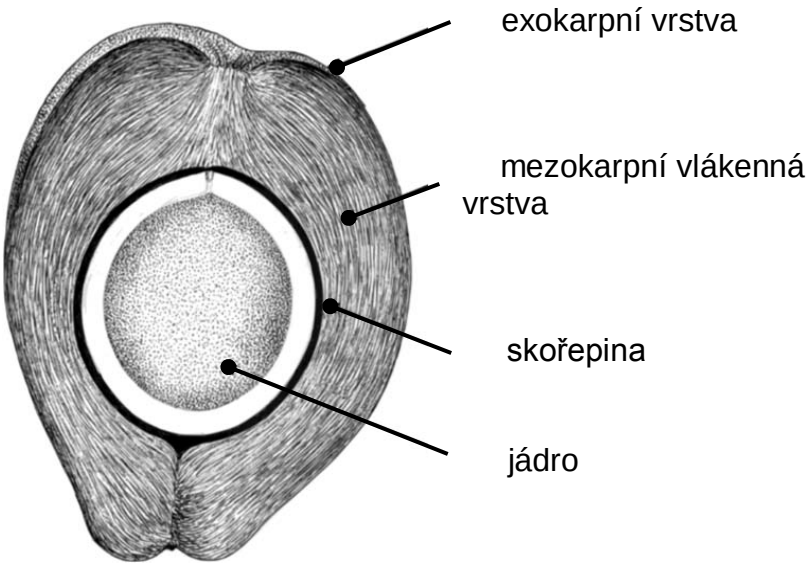
Obr. 2.4.16 Sisálová vlákna (mechanická separace). (52)
A,B - příčný řez, C,D – podélný pohled.

2.4.2.10 KOKOS

Kokosová vlákna jsou získávána z mezokarpní (viz obr. 2.4.18) vrstvy kokosového plodu. Na obr. 2.4.17C je možné pozorovat vlákenné svazky kokosu o šířce v rozsahu 140 µm – 333 µm.



Obr. 2.4.17 Kokosová vlákna. (52)
A,B - příčný řez, C,D – podélný pohled-

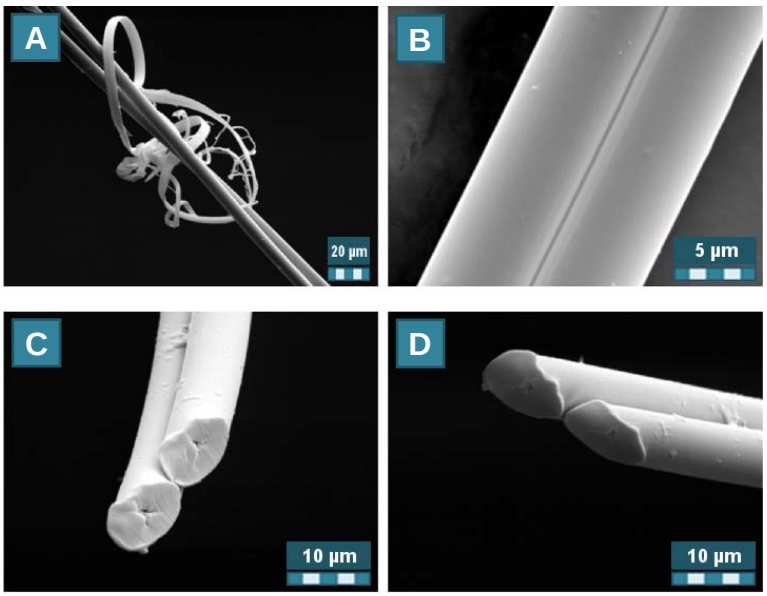


Obr. 2.4.18 Kokosový plod. (52)

2.4.3 VLÁKNA ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU

2.4.3.1 PAVOUČÍ HEDVÁBÍ

Na obr. 2.4.19 jsou zobrazena pavoučí vlákna, která vznikají v páru vylučováním ze žláz pavouka. Vlákna mají extrémně hladký povrch. Pavoučí vlákna mají sklon na sebe přitahovat nejrůznější nečistoty, to je patrné z obr. 2.4.19C, D. Průřez vláken je oválný až kruhový s průměrem od 4 μm do 9 μm a závisí na druhu a velikosti pavouka.

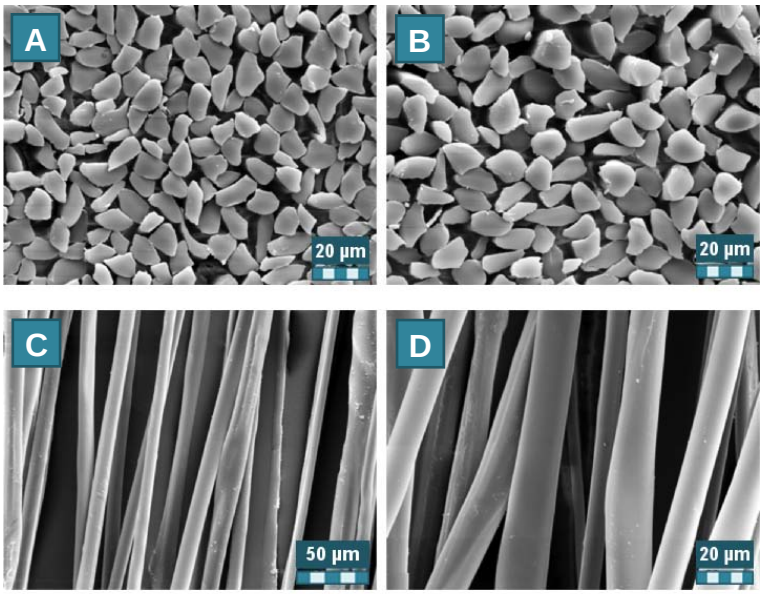


Obr. 2.4.19 Pavoučí vlákna. (52)

A,B – podélný pohled, C,D – příčný pohled.

2.4.3.2 MORUŠOVÉ HEDVÁBÍ

Tento druh hedvábí produkuje bourec morušový. Vlákna obsahují sericin, který lepí jednotlivá vlákna k sobě. Horkou vodou lze sericin odstranit a separovat tak jednotlivá vlákna. Na obr. 2.4.20A, B lze pozorovat typický tvar vláken morušového hedvábí, který může být obdélníkový, oválný a v některých případech až trojúhelníkový. Průměr vláken se pohybuje v rozsahu 9 µm – 21 µm a délka 700 µm – 800 µm. Podobně jako pavoučí vlákna mají vlákna morušového hedvábí velmi hladký a čistý povrch.

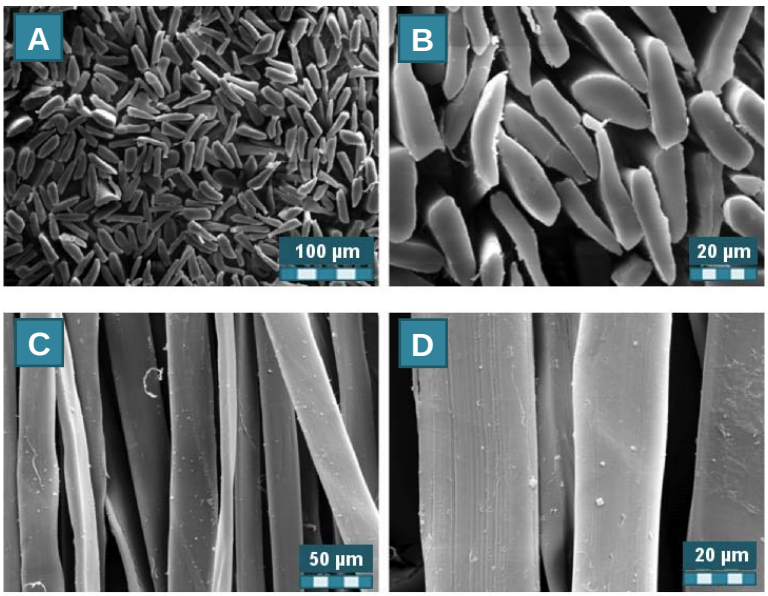


Obr. 2.4.20 Vlákna morušového hedvábí.(52)
A,B – příčný řez, C,D – podélný pohled.

2.4.3.3 HEDVÁBÍ TUSSAH

Hedvábí tussah je získáváno sběrem kokonů volně žijícího motýla ze stromů a křoví. Jako surové je poměrně hrubé a až následnou kultivací získává na jemnosti. Surové hedvábí sestává ze dvou elementárních vláken s klínovitým průřezem slepených sericinem.

Obr. 2.4.21 znázorňuje SEM snímky vláken hedvábí tussah, které je získáváno spřádáním určitých částí stromů a keřů. Vlákna se vyznačují nepravidelnými rozměry šířky a délky příčného průřezu. Zatímco šířka se pohybuje v rozmezí 4 µm – 13 µm, délka v rozmezí 27 µm – 44 µm.

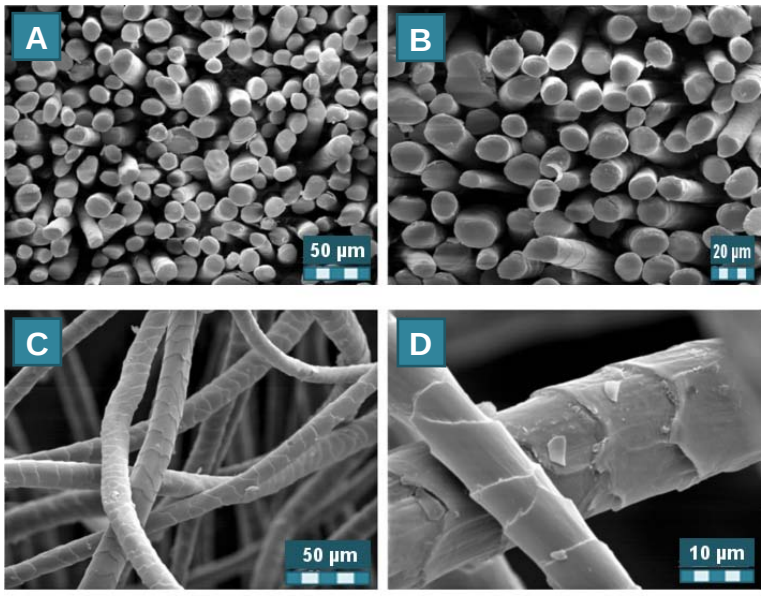


Obr. 2.4.21 Hedvábí tussah. (52)

A,B – příčný pohled, C,D – podélný pohled.

2.4.3.4 VLNĚNÁ VLÁKNA

Jedná se o keratinová vlákna získávána ze srsti ovce. SEM snímky jsou uvedeny na obr. 2.4.22. Vlněné vlákno je keratinové vlákno podobné lidskému vlasu. Příčný průřez je většinou oválný s průměrem 12 µm – 20 µm.

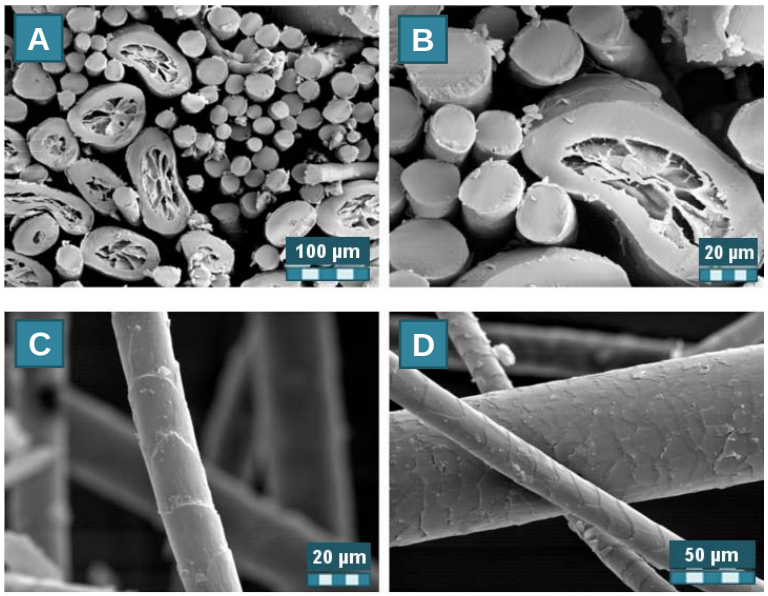


Obr. 2.4.22 Vlněná vlákna. (52)

A,B – příčný řez, C,D – podélný pohled.

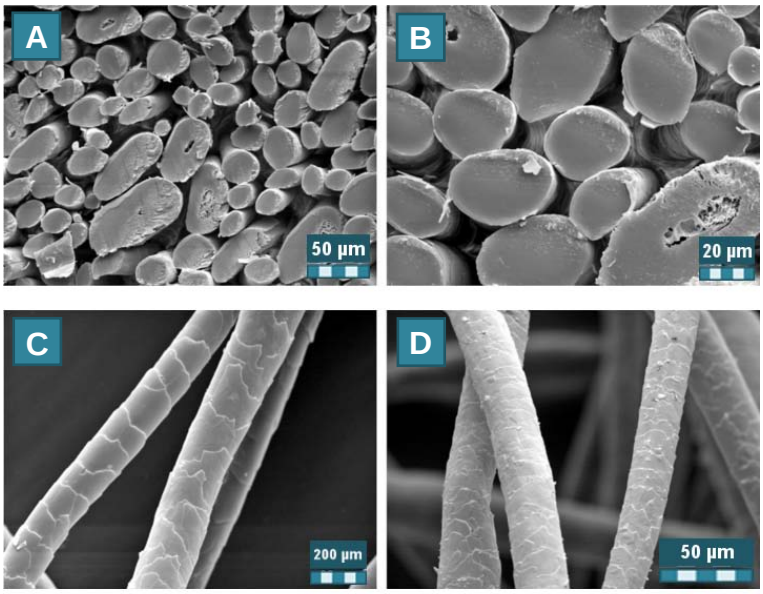
2.4.3.5 KAŠMÍR

Kašmírová vlákna jsou získávána ze srsti kozy kašmírové. Obr. 2.4.23 zobrazuje rozdíly mezi svrchní srstí a podsadou kašmíru. Vlákna z podsady jsou jedny z nejjemnějších dostupných vláken. Průměr vláken podsady se pohybuje od 8 µm do 80 µm.



Obr. 2.4.23 Kašmírová vlákna, podsada (A, C) a svrchní srst (B, D). (52)
A,B – příčný řez, C,D – podélný pohled.

2.4.3.6 JAK



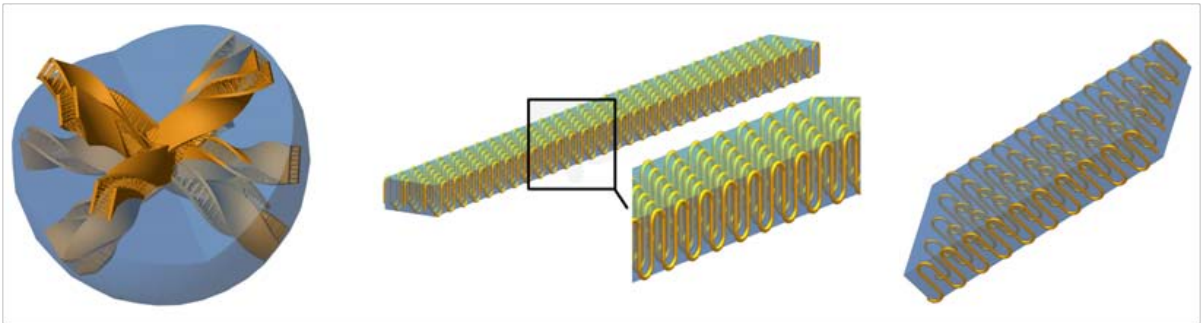
Obr. 2.4.24 Jak, jemná (A, C) a hrubá vlákna (B, D). (52)
A,B – příčný řez, C,D – podélný pohled.

Strukturně jsou vlákna ze srsti jaka žijícího převážně v pohoří Himalájí velmi podobná kašmírovým vláknům. Na obr. 2.4.24 je uveden příklad vláken ze srsti jaka s průměrnou jemností vláken od 19 μm do 23 μm. Na zmíněném obrázku lze pozorovat vlákna o průměru v rozmezí 7 μm – 91 μm. Jedná se o vlákna odebrána z podsady a vlákna odebrána ze svrchní srsti, kdy vlákna z podsady mají oválný průřez a celkově menší rozměry průřezu.

2.5 SYNTETICKÉ POLYMERY - PLASTY

Polymery jsou látky, v jejichž veliké molekule (makromolekule) se jako článek v řetězu mnohonásobně opakuje základní monomerní jednotka. Představují tedy chemickou stavebnici, která umožňuje neobyčejnou proměnlivost struktur i vlastností výsledných látek. Díky svým obrovským molekulám neobvykle širokou škálu vlastností. Plasty – aditivované polymery - jsou polymery za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se některé typy stávají plastickými a tvarovatelnými. Pokud je změna z plastického do tuhého stavu opakovatelně vratná, nazýváme tyto polymery termoplasty. Pokud jde o změnu nevratnou (neopakovatelnou, trvalou), protože výsledkem je chemická reakce mezi molekulami většinou za zvýšené teploty, jedná se o reaktoplasty (termosety, pryskyřice).

Vysoká molekulová hmotnost polymerů způsobuje, že jejich bod varu je ve všech případech vyšší, než je teplota jejich rozkladu (degradace). Z tohoto důvodu u polymerů neexistuje plynný stav. Polymery se mohou nacházet pouze v kapalném nebo tuhém stavu. Podle uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhém stavu rozlišujeme vysoce uspořádaný stav – semikrystalický a téměř neuspořádaný stav – amorfní (sklovitý).

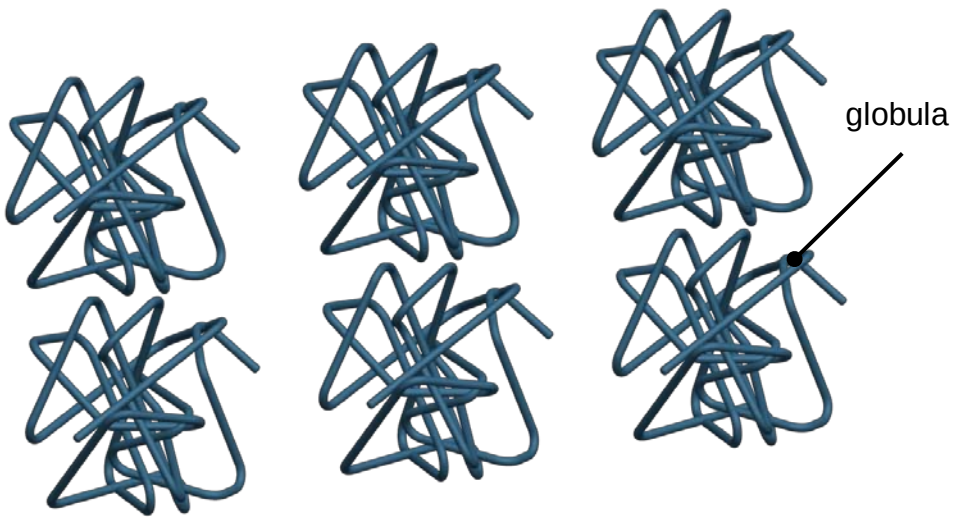


sférolit fibrila lamela

Obr. 2.5.1 Hlavní prvky nadmolekulární struktury semikrystalických plastů.

U semikrystalických plastů se při tuhnutí z tavenin polymerů vytvářejí útvary, nazývané sférolity (viz obr. 2.5.1) Jedná se o shluky lamel, které vychází ze společného centra a rozrůstají se na všechny strany, často jsou vrtulovitě stočené. Krystalizující polymery nemají v reálných podmínkách technologického zpracování možnost dokonalé krystalizace, tzn., že krystalizace se nezúčastní veškerá polymerní hmota, ale krystalizuje jen určité procento polymeru. Část takového polymeru je krystalická, zbylá část zůstává v amorfním stavu. Jedná se tedy o semikrystalické plasty. Míra uspořádanosti ve struktuře je vyjádřena tzv. stupněm krystalinity. Stupeň krystalinity tedy udává relativní podíl krystalických oblastí ve hmotě. Pro vznik semikrystalické struktury je nutná tvorba krystalizačních zárodků (tzv. nukleace), na nichž teprve poté rostou krystality. K nukleaci dochází při ochlazování taveniny, která má amorfní strukturu. Druhým důležitým faktorem, rozhodujícím o tvorbě krystalické fázi je doba, kterou má polymer k dispozici. Má-li být dosaženo jemnozrnné struktury, musí krystalizace probíhat při takové teplotě, kdy se tvoří velké množství zárodků. Má-li výrobek vykazovat co nejlepší mechanické vlastnosti, je nutno řídit krystalizaci tak, aby bylo dosaženo nejen co nejvyššího stupně krystalinity, ale také současně jemnozrnné struktury. Prudké ochlazení povrchu budoucího výrobku způsobí, že polymer sice zkrystalizuje, ale nevytvoří sférolitickou strukturu.

Amorfní struktura nevykazuje jakoukoliv uspořádanost (struktura chaotická). Základním morfologickým útvarem této struktury jsou globuly (neboli klubíčka) o velikosti 10 nm - 30 nm, které jsou vytvořeny z chaoticky stočených makromolekul (viz obr. 2.5.2).



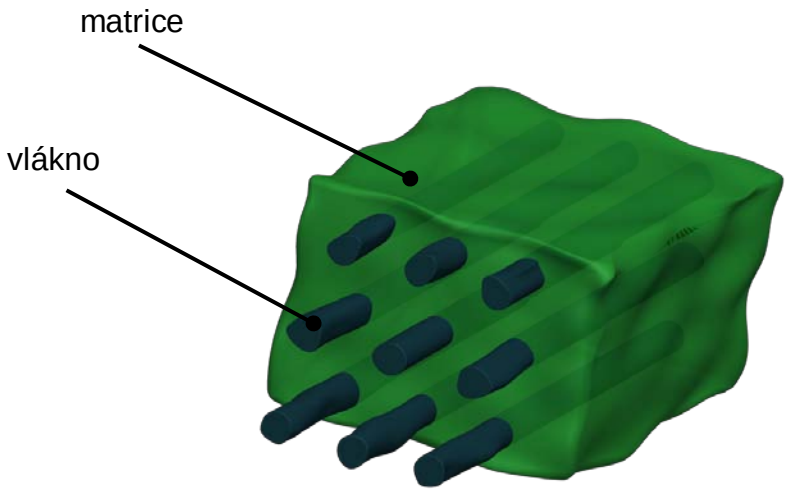
Obr. 2.5.2 Hlavní prvek nadmolekulární struktury amorfních plastů.

Výhody a nevýhody použití plastů lze shrnout do následujících bodů:

- + Nízká měrná hmotnost, výborné zpracovatelské vlastnosti, plasty jsou elektrické izolanty, mají výbornou korozní odolnost, tlumí rázy a chvění, atd.
- – Nižší mechanické a časově závislé vlastnosti, kríp, ekologická zatížitelnost, apod.

2.6 KOMPOZITY S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Přírodní vlákna, stejně jako vlákna na ropné bázi, lze zpracovat v kompozitech s polymerní matricí různými zpracovatelskými technologiemi. Klasická konstituce kompozitu je vyobrazena na obr. 2.6.1. Tento typ uspořádání základní polymerní matrice a vláken umožňuje vysoká zatížení dílů vyrobených z materiálů tohoto typu, kdy orientace vláken a jejich směrové charakteristiky mohou být různé a volitelné, dle typu využití a zatížení.



Obr. 2.6.1 Konstituce vlákny vyztuženého polymeru.

Vedle přírodní povahy vláken, nabízejí přírodní vlákna i další výhody v podobě dobré houževnatosti a pevnosti spojené s nízkou hustotou v porovnání s např. skleněnými vlákny. Modul pružnosti kompozitů s přírodními vlákny je srovnatelný s kompozity se skleněnými vlákny. Kompozity s přírodními vlákny nabízejí tedy možnost vytváření lehkých konstrukcí a vykazují pozitivní lomové chování, kdy lomová plocha neobsahuje ostré stopy a většinou se netřepí. Nevýhodou může být bobtnání přírodních vláken v důsledku absorpce vlhkosti, hořlavost a nestabilní kvalita. Ovšem další významné problémy se mohou vyskytnout v souvislosti s aplikací přírodních vláken, zejména s ohledem na vzájemnou reakci vlákno –

matrice, která v případě, že není ideální, snižuje mechanické vlastnosti výsledného kompozitu.(27;109;110)

Aplikací kompozitů s přírodními vlákny existuje celá řada. Od biologicky rozložitelných květináčů přes držáky brusných kotoučů, obaly, nábytkové komponenty až po komponenty v automobilovém průmyslu, jako aplikace, která je v poslední době více a více aktuální a na vzestupu. Automobilový průmysl získává postupně vedoucí roli ve využití kompozitů s přírodními vlákny. Zejména se jedná o nepodhledové díly interiéru, jako jsou držáky komponentů dveřních panelů, držáky odkládacích stránek apod. (111) Navíc výrobci automobilů začínají používat kompozity s přírodními vlákny i pro exteriérové díly karoserie. Příkladem může být panel karoserie v automobilu MERCEDES A, nebo zapouzdření převodovky v prostředcích hromadné dopravy. (112) Jako další příklad může sloužit prototyp mřížky chladiče osobního autobusu nebo kryt kola na automobil TOYOTA RAUM. (113;114). I přesto, že vlakové konstrukce jsou velice náročné z hlediska bezpečnostních požadavků a požadavků na nehořlavost, existují prototypy sedadel s kostrou vyrobenou z kompozitů s přírodními vlákny. Tyto prototypy byly realizovány v sériové výrobě a jsou úspěšně použity ve vlacích nadzemní dráhy DT4,5 v Hamburgu. (115) Navíc existují pokusy dokázat, že kompozity s přírodními vlákny mohou být použity ve vysoce namáhaných konstrukcích. Jedním z těchto pokusů je výroba 3 m dlouhého listu rotoru větrné elektrárny s použitím kompozitů založených na lněných vláknech. (116)

Letecký průmysl, který má ze všech průmyslových aplikací zřejmě nejpřísnější požadavky na mechanické vlastnosti a odolnosti proti hoření, rovněž usiluje o použití přírodních vláken v interiérech letadel. V současnosti ale vstupu přírodních vláken do tohoto odvětví brání nesplnění požadavků na nehořlavost. Nicméně historie ukázala, že i přírodní vlákna lze v letectví v principu využít. Mezi lety 1920 a 1930 byly poprvé použity kompozity s přírodními vlákny při stavbě letadel zejména z důvodu úspory hmotnosti. (117) Bezpečnostní předpisy a požadavky, které přišly s rozvojem letectví, rozvoji aplikace přírodních kompozitů v tomto odvětví ovšem zabránily.

Výrobky založené na použití přírodních vláken začínají dobývat trh. Pole využitelnosti přírodních vláken obsahuje aplikace využívající surová přírodní vlákna v technických textiliích až po aplikace v kompozitech. V porovnání se zpracováním skleněných nebo uhlíkových vláken, mají přírodní vlákna samozřejmě lepší dopad na

životní prostředí a bezpečnost při použití výrobků s přírodními vlákny. Toto jistě není zanedbatelnou výhodou. Existující nevýhody jako je hořlavost, proměnná kvalita výrobků a částečně i špatná vzájemná reakce vláken s matricí v kompozitech jsou intenzivně řešeny a určité pokroky se v tomto smyslu odehrávají. Eliminace těchto problémů by mohla vést k technicky dokonalejším výrobkům a tím i zvýšení poptávky po přírodních vláknech.

2.6.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY A TERMOPLASTICKOU MATRICÍ

Kompozity s přírodními vlákny a termoplastickou matricí lze klasifikovat podle polymeru použitého jako matrice nebo stejně dobře podle typu vyztužujícího vlákna. Většina termoplastů je recyklovatelná a některé jsou biologicky rozložitelné. Obecně řečeno, polymery získané z přírodních zdrojů jsou biologicky rozložitelné. Většina syntetických polymerů je však pouze recyklovatelná.

Polypropylen je pravděpodobně nejrozšířenější termoplastický materiál používaný při výrobě kompozitů s přírodními vlákny. Jiné syntetické materiály, jako např. polyetylen, polystyren nebo polyamid již nejsou používány v takové míře. V poslední době jsou stále více používány při výrobě kompozitů s přírodními vlákny buď přírodní polymery či biorozložitelné polymery. Např. je používán lignin, škrob, polymer kyseliny mléčné (PLA), polyβ-hydroxybutyrát (PHB), polyhydroxyalkanoát (PHA), polykaprolakton (PCL), polymer kyseliny glykolové (PGA) nebo polyvyinilalkohol (PVOH).

Tab. 2.6.1 Vlastnosti kompozitů s přírodními vlákny v polypropylenové matrici (109)

	TYP VLÁKNA	sklo	dřevěný prášek	sisal	len	juta	kenaf
VLASTNOST	obsah vláken [%]	40,0	40	40	40	30	50
	pevnost v tahu [MPa]	100,0	19	55	67	36	65
	tahový modul [GPa]	6,0	2,5	4,8	6,7	4,6	8,3
	hustota vlákna [$g \cdot cm^{-3}$]	2,5	1,4	1,45	1,5	1,4	1,4
	hustota kompozitu [$g \cdot cm^{-3}$]	1,2	1,05	1,06	1,07	1,01	1,1
	specifická pevnost [$(MPa)/(g \cdot cm^{-3})$]	82,0	18	52	63	36	59
	specifcký modul [$(GPa)/(g \cdot cm^{-3})$]	4,9	2,4	4,5	6,3	4,6	7,6

Tahové vlastnosti některých kompozitů s přírodními vlákny a polypropylenovou matricí v porovnání s kompozity se skleněnými vlákny jsou uvedeny v .tab. 2.6.1.

Tahové, tlakové a ohybové vlastnosti kompozitů jsou poměrně konkurenceschopné v porovnání s kompozity se skleněnými vlákny zejména v případě porovnání specifických vlastností. Ovšem dlouhodobé vlastnosti (zejména kríp), značně nelineární chování, nízká rázová houževnatost a extrémní citlivost na teplotu a vlhkost, jsou slabými místy těchto materiálů. Problematika mechanických vlastností kompozitů s přírodními vlákny je uvedena v této kapitole detailněji.

2.6.2 VÝHODY A NEVÝHODY TEMOPLASTICKÉ MATRICE KOMPOZITŮ S PŘÍDONÍMI VLÁKNY V POROVNÁNÍ S KRÁTKOVLÁKENNÝMI SYNTETICKÝMI KOMPOZITY

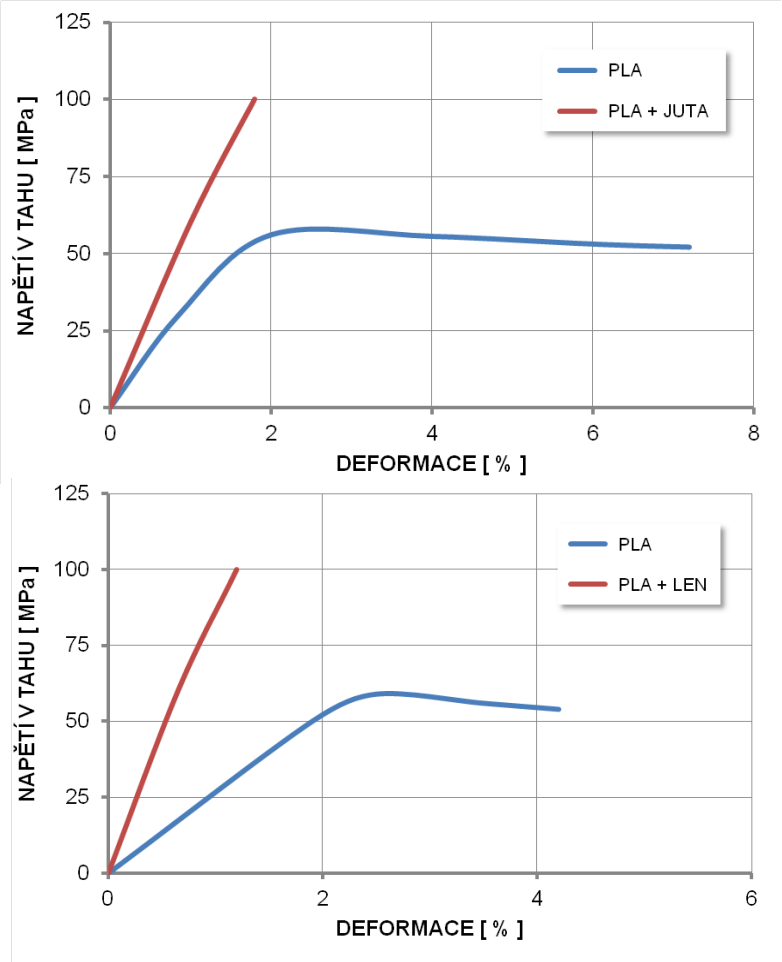
Stručně jsou klady a zápory použití kompozitů s přírodními vlákny uvedeny v tab. 2.6.2. Je zřejmé, že stále existují určité problémy, jejichž řešení umožní zvýšit konkurenceschopnost kompozitů s přírodními vlákny ve srovnání se syntetickými vlákennými kompozity. Na druhé straně mnoho těchto slabin může být (a pravděpodobně bude) překonáno vývojem specifického zpracování přírodních vláken a jejich kompozitů. Navíc, ekologická slučitelnost a udržitelný rozvoj těchto materiálů mohou převážit všechny nevýhody. Avšak absolutní ekologická přesila přírodních vláken v porovnání se syntetickými vlákny je stále otázkou, protože zlepšení vlastností přírodních vláken a jejich kompozitů vyžaduje větší počet zpracovatelských kroků, což ve finále stojí více energie.

Tab. 2.6.2 Výhody a nevýhody kompozitů s přírodními vlákny v termoplastické matrici.

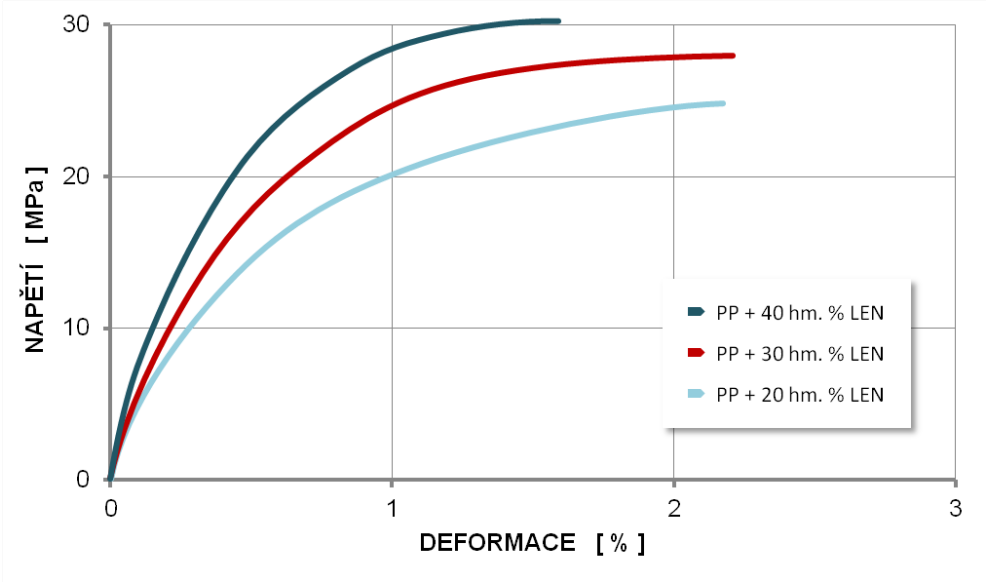
KLADY	ZÁPORY
udržitelný rozvoj	může se prodražit v případě plně biologického a biorozložitelného materiálu
úplná recyklovatelnost	extrémní citlivost na vlhkost a teplotu geometricky nestabilní při zvýšených teplotách a vlhkostech
biorozložitelnost (v případě použití vhodné matrice)	možnosti výskytu nekontrolovatelné biodegradace
dobré specifické vlastnosti	značná variabilita vlastností
lehké, neabrazivní	nelineární mechanické chování špatné dlouhodobé vlastnosti nízká rázová houževnatost

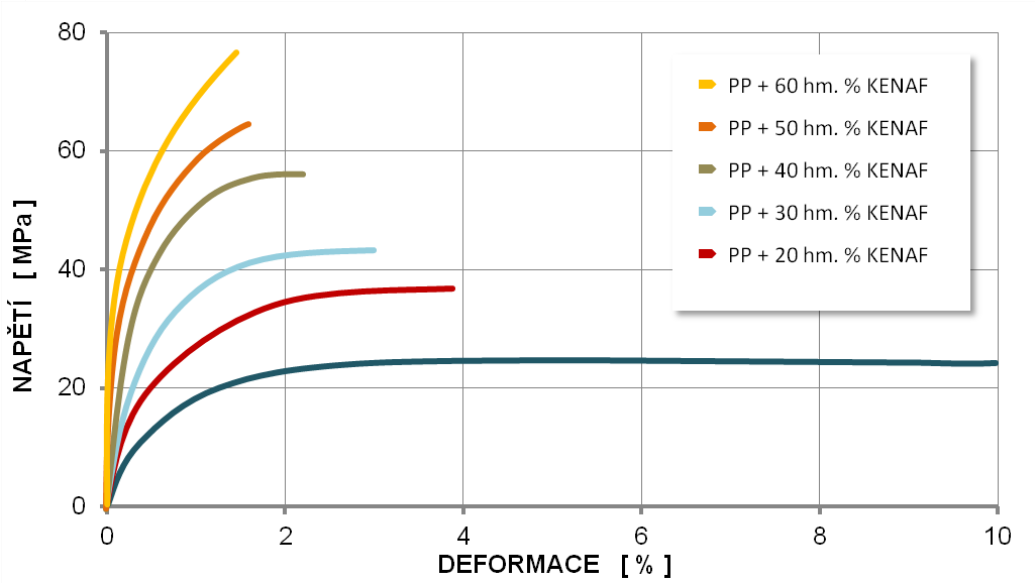
2.6.3 TAHOVÉ CHOVÁNÍ KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY V TERMOPLASTICKÉ MATRICI

Standardně mají termoplastické polymery poměrně velkou deformaci při přetržení ve srovnání se syntetickými či přírodními vlákny. Ovšem přídavkem vláken do polymeru se stává lom křehkým, zejména když jsou použita krátká vlákna. Jako příklad takového chování slouží obr. 2.6.2. Je zřejmé, že modul pružnosti a pevnost kompozitu je vyšší než v případě čistého polymeru. Na druhé straně deformace při přetržení je nižší než u čistého polymeru. Je to způsobeno mikrostrukturou materiálu, která je daná výrobním procesem a složkami materiálu. Např. nízká smáčivost vláken plastem vede k defektům materiálu způsobujícím předčasné porušení. Údaje zobrazené na obr. 2.6.3 pro kompozit PP a kenafových vláken a PP a lněných vláken jasně ukazuje, že s rostoucím obsahem vláken se stává materiál tužším a pevnějším, ale současně významně klesá deformace při přetržení ve srovnání s čistým polymerem, který dosahuje deformace vyšší než 10%.



Obr. 2.6.2 Porovnání chování při zatěžování tahem čistého polymeru a polymeru s přírodními vlákny. (podle 109)





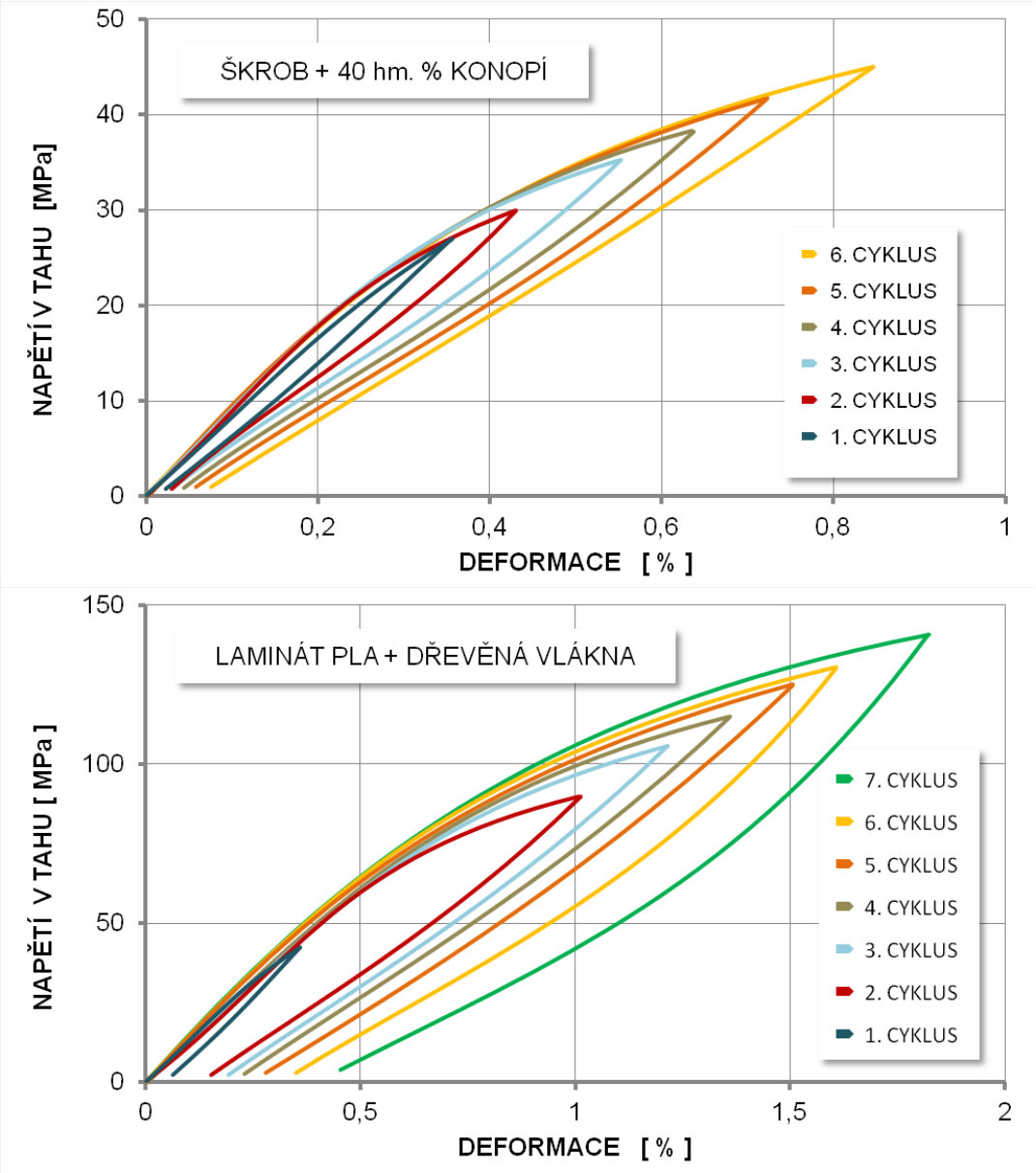
Obr. 2.6.3 Porovnání závislosti napětí na deformaci pro kompozit PP + LEN a PP + KENAF v různých procentních zastoupeních přírodních vláken. (podle 118)

2.6.4 LIMITY PRUŽNOSTI A NELINEÁRNÍ CHOVÁNÍ KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Závislost deformace a napětí čistých polymerů přestává být lineární stejně jako v případě kompozitů s přírodními vlákny již při nízkých hodnotách deformace (viz obr. 2.6.2 a obr. 2.6.3). Lineární chování v obou případech lze pozorovat v deformacích do 1%. Hranice linearity samozřejmě závisí na vlastnostech složek a mikrostruktuře kompozitu.

Obecně se ale za lineární část závislosti napětí na deformaci v případě kompozitů s přírodními vlákny v nelineární termoplastické matrici považuje část do 0,5%

deformace. To nemusí být však zcela dodrženo v případě kompozitů s téměř dokonale orientovanými vlákny ve směru zatěžování.



Obr. 2.6.4 Cyklické zatěžování a odlehčování kompozitu PLA + DŘEVĚNÁ VLÁKNA ve formě laminátu a vstřikovaného kompozitu ŠKROB + KONOPÍ. (podle 118)

Jasné nelineární chování je zobrazeno na obr. 2.6.4. Jedná se o opakované vzájemně se střídající zatěžování a odlehčování pro kompozit PLA + DŘEVĚNÁ VLÁKNA zpracovaný laminováním a pro kompozit ŠKROB + KONOPÍ zpracovaný vstřikováním. Tyto grafy prokazují viditelné nelineární chování (hysterezní smyčku) již v prvním cyklu, kdy deformace dosahuje 0,3 % - 0,4 %.

Přestože je nelinearita u přírodních kompozitů pozorována relativně brzy, nevratná plastická deformace se může objevit i ve významně pozdějším stádiu zatěžování.

2.6.5 VZTAHY MEZI VLASTNOSTMI A MIKROSTRUKTUROU

Termomechanické vlastnosti kompozitních materiálů jsou definovány mechanickými vlastnostmi jednotlivých složek a mikrostrukturou. Morfologie je charakterizována dvěma základními parametry: Délkou a orientací vláken. Vliv těchto parametrů na Youngův modul pružnosti a pevnost může být stanoven superpozicí výrazu. Youngův modul je vyjádřen následovně:

$$E = \mu_{IE}\mu_{oE}E_f V_f + E_m(1 - V_f) \qquad (2.6.1)$$

kde E_m resp. E_f je Youngův modul pružnosti termoplastické matrice resp. vláken; V_f je objemová frakce vláken; μ_{IE} je délková efektivita; a μ_{oE} je orientační efektivita. Jak délková tak orientační efektivita mohou být vypočítány pouze za předpokladu, jsou-li známy délkové a orientační distribuce kompozitu. Pevnost v tahu je dána následovně:

$$\sigma_{uc} = \mu_{ls}\mu_{os}\sigma_{uf}V_f + (1 - V_f)\sigma_m \qquad (2.6.2)$$

kde σ_m a σ_{uf} je pevnost termoplastické matrice resp. vláken; μ_{ls} je délková efektivita a μ_{os} je orientační efektivita pro výpočet pevnosti. V tomto případě je délková efektivita spojena s kritickou délkou vlákna, která je definována povrchovou pevností, pevností vlákna a geometrií vlákna:

$$\mu_{ls} = 1 - l_c/2l \;\; pro\; l \geq l_c$$

$$\mu_{ls} = l_c/2l \;\; pro\; l < l_c \qquad (2.6.3)$$

Kritická délka vlákna l_c je definována kombinací parametrů:

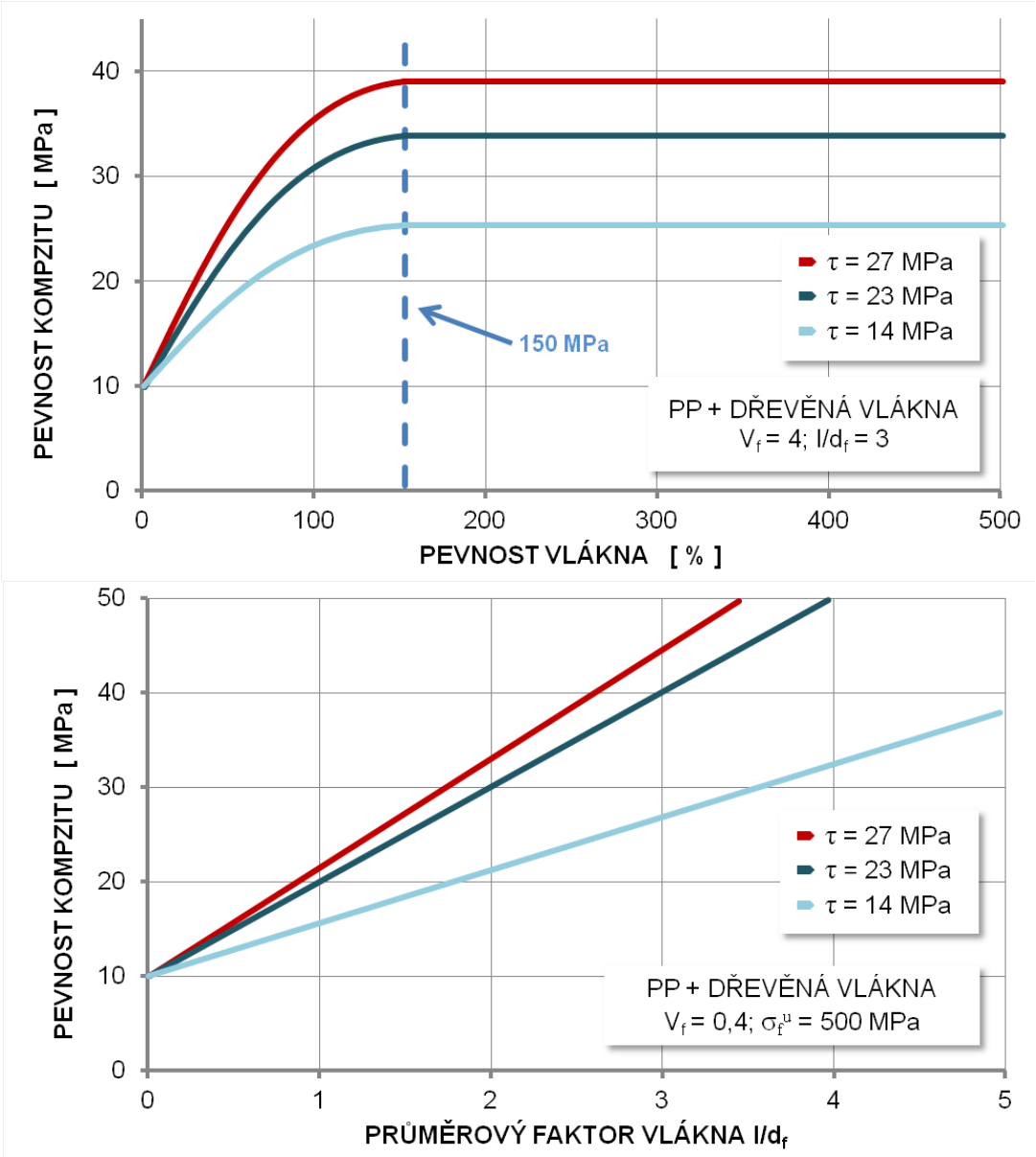
- pevnost vlákna $\boldsymbol{\sigma_{uf}}$
- rádius vlákna $\mathbf{r_f}$
- pevnost rozhraní matrice – vlákno $\boldsymbol{\tau}$:

$$l_c = \frac{\sigma_{uf} r_f}{\tau} \qquad (2.6.4)$$

To znamená, že pro efektivní využití vláken by jednak měla mít vlákna větší než kritickou délku nebo by měla být zvýšena povrchová pevnost na takovou úroveň, aby se významně mohla snížit kritická délka vlákna. Jako příklad závislosti pevnosti kompozitu na pevnosti vlákna a pevnosti kompozitu a průměrovém faktoru vlákna při různých hodnotách povrchové pevnost slouží obr. 2.6.5 (119)

Výpočty prezentované na obr. 2.6.5 jsou provedeny pro velmi krátká vlákna (dřevěný prášek). Je zřejmé, že pevnost vláken se stává relativně nevýznamnou pro tento materiál, protože maximální využitelná pevnost systému je 150 MPa, zatímco

pevnost vláken přesahuje 500 MPa. Pevnost kompozitu lineárně roste s rostoucím průměrovým faktorem vlákna (pro $l < l_c$) a povrchovou pevností. Z toho vyplývá, že délka vlákna (příp. průměrový faktor vlákna) a povrchová pevnost jsou nejdůležitějšími parametry, pokud se jedná o mechanické vlastnosti kompozitů s náhodně uspořádanými krátkými vlákny. Dalším dosud nezmíněným důležitým parametrem je orientace vláken. Ovšem v případě termoplastických kompozitů se prakticky vždy jedná o 2D či 3D náhodné uspořádání krátkých vláken. (120)



Obr. 2.6.5 Závislost pevnosti kompozitu na pevnosti vlákna a průměrovém faktoru vlákna. (118)

2.6.6 MORFOLOGICKÉ CHARAKTERISTIKY A VLIV PROCESU NA MORFOLOGII

Kompozity založené na termoplastické matrici jsou obvykle vyráběny extruzí následovanou vstřikováním či lisováním. Vlákna jsou rozemleta během procesu a výsledný kompozit tedy obsahuje krátká vlákna (maximálně několik mm). Vlákenná orientace v kompozitu je třírozměrná, ale ne nutně izotropní (to závisí na podmínkách daných procesem vstřikování, tvarem, formou atd.).

Existuje mnoho typů zařízení na kompaundaci vláken a termoplastické matrice. Typově se většinou jedná o extrudéry či mísiče. Extrudery jsou vybaveny jedním či dvěma šneky. V případě dvoušnekových strojů mohou být šneky ko-rotační nebo protiběžné. Šnek může mít tvar přizpůsobený pouze pro dopravu např. Archimédův šnek nebo může být kónický, aby vyvinul tlak. Poměr délky a průměru šneku stejně jako volný prostor pro materiál od sebe jednotlivé šneky rozlišuje. Zmíněné charakteristiky výrobního zařízení spolu s procesními parametry ovlivňují mikrostrukturu výsledného kompaundu resp. kompozitu. Je dokázáno, že základními parametry, jejichž optimalizací lze dosáhnout s ohledem na mikrostrukturu lepších vlastností kompozitu, jsou:

- Obvodová rychlost šneku.
- Počet míchacích zón.
- Objemový tok materiálu.
- Délka granulí.

Nízká obvodová rychlost šneku lépe zachovává délku vláken. Aby toto bylo splněno, musí být současně nastavena větší délka granulí. Použitím více míchacích zón dochází k postupnému snižování délky vláken, ovšem homogenita délky vláken je vyšší. (121)

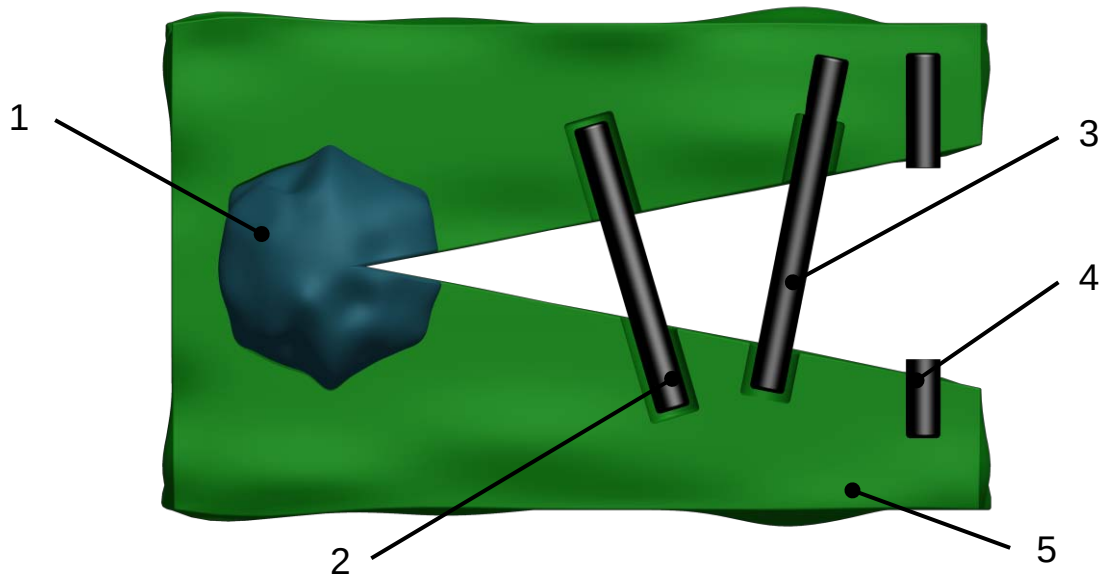
Na proces extruze nejčastěji navazuje proces vstřikování. Tento proces dále zkracuje vlákna v kompozitu. Ovšem mechanické vlastnosti nejsou tímto významně ovlivněny. Je to pravděpodobně způsobeno tím, že proces vstřikování ovlivňuje i další vlastnosti kompozitního materiálu, jako je orientace vláken, krystalinitu termoplastické matrice a mechanické vlastnosti vláken (degradace vláken). Jediným jasným faktorem, který negativně ovlivňuje vlastnosti kompozitu s přírodními vlákny je teplota v tavící komoře vstřikovacího stroje, s jejímž nárůstem dochází ke zhoršení pevnosti kompozitu v důsledku intenzivní degradace přírodních vláken. (121)

Mechanické vlastnosti nejsou definovány pouze délkou vlákna a orientací, ale jsou nejvíce ovlivněny zpracovatelskou metodou. Dutiny, zbytková napětí, degradace termoplastické matrice a stupeň krystalizace jsou faktory rovněž ovlivňující výsledné vlastnosti kompozitu. (122)

Vedle výrobního vybavení, ovlivňují reologické vlastnosti termoplastické matrice lomové chování vláken, kdy více viskózní polymer vede k vyššímu tření. Z tohoto důvodu je vhodnější použití více tekutých plastů, tak aby byla v maximální možné míře zachována délka vláken.

2.6.7 MECHANISMUS LOMU V TAHU

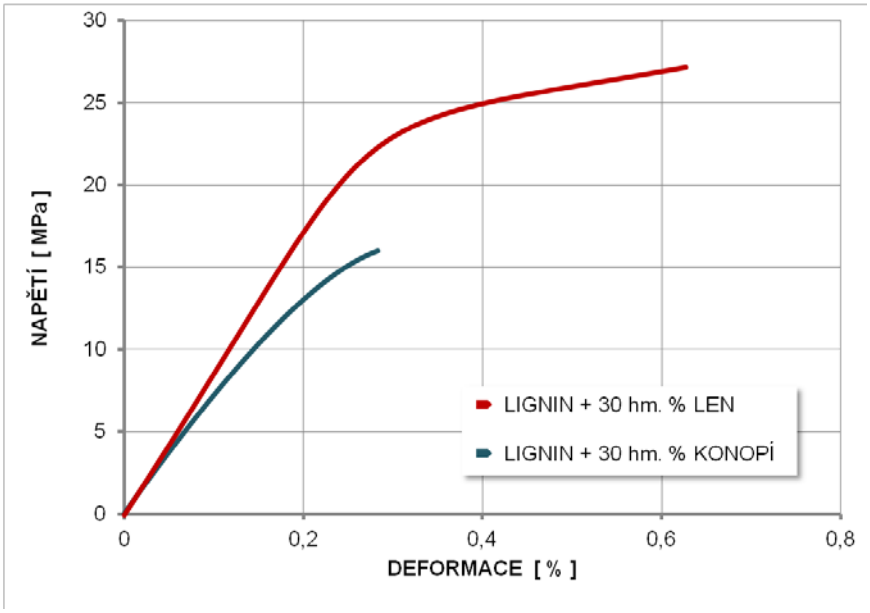
Obecně lze identifikovat čtyři lomové charakteristiky během zatěžování krátkovlákenných kompozitů tahem: defekt matrice, odpojení vlákna, vytažení vlákna, přetržení vlákna (viz obr. 2.6.6). U krátkovlákenných kompozitů jsou obvykle vlákna orientována náhodně a proto se při lomu vyskytuje vždy kombinace čtyř uvedených lomových charakteristik. Pro tuhost kompozitního materiálu je vhodnější, když vznik lomu doprovází všechny čtyři uvedené případy. Např. když je prasklina iniciována nějakým defektem a začíná se šířit, bude jí bráněno vlákny orientovanými kolmo na trhlinu.



Obr. 2.6.6 Vznik porušení v přírodním kompozitu.
1 – defekt, 2 – od matrice odpojené vlákno, 3 – částečně odpojené a vytažené vlákno, 4 – přetržené vlákno, 5 – matrice. (podle 109)

V tomto případě je rozhraní velmi pevné, k pokračování trhliny dojde až při přerušení vlákna. Na druhé straně energie, která může být disipována dodatečně

oddělením vlákna a jeho následným vytažením způsobí, že je lépe distribuována a finální porušení je zpožděno. Ovšem v případě, že jsou vlákna příliš krátká, disipovaná energie nemůže významně ovlivnit růst trhliny a konečný lom. Příklad tohoto chování je demonstrován závislostí napětí a deformace pro křehký a houževnatý kompozit s 30 hm. % dlouhých vláken lnu a krátkých vláken konopí v ligninové matrici zobrazenou na obr. 2.6.7.



Obr. 2.6.7 Porovnání chování při zkoušce tahem křehkého a pružného kompozitu. (podle 109)

2.6.8 OHYBOVÉ VLASTNOSTI

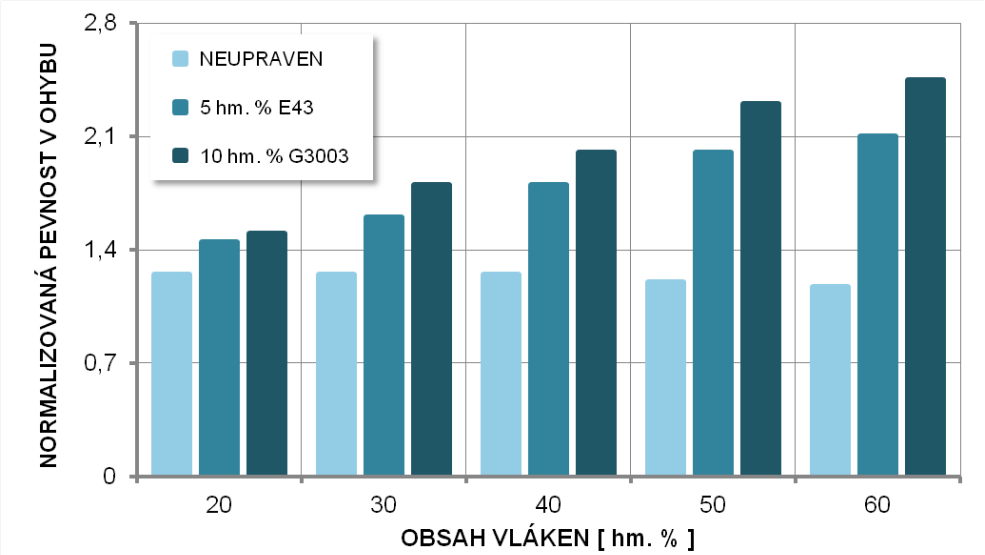
Ohybové a tahové vlastnosti různých kombinací termoplastické matrice (nejčastěji PP, který je zřejmě nejpoužívanější matricí v souvislosti s přírodními vlákny) a přírodních vláken je stručně shrnut v tab. 2.6.3. Tahové a ohybové pevnosti a moduly kompozitu PP + LEN s různým obsahem vláken (a různým typem a množstvím kompatibilizačních aditiv) jsou dále uvedeny na obr. 2.6.8 a obr. 2.6.9.

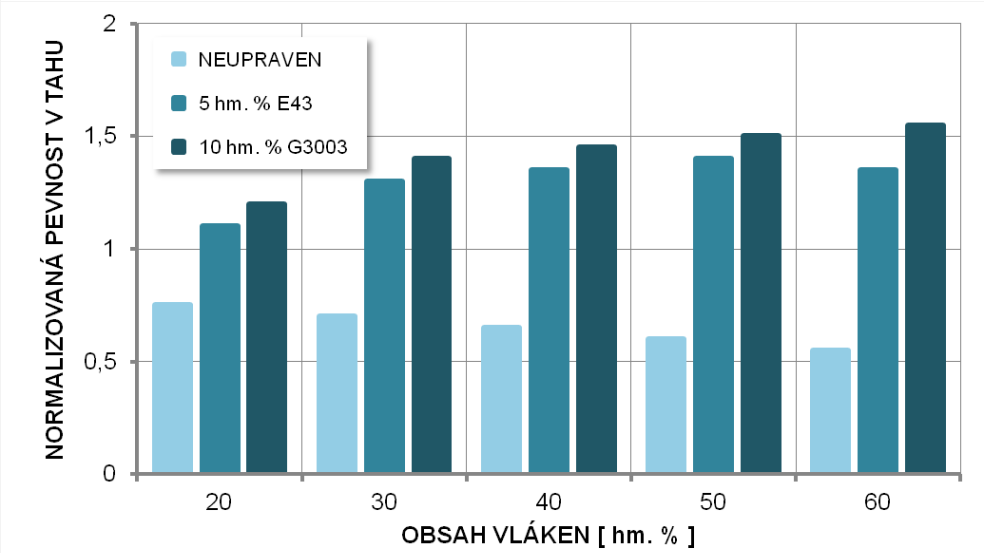
Data jsou normalizována vzhledem k hodnotám pro čistý PP: Pevnost v tahu 32,4 MPa, pevnost v ohybu 36,9 MPa, tahový modul 0,9 GPa a ohybový modul 1,29 GPa. Tyto hodnoty ukazují, že ohybové vlastnosti kompozitů s přírodními vlákny sledují prakticky přesně trend, který mají tahové vlastnosti. To ukazuje na fakt, že mikromechanismy, které probíhají v materiálu při ohybu, jsou podobné těm, které probíhají v tahu. Jiný příklad tohoto chování kompozitu s přírodními vlákny je uveden na obr. 2.6.10 a obr. 2.6.11 pro kompozit PP + 30 hm. % LEN a PP + 30 hm. % JUTA.

Tab. 2.6.3 Ohybové a tahové vlastnosti různých typů termoplastických kompozitů s přírodními vlákny. (109)

	TYP KOMPOZITU	PP + sklo	PP + len	PP + sisal	PP + juta	PP + dřevo	HDPE + RH	MBY + sisal	PP + konopí	PP + kenaf
VLASTNOST	obsah vláken [%]	30,0	30,0	30,0	30,0	30,0	65,0	15,0	30,0	30,0
	pevnost v ohybu [MPa]	88,1	44,3	49,0	52,4	60,0	33,5	N/A	58,9	N/A
	ohybový modul [GPa]	4,7	4,2	N/A	N/A	N/A	2,9	2,8	3,8	5,0
	pevnost v tahu [MPa]	57,4	26,0	N/A	34,1	35,0	13,5	16,8	32,9	N/A
	tahový modul [GPa]	3,2	1,7	N/A	N/A	N/A	2,4	2,2	2,6	N/A

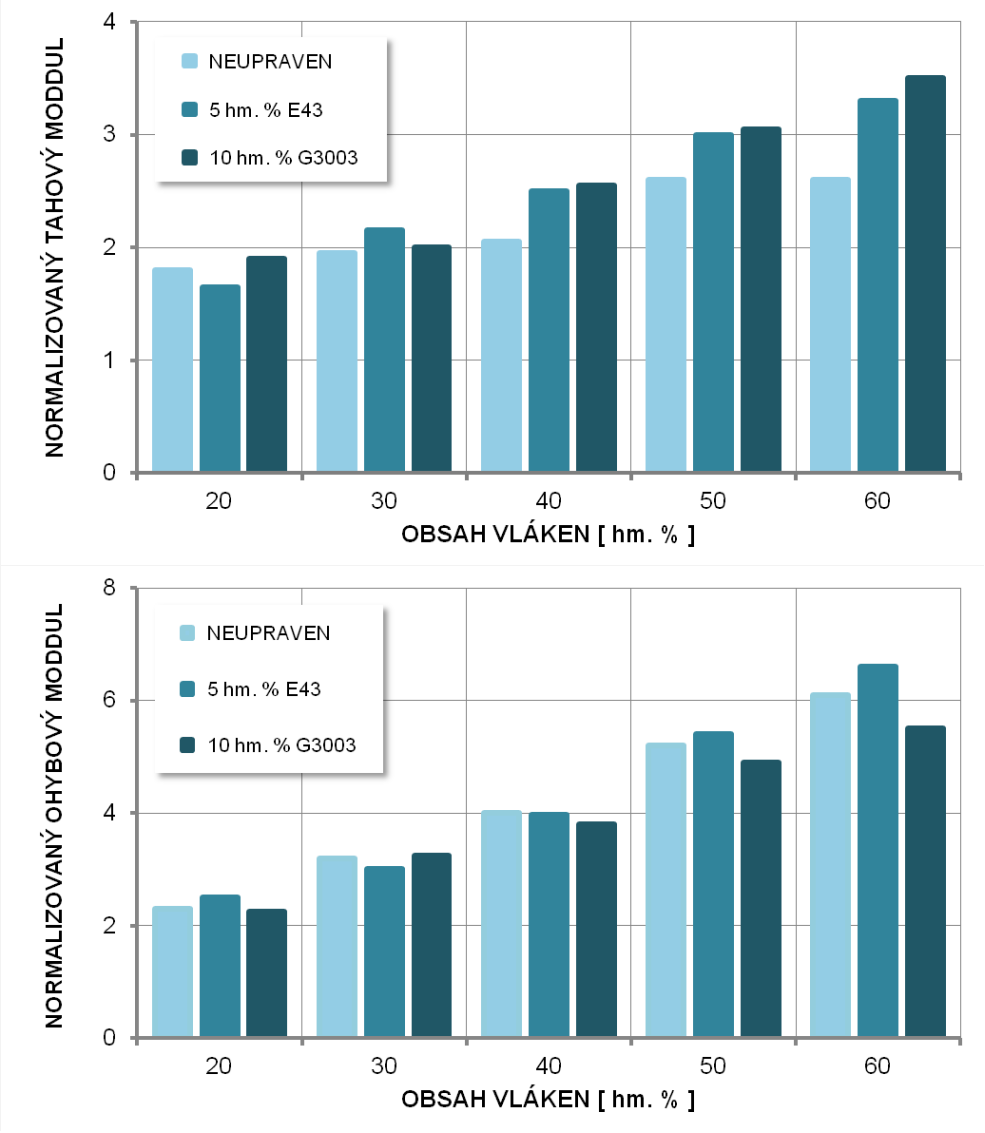
RH - rýžové plevy; MBY - komerčně dostupný biopolymer





Obr. 2.6.8 Ohybová a tahová pevnost kompozitu PP + LEN pro různé obsahy přírodních vláken. Hodnoty jsou normalizovány vzhledem k vlastnostem čistého PP. (podle 109)

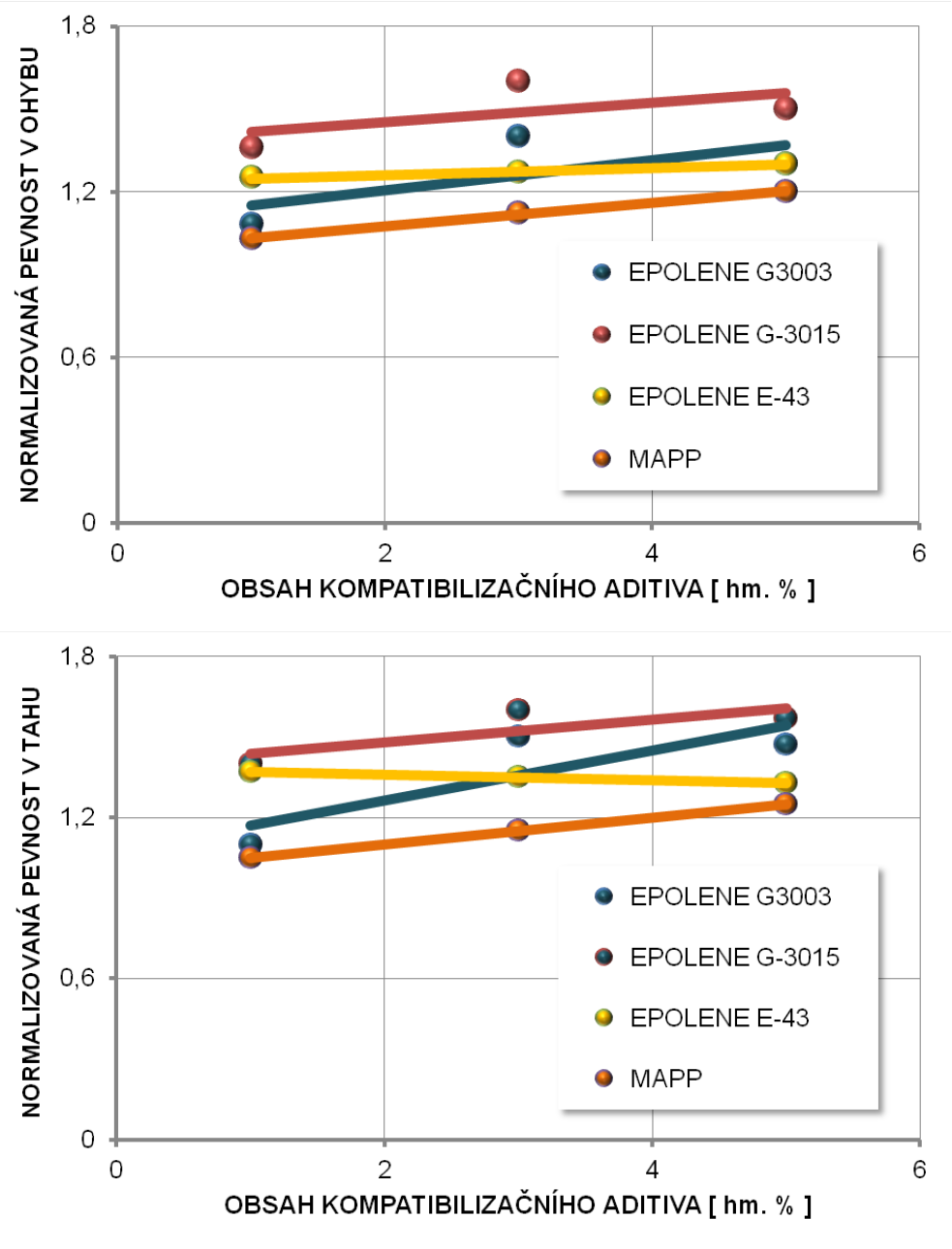
Hodnoty ukazují, jak je pevnost v tahu a v ohybu ovlivněna přídavkem kompatibilizačního činidla, které zlepšuje adhezi mezi vlákny a matricí. Hodnoty jsou normalizovány vzhledem k hodnotám kompozitu bez kompatibilizačních aditiv.



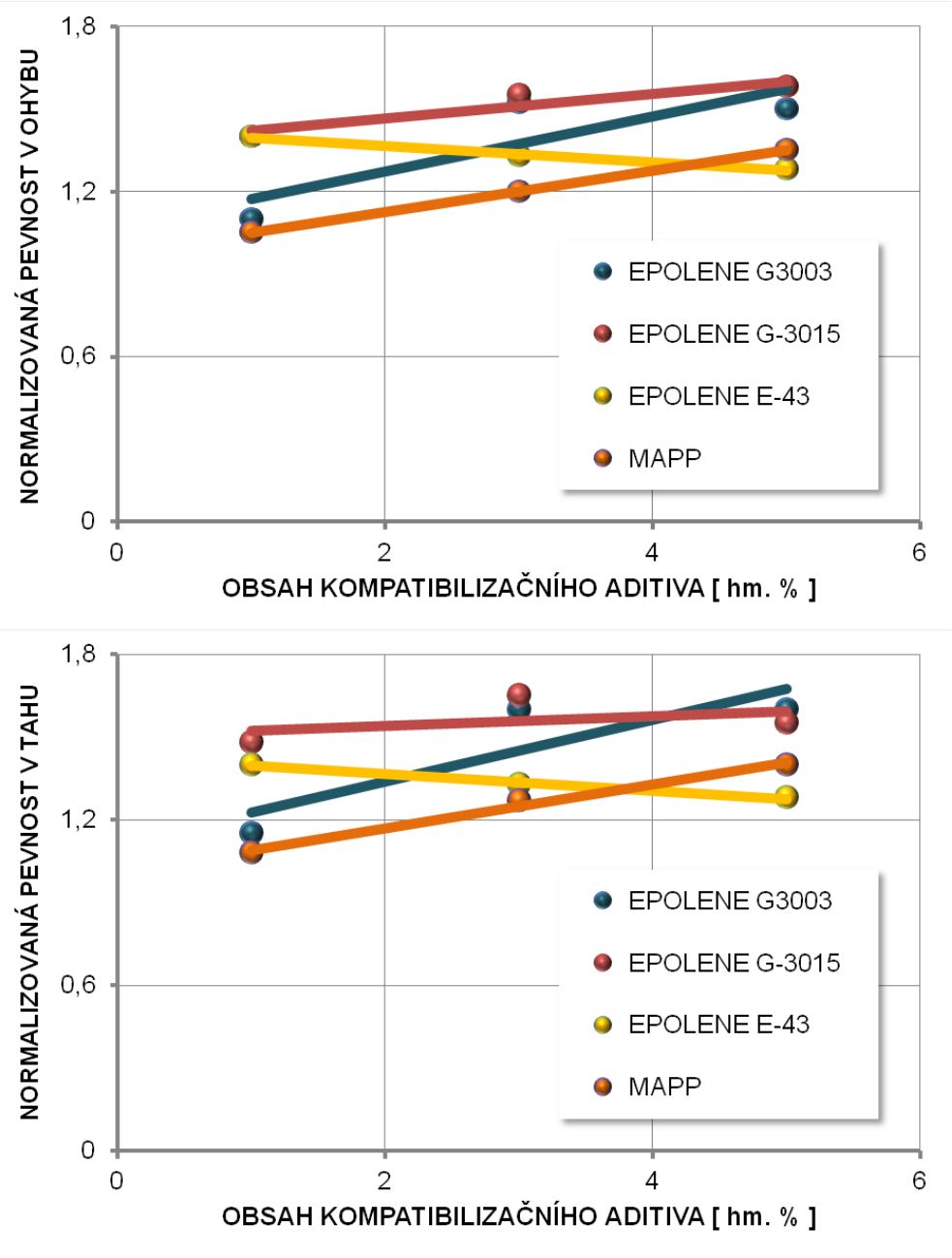
Obr. 2.6.9 Tahový a ohybový modul kompozitu PP + LEN pro různé obsahy přírodních vláken. Hodnoty jsou normalizovány vzhledem k vlastnostem čistého PP. (podle 109)

Analýza výsledků uvedených v tab. 2.6.3 a na obr. 2.6.8 a obr. 2.6.9 vede k závěru, že ohybové vlastnosti kompozitů s přírodními vlákny jsou vyšší než tahové vlastnosti. To může být způsobeno tím, že ohybové již vlastnosti čistého polymeru jsou vyšší než tahové. Ovšem tyto rozdíly jsou mnohem menší než rozdíly pozorované u kompozitů s přírodními vlákny. Pravděpodobně je toto způsobeno distribucí napětí ve vzorku při tahové a ohybové zkoušce. Při jednoosém tahu, je

distribuce napětí prakticky homogenní (je přítomen pouze tah), zatímco v případě ohybu jsou přítomna jak tahová tak tlaková napětí.



Obr. 2.6.10 Pevnost v ohybu a v tahu kompozitu PP + 30 hm. % LEN v závislosti na různém obsahu kompatibilizačního aditiva. Hodnoty jsou normalizovány vzhledem k vlastnostem čistého PP. (podle 123)



Obr. 2.6.11 Pevnost v ohybu a v tahu kompozitu PP + 30 hm. % JUTA v závislosti na různém obsahu kompatibilizačního aditiva. Hodnoty jsou normalizovány vzhledem k vlastnostem čistého PP. (podle 123)

2.6.9 VLIV ADHEZE MEZI MATRICÍ A VLÁKNY NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI KOMPOZITU

Jak bylo již ukázáno výše (viz obr. 2.6.5, obr. 2.6.8, obr. 2.6.9, obr. 2.6.10 a obr. 2.6.11), má adheze mezi vlákny a matricí vliv na vlastnosti kompozitů s přírodními vlákny. Zejména pak na pevnost, která je významně lepší v případě vyšší adheze mezi vlákny a matricí. Adheze rovněž může ovlivňovat vlastnosti i nepřímo; například přidáním adhezního aditiva může dojít k lepší disperzi vláken. (123)

2.6.9.1 MODIFIKACE VLÁKNA A MATRICE ZVYŠUJÍCÍ POVRCHOVOU PEVNOST

Pokud je použit houževnatý polymer jako matrice (a mnoho polymerů tuto vlastnost poskytuje), je možné říci, že smyková pevnost polymeru je horním limitem povrchové pevnosti. Proto když je přidáno pevné (v porovnání s matricí) a elastické vlákno, změna adheze vlákno-matrice způsobí celkovou změnu vlastností kompozitu. Existuje několik metod, jak zlepšit adhezi mezi vláknem a matricí. Tyto metody mohou být rozděleny do dvou hlavních skupin: (124)

- Fyzikální metody (protahování, válcování, úprava teplem, korónou nebo studenou plazmou).
- Chemické metody (alkalická a silanová úprava, impregnace vláken, graftovací kopolymerizace, úprava pomocí směsí obsahujících methanolové skupiny, úprava pomocí isokyanátu apod.).

Účinnost modifikace povrchu vlákna, stejně jako výběr polymerních aditiv je ovlivněn chemickým složením polymeru a typem vlákna. Zlepšení adhezních vlastností lze v zásadě realizovat dvěma metodami:

- Úprava vláken jako další krok při zpracování vláken.
- Přídavek kompatibilizačního aditiva do matrice.

Druhá z uvedených metod je levnější a lépe implementovatelná. Kompatibilizační aditivum může být přidáno do materiálu během zpracování (např. během extruze). Tento postup nevyžaduje další procesní kroky navíc narozdíl od úpravy vláken. Navíc mechanická úprava vláken může ovlivnit vlastnosti vláken jako takové z důvodu mechanického zacházení s vlákny příp. z důvodu chemické či tepelné degradace. V mnoha případech se přidávaní kompatibilizačního aditiva ukazuje jako velmi efektivní.

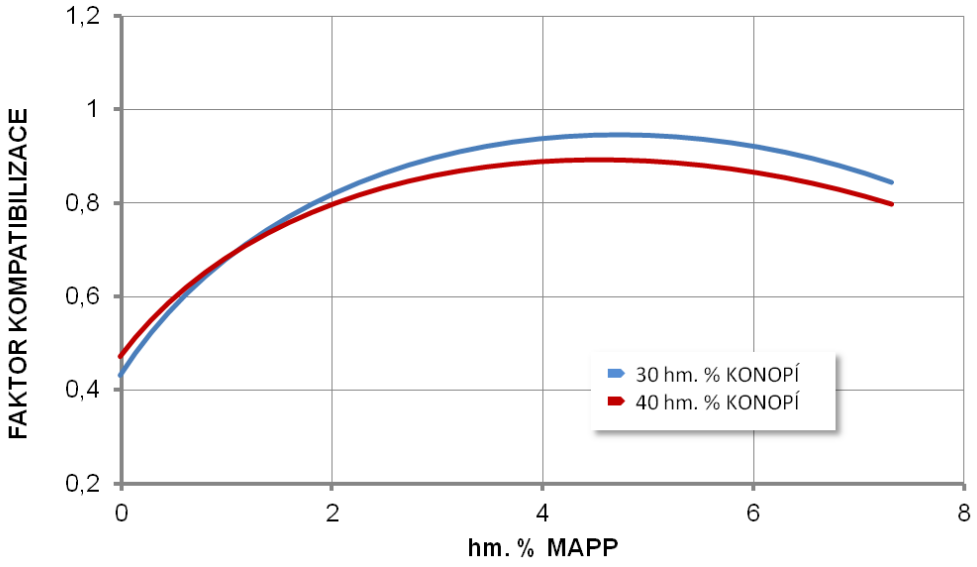
Velké množství hydroxylových skupin v celulóze způsobuje hydrofilní chování přírodních vláken. Pokud jsou přírodní vlákna použita k vyztužení hydrofobních polymerních matric, výsledkem je velice špatné rozhraní a nízká odolnost proti absorpci vlhkosti. Chemická úprava vláken může aktivovat hydroxylové skupiny nebo vytvoří nové funkční skupiny, které mohou efektivně reagovat s polymerem. Obecně řečeno: Kompatibilizační aditiva jsou molekuly s dvěma funkcemi: (125)

- Reagují s hydroxylovými skupinami celulózy.
- Reagují s funkčními skupinami matrice. (126)

Velmi rozšířeným kompatibilizačním aditivem, které pracuje jak s polypropylenovou matricí, tak s přírodními vlákny je MAPP-g-PP (maleic anhydride grafted PP). Ovšem ne všechny techniky modifikace adheze jsou stejně efektivní, protože mohou být nekompatibilní s konkrétním kompozitním systémem a tím mohou ve skutečnosti degradovat vlastnosti kompozitního materiálu. Jako příklad variability vlastností podle různého typu úpravy vláken slouží tab. 2.6.4. Jsou zde uvedeny vybrané vlastnosti kompozitu LDPE + 30 hm. % SISAL (délka vláken 5,8 mm) s podélně orientovanými vlákny.

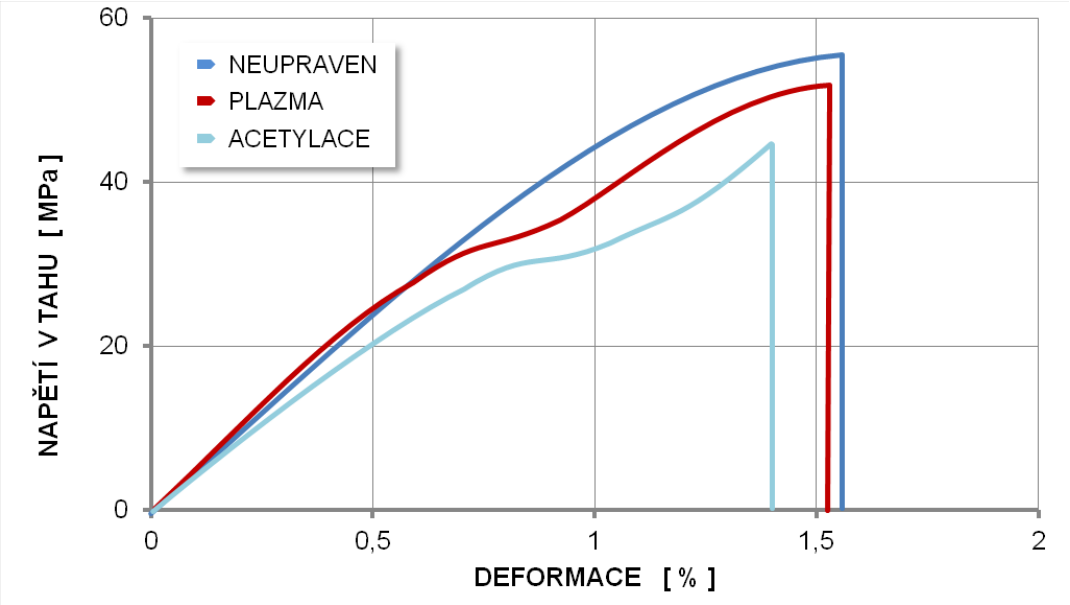
Tab. 2.6.4 Vlastnosti kompozitu LDPE + 30 hm. % SISAL. (127)

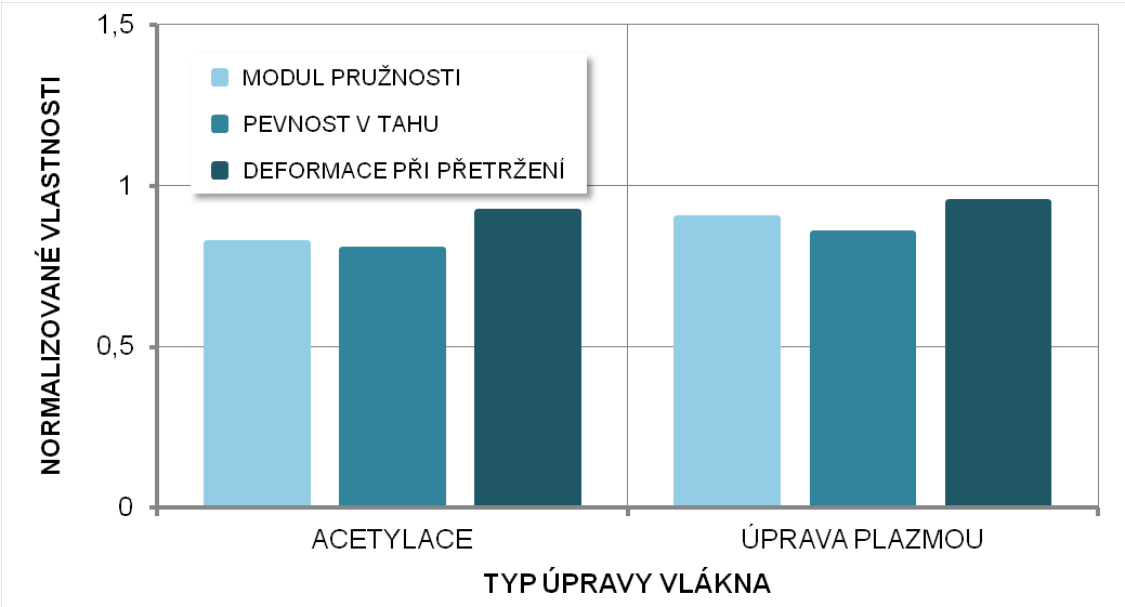
MECH. VLASTNOST		pevnost v tahu [MPa]	tahový modul [GPa]	deformace při přetržení [%]
TYP ÚRAVY VLÁKEN	neupraveno	31,1	3,09	2
	alkalicky upraveno	34,3	3,33	1
	upraveno isokyanátem	41,5	4,07	4
	upraveno $KMnO_4$	38,8	3,82	3



Obr. 2.6.12 Vliv obsahu vláken na faktor kompatibilizace.

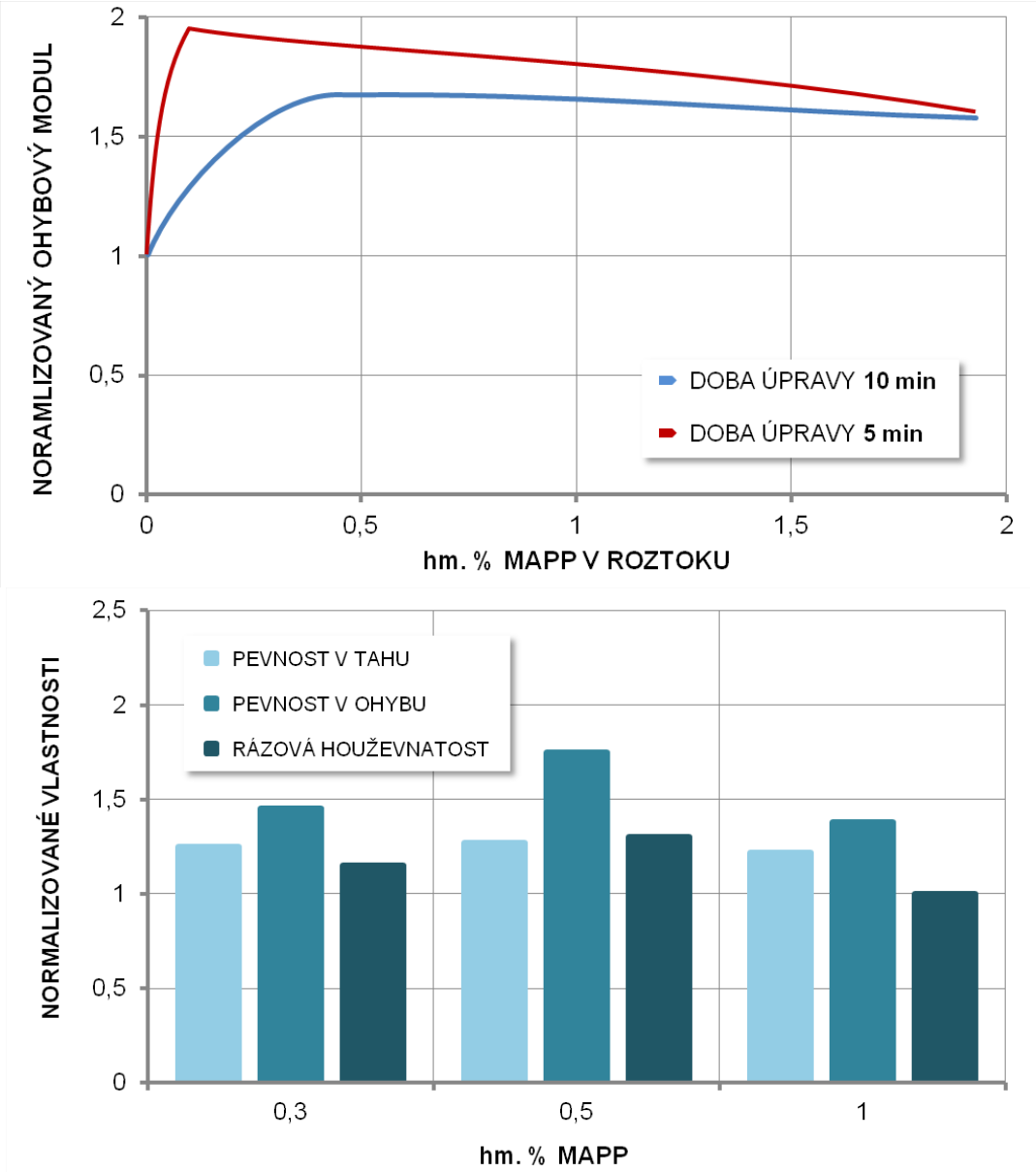
Hodnoty uvedené v tab. 2.6.4 ukazují, že alkalická úprava vláken je výrazně méně efektivní než ostatní uvedené procedury. Jiný příklad neefektivní úpravy vláken je uveden na obr. 2.6.13, kde jsou uvedeny závislosti napětí a deformace a průměrné hodnoty vybraných mechanických vlastností pro kompozit PLA + 30 hm. % LEN (hodnoty jsou normalizovány vzhledem k hodnotám neupraveného materiálu).





Obr. 2.6.13 Vliv typů úpravy vláken na mechanické vlastnosti pro kompozit PLA + 30 hm. % LEN. (podle 118)

Ani acetylace ani úprava plazmou v tomto případě nepřináší zlepšení mechanických vlastností uvedeného materiálu. Zjevně nejsou použité metody úpravy vláken vhodné pro tento kompozitní systém nebo procedura a podmínky úpravy není optimální. Podmínky aplikace (čas, teplota) a množství kompatibilizačního aditiva jsou rovněž rozhodující pro optimalizaci vlastností kompozitu. Příklad vlivu obsahu koncentrace kompatibilizačního aditiva a doby úpravy je uveden na obr. 2.6.14. Současně jsou zde zachyceny změny ohybového modulu kompozitu PP + 30 hm. % JUTA s koncentrací MAPP a dobou úpravy.



Obr. 2.6.14 Mechanické vlastnosti kompozitu PLA + 30 hm. % JUTA v závislosti na době úpravy kompatibilizačním aditivem a normalizované mechanické vlastnosti vzhledem k neupravenému materiálu. (podle 118)

Obr. 2.6.14 (dole) zobrazuje změny tahové a ohybové pevnosti a rázové houževnatosti PP + 30 hm. % JUTA s délkou vláken 6 mm. Výsledky jsou normalizovány vzhledem k neupravenému materiálu. Tyto grafy předpokládají optimální podmínky a množství kompatibilizačního aditiva, při nichž jsou mechanické vlastnosti nejlepší. Jiným zajímavým příkladem podporujícím tento závěr je obr. 2.6.12, kde je zaveden tzv. **faktor kompatibilizace** kalkulovaný na základě pevnosti kompozitu PP + KONOPÍ a jeho složek v závislosti na množství kompatibilizačního aditiva (MAPP). Uvedená data prokazují fakt, že maximálních mechanických

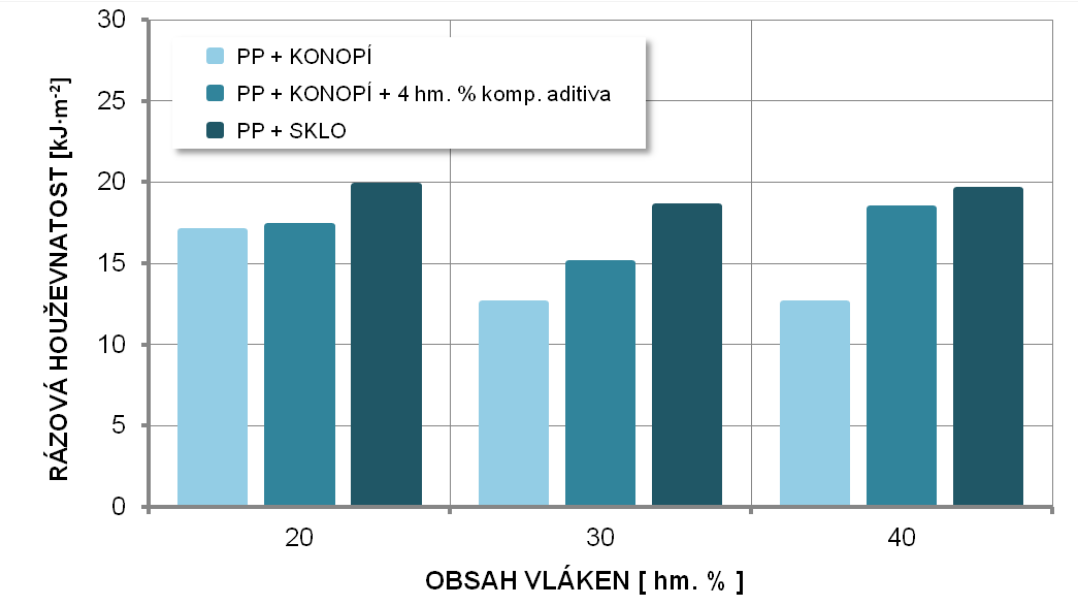
vlastností je dosaženo při přibližně stejném obsahu kompatibilizačního aditiva MAPP. (128)

2.6.10 RÁZOVÁ HOUŽEVNATOST

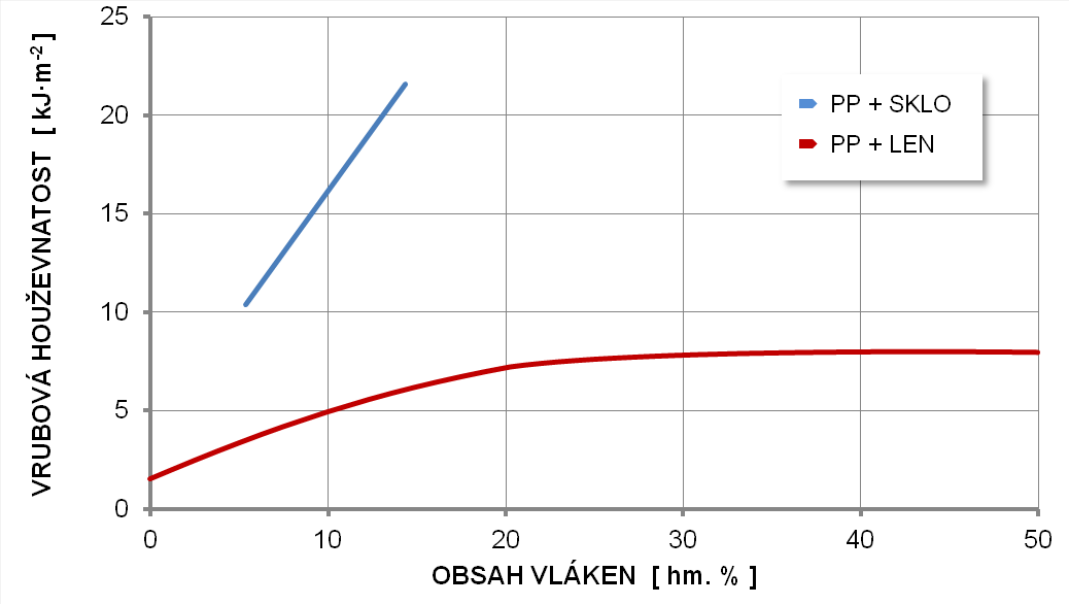
V předchozích kapitolách (viz tab. 2.6.1 a tab. 2.6.3) již bylo uvedeno, že kompozity s přírodními vlákny mají vlastnosti, které jsou relativně konkurenceschopné vlastnostem termoplastických kompozitů se skleněnými vlákny, zejména pokud jsou porovnávány specifické vlastnosti. Ovšem jedna vlastnost krátkovlákenných termoplastických kompozitů s přírodními vlákny, která je důležitá pro nejrůznější aplikace – rázová houževnatost – je hlavní nevýhodou kompozitů s přírodními vlákny v porovnání s termoplastickými kompozity se skleněnými vlákny. Vývoj posledních let však naznačuje určitá zlepšení v důsledku optimalizovaných technik zpracování vláken a technik samotné výroby kompozitů s přírodními vlákny v kombinaci s použitím prostředků na zlepšení adheze mezi vlákny a matricí. Rázová houževnatost kompozitu PP + SKLO a kompozitu PP + KONOPÍ bez a včetně kompatibilizačního aditiva je uvedena na obr. 2.6.15. (128)

Tyto výsledky ukazují, že při použití kompatibilizačního aditiva je rázová houževnatost kompozitu PP + KONOPÍ podobná hodnotám rázové houževnatosti kompozitu PP + sklo se stejným váhovým obsahem vláken. Ovšem je nutné poznamenat, že vzhledem k výrazně vyšší hustotě skleněných vláken v porovnání s vlákny přírodními, je objem skleněných vláken v těchto kompozitech výrazně nižší než v kompozitech s přírodními vlákny. Výsledky zobrazené na obr. 2.6.16 představují vrubovou houževnatost pro kompozit PP + LEN a pro vybraný komerční kompozit PP + SKLO.

Je jasné, že v tomto ohledu jsou vlastnosti sklem plněných kompozit výrazně lepší než v případě kompozitů s přírodními vlákny. Je nutné poznamenat, že vrubová houževnatost roste pouze do obsahu vláken přibližně 25 %. To je nejčastěji vysvětlováno faktem, že v případě termoplastických kompozitů s náhodně orientovanými přírodními vlákny je disipace energie způsobená vytahováním vláken při rázu značně limitována vzhledem k pevnosti vlákna.(130) Je rovněž uváděno, že adheze v kompozitu PP + LEN a PP + sklo je srovnatelná. (130) Ovšem vzhledem k nižší pevnosti přírodních vláken je pozorován křehký lom kompozitu s přírodními vlákny s přetržením vláken při výrazně menších deformacích než u skleněných vláken.



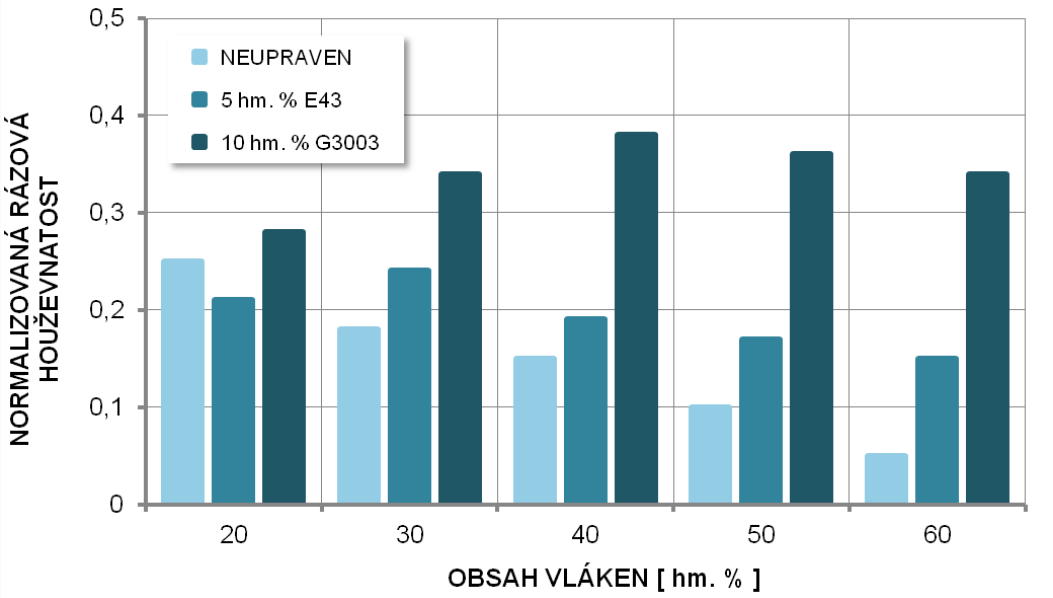
Obr. 2.6.15 Rázová houževnatost kompozitu PP + KONOPÍ včetně a bez kompatibilizačního aditiva v porovnání s kompozitem PP + SKLO. (podle 128)



Obr. 2.6.16 Vrubová houževnatost kompozitu PP + LEN v porovnání s komerčním kompozitem PP + SKLO. (podle 130)

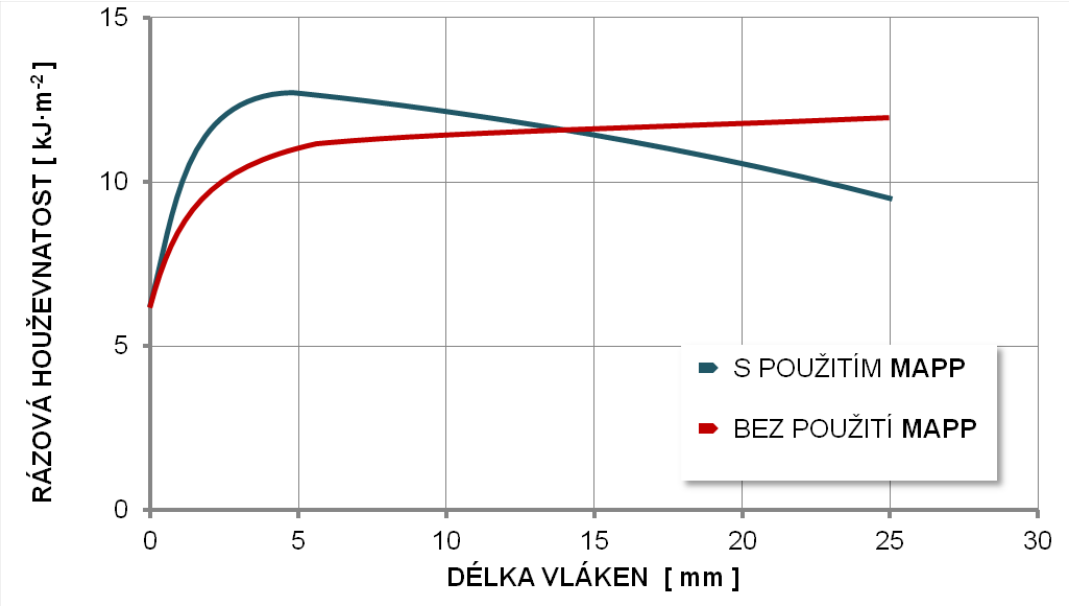
I rázovou houževnatost lze opět zlepšit použitím kompatibilizačního aditiva. Obr. 2.6.17 ukazuje normalizované hodnoty (vzhledem k čistému PP) rázové houževnatosti kompozitu PP + LEN v závislosti na různých typech a množstvích kompatibilizačního aditiva. Tyto výsledky ukazují, že rázová houževnatost kompozitů s přírodními vlákny se pohybuje pouze na úrovni 40 % v porovnání s čistým PP.

(131) Pokles rázové houževnatosti termoplastů přidáním přírodních vláken je obvykle pozorován u krátkovlákenných kompozitů s přírodními vlákny.



Obr. 2.6.17 Normalizovaná rázová houževnatost kompozitu PP + LEN v závislosti na obsahu vláken. (podle 131)

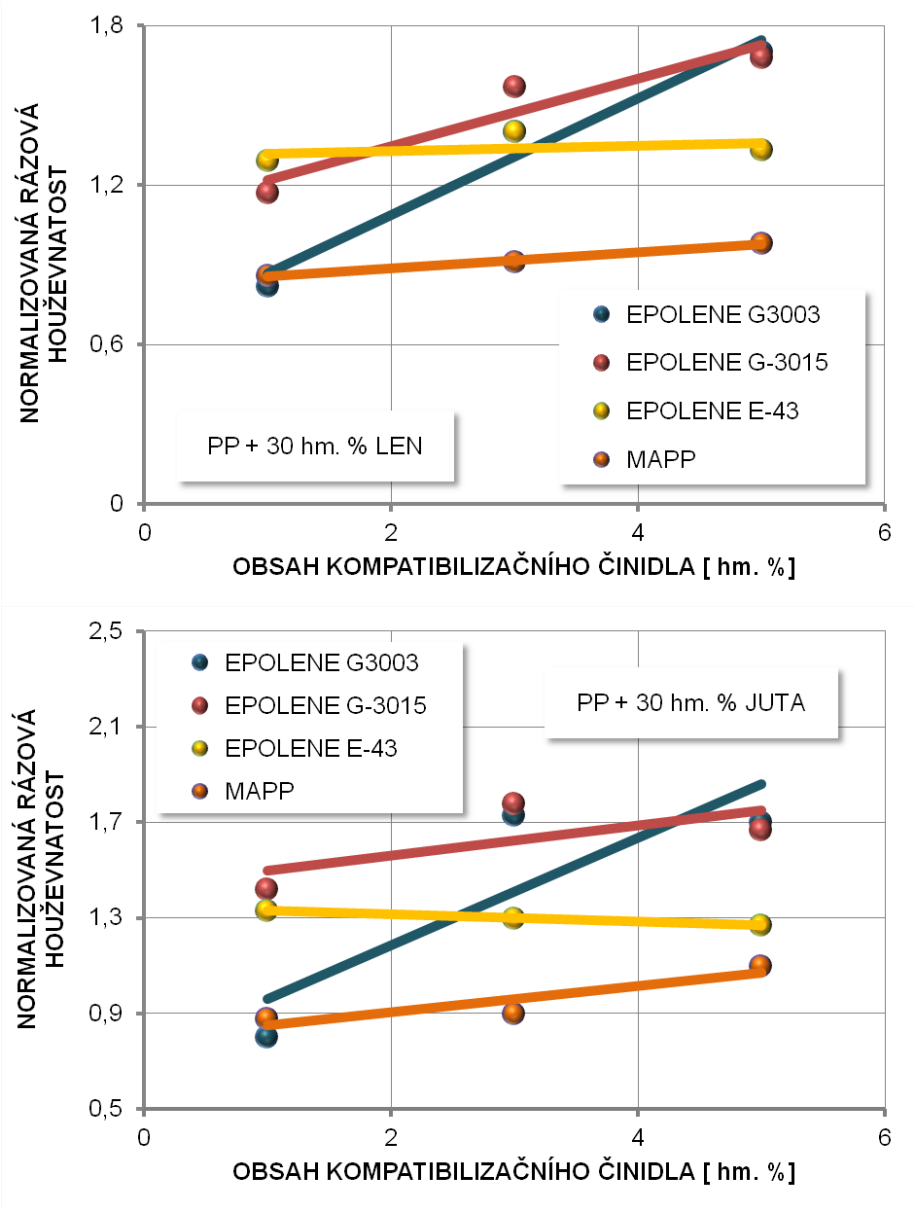
Ve skutečnosti jsou trendy pozorované u rázové houževnatosti podobné jako u pevnosti v tahu a v ohybu (viz obr. 2.6.9). Důvodem jsou podobné lomové mechanismy vyskytující se při těchto typech namáhání (smyk matrice, porušení vlákna, odpojení vlákna a jeho vytažení).



Obr. 2.6.18 Závislost rázové houževnatosti na délce vlákna pro kompozit PP + LEN. (podle 118)

Na obr. 2.6.17 je zřejmý peak rázové houževnatosti při 40 hm. % obsahu vláken, který na obr. 2.6.16 není pozorován. To pravděpodobně indikuje skutečnost, že při vyšším obsahu vláken, nejsou tato dostatečně dispergována a jejich aglomeráty mohou být zárodky pro trhlinu.

Dalším příkladem efektivity použití kompatibilizačního aditiva v rámci zlepšení rázové houževnatosti termoplastických kompozitů s přírodními vlákny je obr. 2.6.19, kde je možné pozorovat podobné trendy jako v případě tahové a ohybové pevnosti (viz obr. 2.6.10).

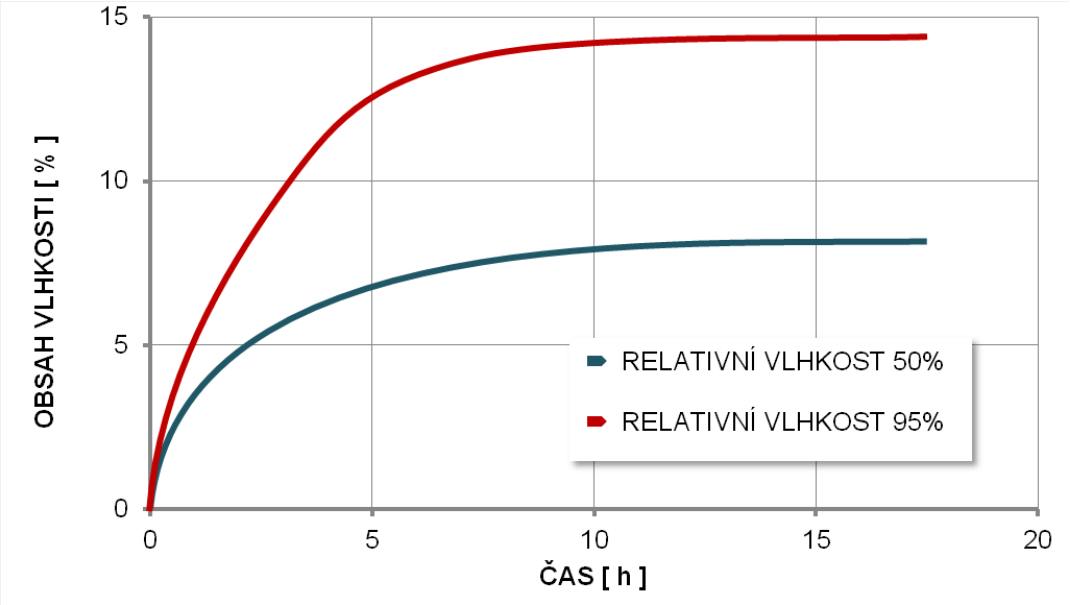


Obr. 2.6.19 Normalizovaná rázová houževnatost kompozitu PP + 30 hm. % LEN a PP + 30 hm. % JUTA v závislosti na typu a obsahu kompatibilizačního aditiva. (podle 118)

Významný vliv na rázovou houževnatost termoplastických kompozitů s přírodními vlákny má rovněž délka vláken. Příkladem může být obr. 2.6.18, kde je zobrazena rázová houževnatost v závislosti na délce vlákna pro kompozit PP + LEN. (130) Je možné pozorovat, že v případě použití kompatibilizačního aditiva MAPP dosáhne rázová houževnatost určitého peaku a poté dochází k poklesu. Narozdíl od případu, kde kompatibilizační aditivum použito není a rázová houževnatost nejprve stoupá strmě a poté zvolna.

2.6.11 VLIV KONDICIONACE A OKOLNÍCH PODMÍNEK NA MECHANICKÉ VLASTNOSTI TERMOPLASTICKÝCH KOMPOZITŮ S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

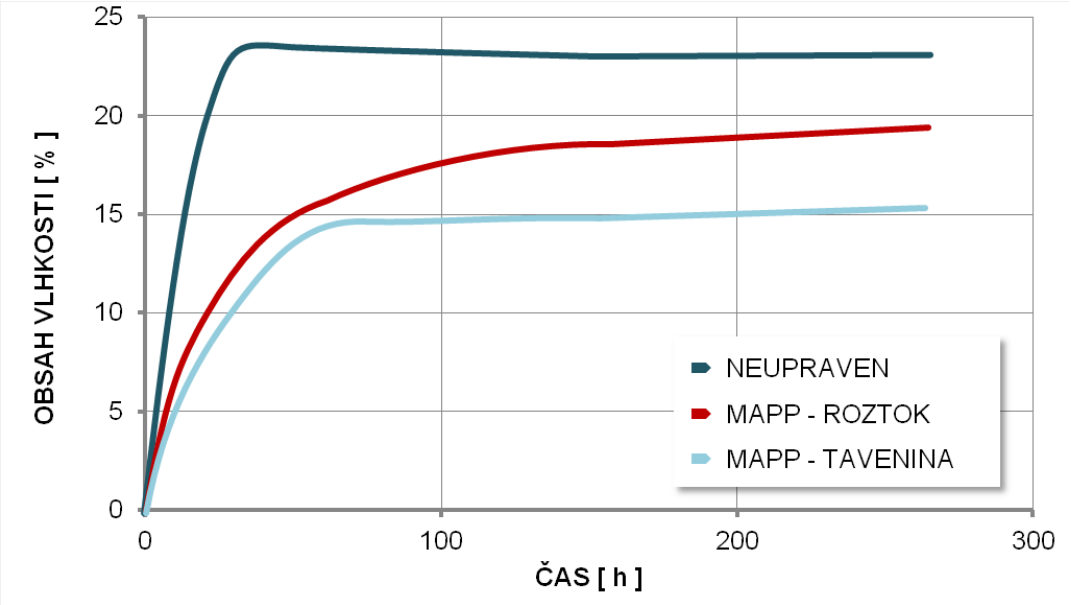
Jednou z nejvýznamnějších nevýhod přírodních vláken je jejich vysoká navlhavost a nízká rozměrová stabilita.



Obr. 2.6.20 Vlhkost ve vláknech v závislosti na čase pro různé hodnoty relativní vlhkosti. (podle 118)

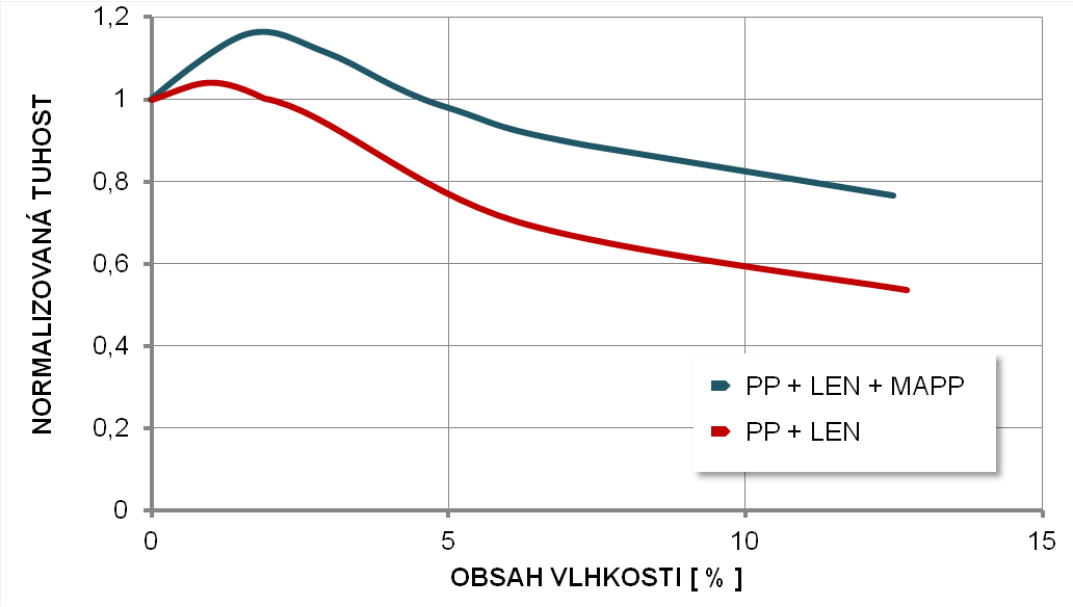
Bobtnání vláken uvnitř kompozitu může vést ke vzniku vnitřních pnutí a tím k vnitřním mikroporuchám, což v důsledku degraduje mechanické vlastnosti. To je bezpochyby hlavním limitujícím faktorem použití termoplastických kompozitů s přírodními vlákny v odolných kompozitních aplikacích.

Největší část absorbované vlhkosti v kompozitech s přírodními vlákny je soustředěna do vláken. Na obr. 2.6.20 je uvedena závislost vlhkosti ve vláknech v závislosti na čase a relativní vlhkosti. Obr. 2.6.21 dále ukazuje podobnou závislost ovšem s použitím kompatibilizačních aditiv.



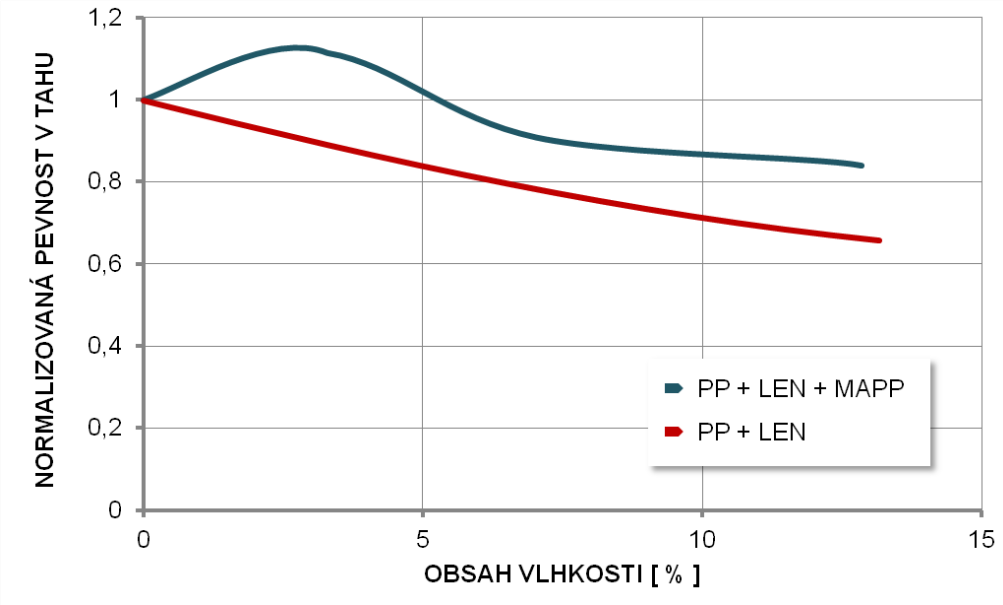
Obr. 2.6.21 Obsah vlhkosti ve vláknech v závislosti na čase pro kompozit PP + JUTA s použitím různých kompatibilizačních aditiv. (podle 132)

Obsah vlhkosti vláken je přímo závislý na okolní relativní vlhkosti. Ovšem úprava vláken může významně absorpci vlhkosti vláken snížit. Na obr. 2.6.22 znázorněna závislost normalizované (vzhledem k čistému PP) tuhosti na obsahu vlhkosti v kompozitu pro kompozit bez a s použitím kompatibilizačního aditiva. Podobně, jako se chovají jednotlivá přírodní vlákna s ohledem na navlhavost, chovají se i kompozity, které tato vlákna obsahují.

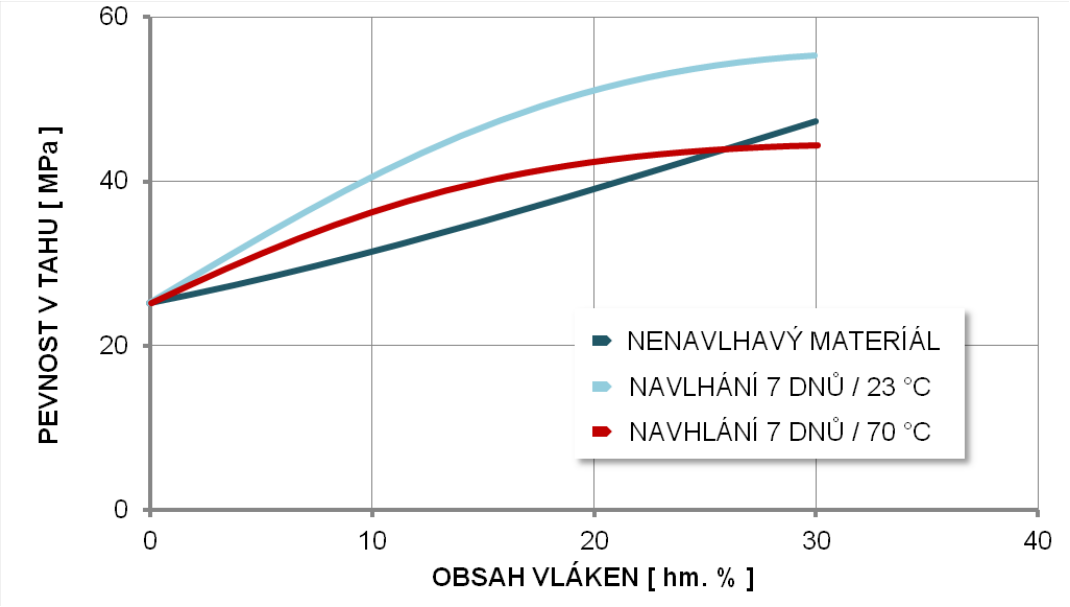


Obr. 2.6.22 Závislost normalizované tuhosti v závislosti na čase pro kompozity bez a s použitím kompatibilizačního aditiva. (podle 118)

Rozdílná je pouze doba, za kterou dojde ke stejné absorpci vlhkosti. Tato je obvykle desetkrát delší v případě kompozitů s přírodními vlákny v porovnání se samotnými vlákny. Toto je samozřejmě způsobeno větší tloušťkou kompozitních materiálů, kterou musí vlhkost proniknout k vláknům. Obr. 2.6.23 znázorňuje příklad ovlivnění normalizované pevnosti v tahu obsahem vlhkosti v kompozitu PP + 38 hm. % LEN. (133) Je zřejmé, že podobně jako je tomu u samotných vláken, vlastnosti kompozitů se nemění monotónně s obsahem vlhkosti.

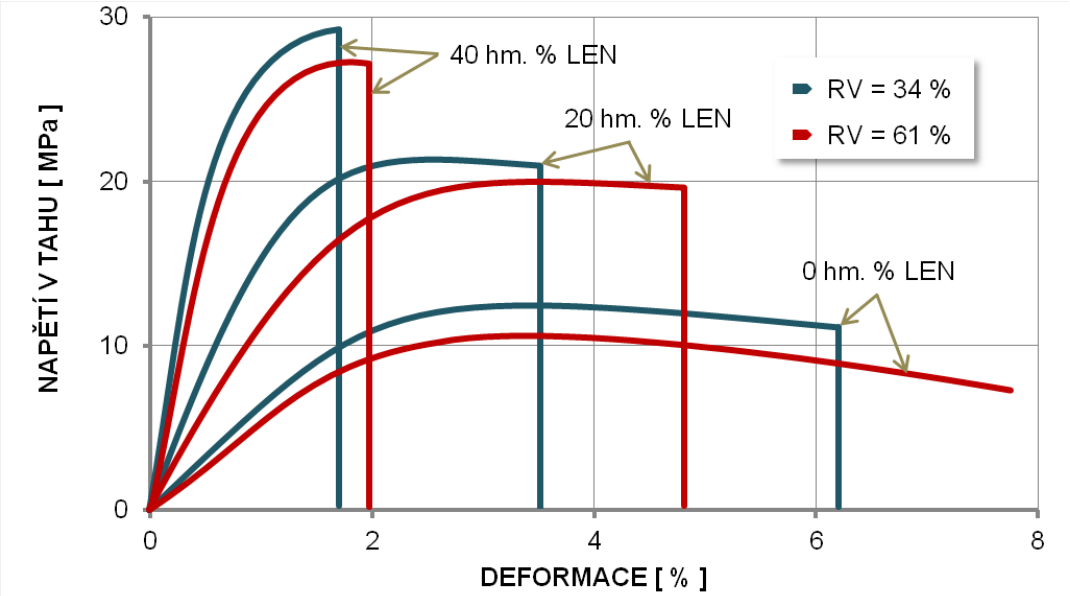


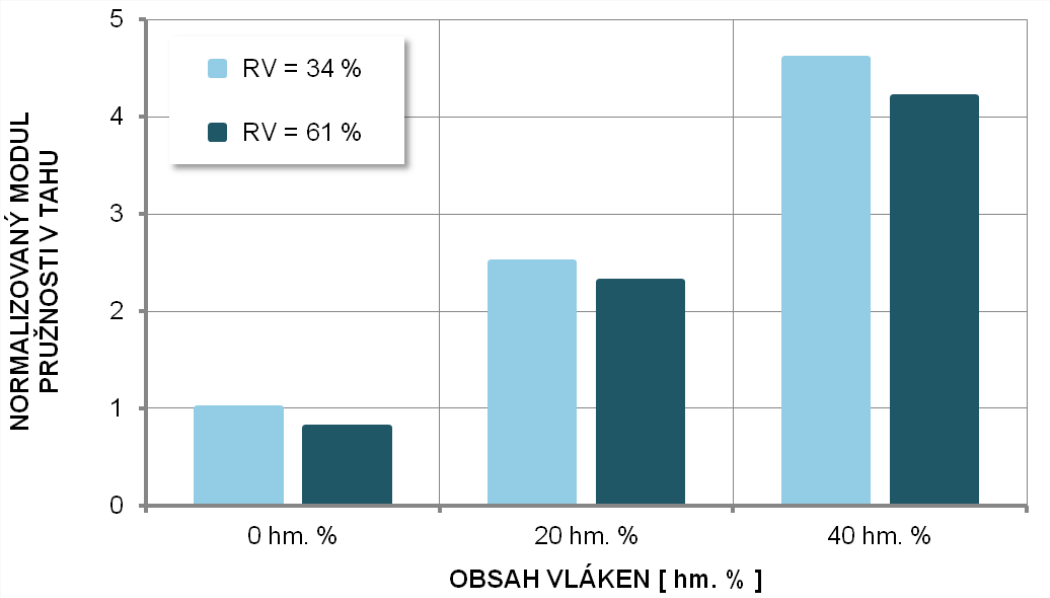
Obr. 2.6.23 Závislost normalizované pevnosti v tahu na obsahu vlhkosti pro materiál bez a s použitím MAPP. (133).



Obr. 2.6.24 Závislost pevnosti v tahu na obsahu vláken a době navlhání pro kompozit PP + JUTA.. (podle 134)

Podobnou závislost lze pozorovat i na obr. 2.6.24 pro kompozit PP + JUTA, kde je vynesena závislost pevnosti v tahu na obsahu vláken a délce navlhání.

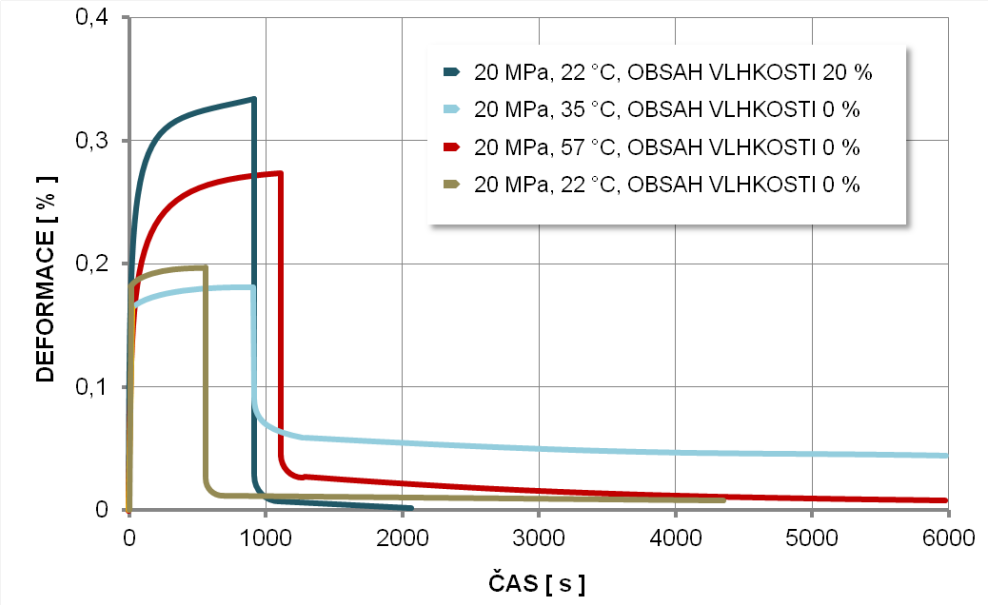




Obr. 2.6.25 Závislost napětí a deformace pro kompozit ŠKROB + LEN pro různé obsahy vláken a hodnoty modulu pružnosti v tahu pro různé hodnoty relativní vlhkost během kondicionace v závislosti na obsahu vláken. (podle 134)

Zlepšení vlastností kompozitu při nízkém obsahu vlhkosti je připisováno mírnému bobtnání vláken a tím zvětšení efektivní styčné plochy a tím zvýšení adheze. (133) Obecně lze říci, že i přesto, že má vlhkost v konečném důsledku negativní vliv na vlastnosti a dlouhodobý výkon kompozitů s přírodními vlákny, může být naprosto minimální množství vlhkosti v materiálu prospěšné (s ohledem na zmíněný efekt mírného bobtnání a plastifikační efekt vody). Jak bylo ale řečeno, převládá negativní

vliv. Dále je možné pozorovat na obr. 2.6.25, který popisuje degradaci kompozitu ŠKROB + 20 hm. % a 40 hm. % LEN, rovněž negativní efekt. S narůstajícím obsahem vlhkost v materiálu neklesá pouze deformace při přetržení ale i modul pružnosti v tahu (viz obr. 2.6.25), což je pravděpodobně způsobeno plastifikačním efektem vody (v tomto případě to platí, jak pro matrici, tak pro vlákna).



Obr. 2.6.26 Závislost krípu na okolních podmínkách pro kompozit PLA + DŘEVO. (podle 134)

Vedle vlhkosti existuje i další okolní faktor, který ovlivňuje vlastnosti termoplastických kompozitů s přírodními vlákny. Jedná se o teplotu. Je nutné zmínit, že kombinace působení teploty a vlhkosti má značně devastující vliv na termoplastické kompozity s přírodními vlákny. Za prvé v důsledku působení vyšší teploty dochází k rychlejšímu navlhání matrice a vláken. A za druhé, vlastnosti materiálu matrice jsou významně ovlivněny teplotou, zejména pokud tato dosáhne přechodových hranic (např. teploty skelného přechodu) polymeru. Na obr. 2.6.26 je uveden příklad působení teploty a vlhkosti na mechanické vlastnosti kompozitu PLA + DŘEVO prostřednictvím krípového testu při 20 MPa. Je zřejmé, že odolnost krípu kompozitu není ovlivněna teplotou do +35 °C. Ovšem již při +57 °C (blízko skelnému přechodu PLA) jsou zaznamenány významné nárůsty deformace. Krípová deformace při obsahu vlhkosti 20% a pokojové teplotě je vyšší než v případě ostatních kompozitů s nulovou vlhkostí. Jelikož se vždy jedná o kompozity s relativně vysokým obsahem vláken – 40 hm. % - lze tento efekt vysvětlit tak, že teplota ovlivňuje zejména matrici, zatímco vlhkost má převážně vliv na vlákna.

2.7 TECHNOLOGIE PŘÍPRAVY A ZPRACOVÁNÍ PŘÍRODNÍCH KOMPOZITŮ

Nové přírodní kompozitní materiály nabízí nová aplikační pole. Cílem je získat vysokopevnostní konstrukční kompozity a dosáhnout či přiblížit se úrovni kompozitů plněných skleněnými vlákny. Toho lze dosáhnout pouze na základě výzkumně vývojové činnosti a tedy nutnosti výzkumu stávajících a inovativních technologických a procesních řešení významně souvisejících s kombinacemi nových materiálů.

Výsledný produkt, pevnostní požadavky, cena a zpracovatelnost jsou hlavními rozhodovacími faktory určujícími výběr správné technologie přípravy a zpracování přírodních kompozitů. Navíc forma jednotlivých vstupních komponent kompozitu má rovněž vliv na volbu procesu. Je nezbytně nutné porozumět souvislostem mezi materiály, procesními technikami a finálním produktem. Tyto mají přímý vliv na konečnou kvalitu kompozitu. Z hlediska současného využití se jedná především o následující technologie:

- Extruze – kompaundování termoplastické matrice s přírodními vlákny.
- Vstřikování termoplastů.
- Kompresní tváření.

Správný výběr přípravné a zpracovatelské technologie je zcela zásadní pro kvalitu finálního produktu. V případě přírodních kompozitů s termoplastickou matricí musí být proces schopen zajistit:

- Rovnoměrnou distribuci přírodních vláken v termoplastické matrici.
- Zapouzdření vláken materiálem termoplastické matrice.
- Vyplnění většiny vlákenných kavit.
- Spojení přírodních vlákna s materiálem matrice.
- Minimalizaci abraze přírodních vláken a tím zabránění zeslabení vyztužujícího účinku.
- Ekonomickou výhodnost.

2.8 EXTRUZE – KOMPAUNDOVÁNÍ TERMOPLASTICKÉ MATRICE S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

Proces kompaundace je v rámci přípravy kompozitů velice rozšířen zejména díky vysoké dosahované konzistenci granulí kompozitu připraveného touto technologií. Hlavním cílem této technologie je zformování vstupních surovin (přírodních vláken, termoplastické matrice, aditiv atd.) do formy granulí, které lze následně použít

v dalších zpracovatelských a výrobních operacích. Kompaundování je proces mísení a disperzivních operací následovaných operacemi distributivními, o které je standardní proces extruze rozšířen. Toho je dosahováno pomocí zpravidla dvoušnekových extrudérů s nejrůznějšími konfiguracemi jako např. s korotačními šneky, samostíracími šneky, protiběžnými paralelními či kónickými šneky, planetovými šneky atd.

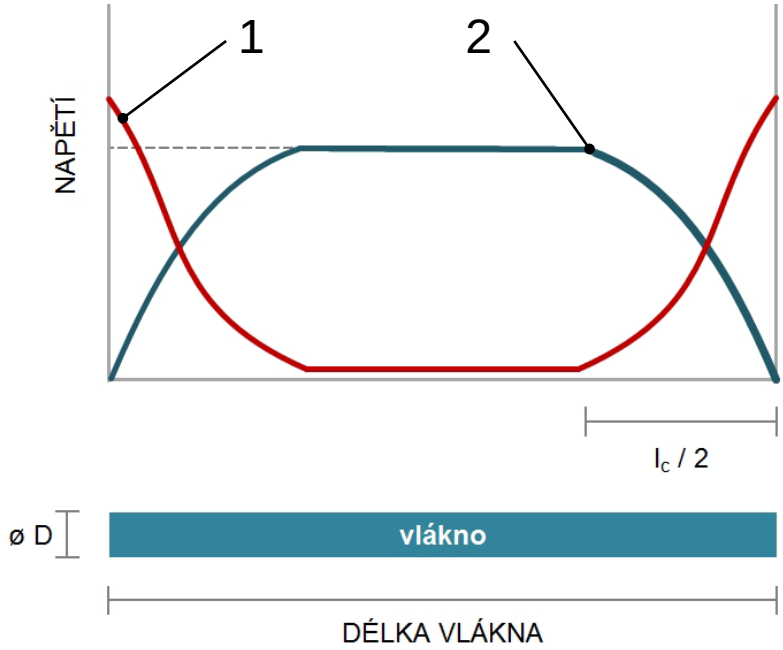
Bez ohledu na konfiguraci extrudéru probíhají při kompaundaci následující operace:

- Dávkování: Doprava jednotlivých komponent do zpracovatelského vybavení.
- Zahřívání jednotlivých komponent teplem vzniklým v důsledku tření a teplem přivedeným kondukcí do materiálu z elektrického zdroje.
- Disperzivní mísení: Aglomeráty přírodních vláken jsou drceny na jednotlivé komponenty pomocí podélných a kolmých smykových sil.
- Distributivní mísení: Prostorová homogenizace přírodních vláken s termoplastickou matricí zajišťována úzkými míchacími elementy.
- Devolatilizace: Odstranění vlhkosti a těkavých látek z přírodních vláken.
- Vytlačování.

Během procesu kompaundace je přípustné takové ovlivnění délky vlákna, aby se tato číselně nepohybovala pod kritickou délkou vlákna, kdy má ještě přítomnost vlákna v kompozitu vyztužující účinek a dojde k porušení dříve v tahu než ve smyku. Stupeň abraze vlákna během procesu závisí na počáteční délce vlákna, délkové distribuci popř. viskozitě taveniny či geometrii šneku. Na konci vlákna se blíží tahové napětí ve vláknu k nule při maximu smykového napětí (viz obr. 2.8.1).

Konečná granulace probíhající v rámci procesu kompaundace tak, aby výstupním produktem byl granulát použitelný dalšími zpracovatelskými technologiemi, může být realizována několika způsoby. Tzv. horká granulace probíhá pomocí rotačního stíracího nože umístěného přímo na vytlačovací hlavě extrudéru. Druhou variantou dělení vytlačovaného profilu na jednotlivé granule je tzv. studená granulace, při které je vytlačovaný profil (struna) dělen až po fázi chlazení, ke kterému dochází ve vodní lázni. V takovém případě je ovšem nevýhodou hygroskopická povaha kompozitů s přírodními vlákny a je tímto aspektem do určité míry limitována.

V kombinaci s vhodnou vytlačovací hlavou a samozřejmě bez použití granulační operace lze extruzi považovat i za výrobní technologii, pomocí které lze vyrábět profily nejrůznějších průřezů. Nižší tepelnou vodivost kompozitních materiálů ve srovnání s vytlačováním konvenčních termoplastů je nutné zohlednit při dimenzování fáze chlazení.



Obr. 2.8.1 Průběh smykového a tahového napětí po délce vlákna.
1 – smykové napětí na rozhraní VLÁKNO – MATRICE, 2 – tahové napětí ve vláknu. (podle 135)

2.9 VSTŘIKOVÁNÍ KOMPOZITNÍCH MATERIÁLŮ

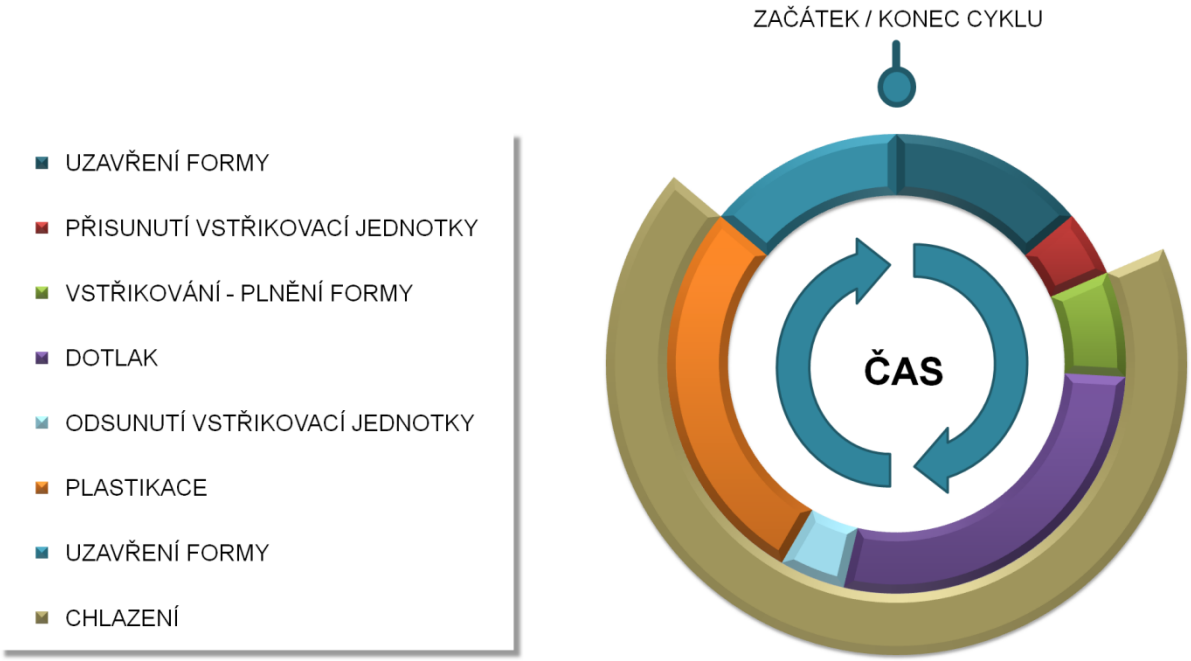
Vstřikování termoplastů je velice univerzální proces a je použitelný i pro zpracování granulátu přírodních kompozitů s termoplastickou matricí. Technologie patentovaná již v roce 1872 používá rotační píst – šnek k dopravě (vstřikování) taveniny plastu do dutiny vstřikovací formy. Standardně používané šneky mají kompresní poměr v rozsahu od 1,8 do 3,5. 70 % - 90 % tepla nutného na roztavení polymeru je vyvinuto třením plastových granulí mezi šnekem a stěnou tavící komory.

Nejčastěji jsou vstřikovací stroje definovány poměrem uzavírací síly a maximálního objemu roztaveného plastu, který je schopen stroj vstříknout do dutiny formy v cm^3. Třetím parametrem, kterým může být dále vstřikovací stroj definován, je maximální vstřikovací tlak. Uzavírací síly současných vstřikovacích strojů se pohybují v rozmezí od 10 kN do 40000 kN.

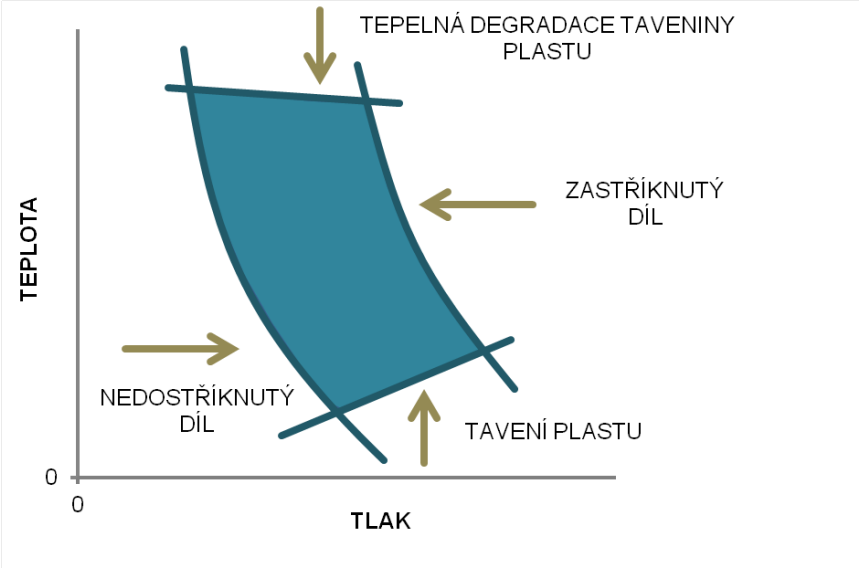
Mezi výhody technologie vstřikování patří relativně nízké výrobní tolerance vstřikovaných dílů, krátký výrobní cyklus, nízké výrobní náklady a prakticky žádné následné operace.

Nejčastější uplatnění technologie vstřikování nachází v sériové výrobě dílů složitých tvarů s tloušťkou v rozmezí od 2 mm do 5 mm. Významné nerovnoměrnosti v tloušťce vstřikovaného dílu nejsou žádoucí. Postupným vývojem technologie vstřikování bylo dosaženo několika modifikací jako např. koinjekční vstřikovaní, vícekomponentní vstřikování, vstřikování s pomocí plynu, kompresní vstřikování, nízkotlaké vstřikování, mikrovstřikování, sendvičové vstřikování, vysokotlaké vstřikování apod.

Vstřikování je cyklický proces sestávající z několika fází časově zobrazených na obr. 2.9.1. Je možné si všimnout, že značnou část výrobního cyklu představuje fáze chlazení. Procesní okno technologie vstřikování je uvedeno na obr. 2.9.2 a umožňuje produkci široké škály výrobků, jejichž vlastnosti se ovšem mohou měnit v závislosti na poloze aktuálních výrobních podmínek v procesním okně.

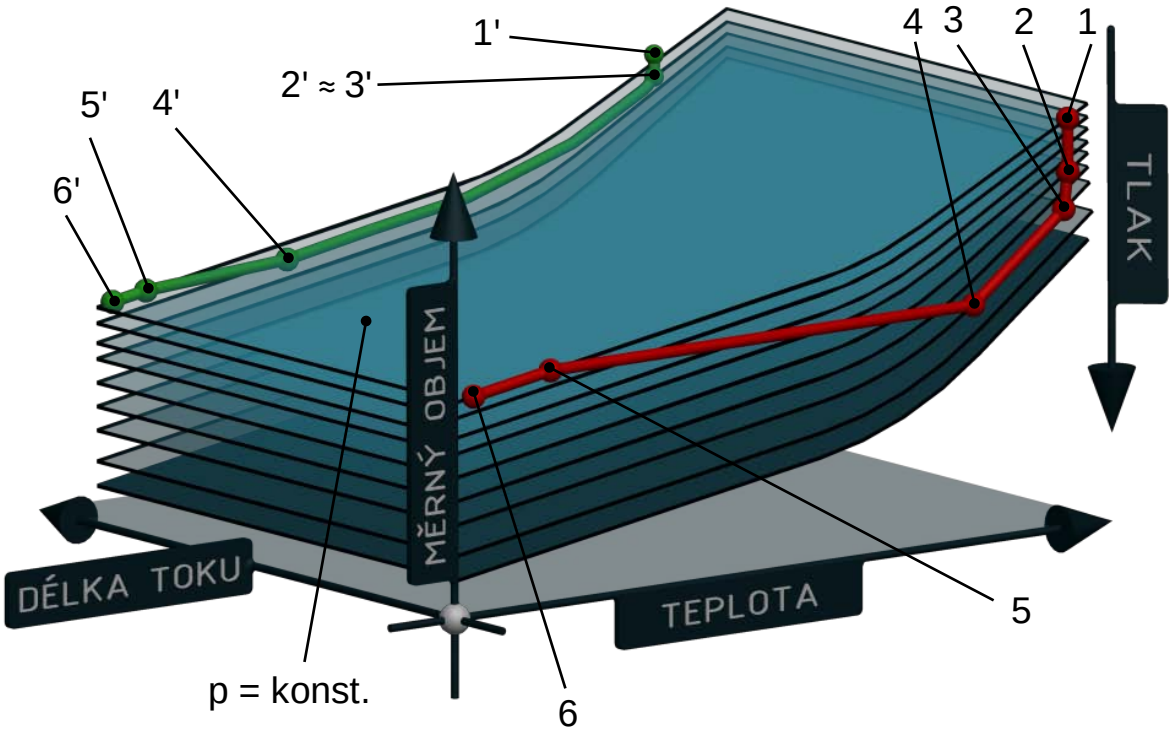


Obr. 2.9.1 Skladba výrobního cyklu při technologii vstřikování termoplastů



Obr. 2.9.2 Procesní okno technologie vstřikování termoplastů. (podle 136)

Fyzikálně je proces vstřikování termoplastů charakterizován tzv. p-v-T diagramem vyobrazeným na obr. 2.9.3. Je rozlišeno šest hraničních bodů jednotlivých fází vstřikovacího cyklu: Plast je izobaricky zahříván z bodu 6 do bodu 1, kde se nachází již v podobě taveniny.



Obr. 2.9.3 p-v-T diagram vstřikovacího cyklu.(podle 137)

Mezi body 1 a 3 probíhá vstřikovací fáze, kdy tlak taveniny stoupá a je rozdělena bodem 2, který představuje okamžik objemového vyplnění dutiny nástroje při téměř konstantní teplotě. Dále následuje komprese taveniny v dutině nástroje mezi body 2 a 3. Na konci vstřikovací fáze v bodě 3 začíná fáze dotlaku vyrovnávající termickou kontrakci roztaveného plastu. Některé prameny tuto fázi pojmenovávají jako izobarické chlazení. Po zatuhnutí vtoku v bodě 4 dochází k izochorickému poklesu tlaku až na tlak okolí reprezentovaný bodem 5. Z bodu 5 do bodu 6 následně klesá teplota vstřikovaného dílu na teplotu okolí. (135). Obr. 2.9.3 dále podává informaci o průběhu veličin p-V-T v závislosti na dráze toku. Je zřejmé, že s rostoucí vzdáleností dráhy vtoku taveniny klesá její tlak, což má následně vliv na nehomogenitu měrného objemu v závislosti na toku taveniny.(136,137)

3 SCHEMA EXPERIMENTÁLNÍ ČINNOSTI

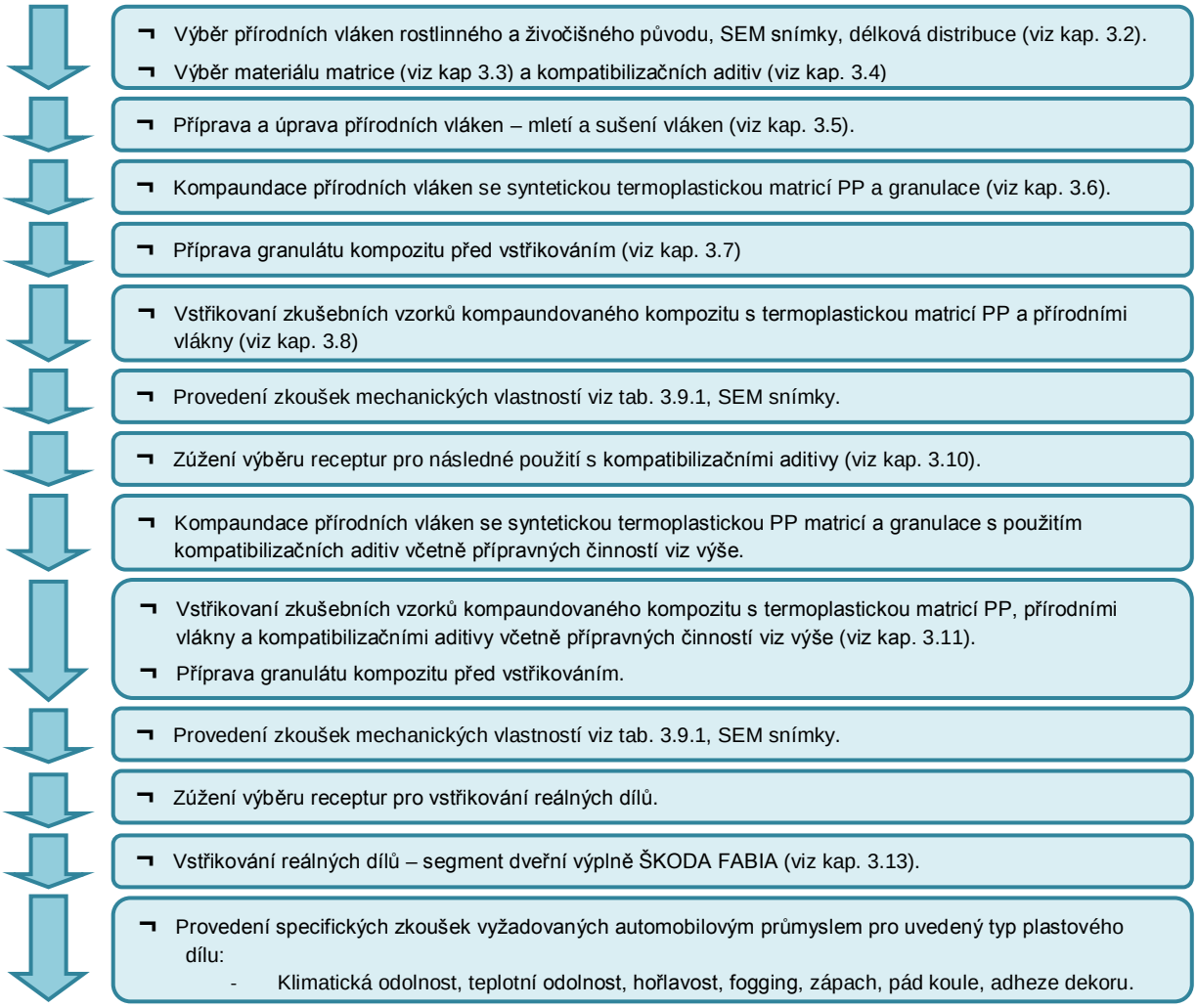
3.1 POPIS ČINNOSTÍ

Na základě cílů zmíněných v úvodu této práce byla experimentální činnost navržena dle bodů uvedených níže následovně:

- Stanovení technologického postupu opakovatelné přípravy přírodních kompozitů.
- Stanovení univerzálně použitelných technologických podmínek přípravy přírodních kompozitů pro široké spektrum přírodních vláken.
- Výroba granulátu přírodních kompozitů studenou granulací vč. přípravných operací.
- Stanovení technologických podmínek pro zpracování kompozitů vstřikováním.
- Zpracování granulátu vstřikováním vč. přípravných operací.
- Provedení hodnocení technologičnosti přípravy, zpracování přírodních kompozitů a jejich mechanických vlastností – užší výběr kompozitů určených pro testování v aplikacích automobilového průmyslu.

Aby bylo možné celý proces hodnotit s ohledem na různé faktory ovlivňující vstupní a výstupní veličiny procesu, je základní výrobní schéma pro účely této práce opatřeno operacemi a úkony, které následně umožňují hodnotit výstupy procesu v různých souvislostech a zobecnit některé z učiněných závěrů, stejně jako úkony, které umožňují vyhodnotit reálnou uplatnitelnost přírodních kompozitů v konkrétní aplikaci. Schematicky je poté sled činností experimentální práce uveden na obr. 3.1.1. V rámci hodnocení vstupních veličin se jedná např. o provedení skenovací elektronové mikroskopie za účelem získání informace o vzhledu a kvalitě povrchu a rozměrových charakteristik jednotlivých druhů přírodních vláken přírodního či živočišného původu a provedení analýzy délkové distribuce jednotlivých vláken před jejich začleněním do syntetické termoplastické matrice. Z pohledu výstupních veličin se samozřejmě jedná o provedení zkoušek mechanických a zpracovatelských vlastností, kdy o samotné zpracovatelnosti v rámci studené granulace rozhoduje funkčnost či nefunkčnost procesu a v rámci zpracování vstřikováním kvalita vstřikovaných dílů, kterou je samozřejmě nutné dodržet nejen v případě výroby zkušebních těles, která dle příslušných norem nesmí např. vykazovat propadliny

povrchu, ale i v případě vstřikování reálných dílů, kdy kvalita a vzhled povrchu vstřikovaných dílů je plnohodnotným hodnotícím kritériem vedle požadovaných mechanických vlastností. Souhrnně je u reálných dílů používaných v automobilovém průmyslu kvalita a vhodnost materiálu pro danou aplikaci hodnocena souborem specifických zkoušek, jejichž výsledky přímo rozhodují o použitelnosti či nepoužitelnosti pro konkrétní díl. I tyto byly provedeny na reálných dílech vstřikovaných z přírodních kompozitů.



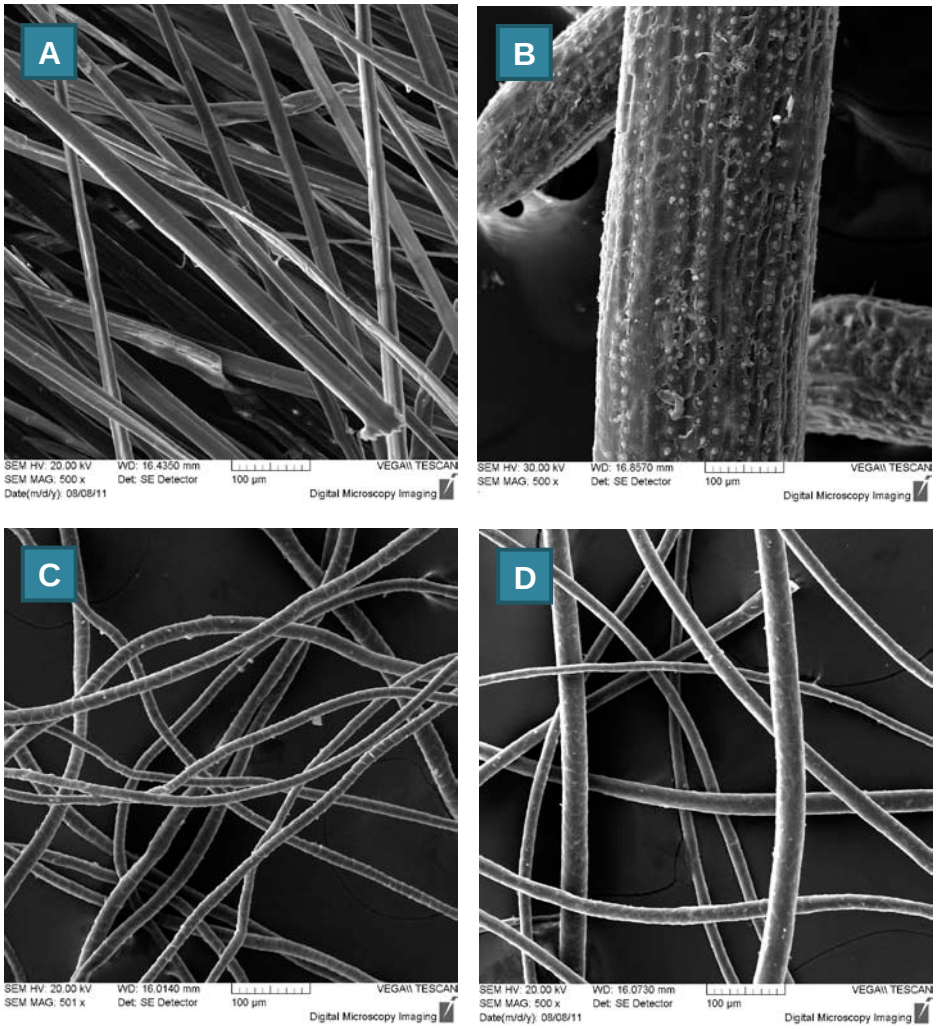
Obr. 3.1.1 Sled činností v rámci experimentální části práce.

3.2 SPECIFIKACE VYBRANÝCH PŘÍRODNÍCH VLÁKEN ROSTLINNÉHO A ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU

Z velkého množství typů přírodních vláken rostlinného a živočišného původu bylo v první fázi vybráno zejména s ohledem na jejich dostupnost a teoretické předpoklady 13 typů vláken rostlinného a 6 typů vláken původu živočišného (viz tab. 3.3.1). V této první fázi ještě neměl váhu ekonomický faktor, ke kterému bylo

přihlíženo až po fázi detailního zmapování vlivu přírodních vláken na mechanické vlastnosti kompozitu tak, aby bylo možné vytvořit určitou orientační korelaci mezi cenou vlákna a jeho přínosem.

U vybraných 19 typů vláken byly pořízeny jejich SEM snímky. Na obr. 3.2.1 lze pozorovat z rostlinných vláken např. banánová a kokosová vlákna. Z živočišných vláken např. vlákna velbloudí podsady či ovčí vlny 16 µm. V příloze této práce jsou umístěny SEM snímky všech 19 vybraných typů přírodních vláken.



Obr. 3.2.1 SEM snímky vybraných přírodních vláken.

A – banánové vlákno, B – kokosové vlákno, C – ovčí vlna 16 µm, D – velbloud podsada.

3.3 SPECIFIKACE MATERIÁLU MATRICE

Jako matrice všech testovaných kompozitů bez ohledu na typ vlákna byla vybrána polypropylenová matrice. Důvodem je zejména nejširší univerzálnost použití PP napříč nejrůznějšími průmyslovými aplikacemi a to od obalové techniky přes spotřební zboží až po aplikace v automobilovém průmyslu. V posledním uvedeném

odvětví jsou na použité materiály kladeny nejvyšší požadavky s ohledem na mechanické vlastnosti, kvalitu povrchu vstřikovaných dílů, zpracovatelnost a další tímto odvětvím specifikované vlastnosti jako jsou např. klimatická odolnost popř. zápach.

Tab. 3.3.1 Vybrané typy přírodních vláken rostlinného a živočišného původu.

PŘÍRODNÍ VLÁKNA	
VLÁKNA ROSTLINNÉHO PŮVODU	VLÁKNA ŽIVOČIŠNÉHO PŮVODU
mořská řasa	
kukuřice	
banán	
len	velbloud podsada
juta	velbloud svrchní srst
kapok	alpaka podsada
ramie	alpaka svrchní srst
tencel	ovčí vlna 40 µm - 60 µm
soja	ovčí vlna 16 µm
konopí	
bambus	
kokos	
bavlna	

Finální receptury v této práci vyvinutých přírodních kompozitů s termoplastickou matricí by měly vyhovovat všem těmto požadavkům tak, aby je bylo možné efektivně s ohledem na vlastnosti a ekonomickou výhodnost průmyslově využívat. Proto byl vybrán termoplastický materiál, který je dosud využíván v jeho originální podobě v nejrůznějších aplikacích v rámci automobilového průmyslu. Jedná se o materiál s označením **SUMIKA THERMOFIL PP E020M** – kopolymer se střední distribucí délky molekul, neobsahující nukleační činidla.

3.4 SPECIFIKACE KOMPATIBILIZAČNÍCH ADITIV

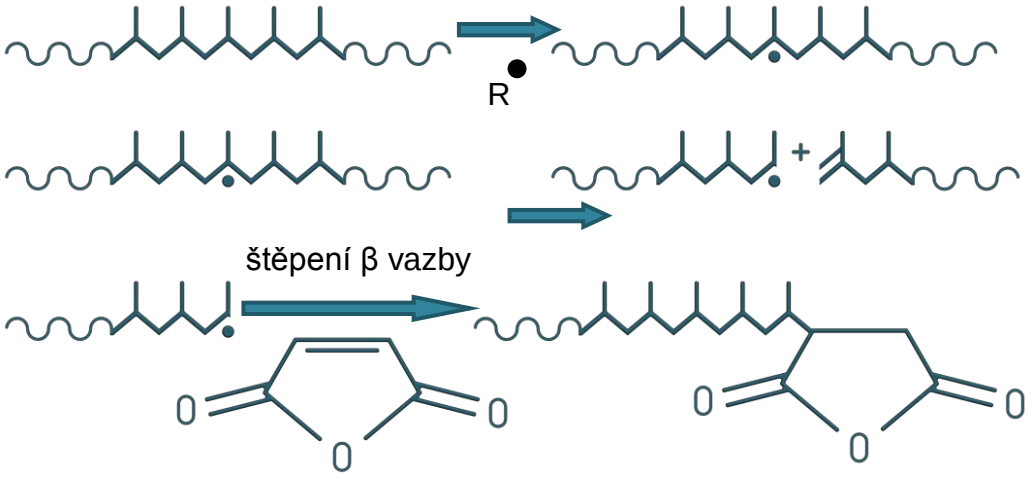
Jedním z hlavních faktorů ovlivňující výsledné vlastnosti kompozitů je kompatibilita plniva s matricí a to nejen z fyzikálního hlediska, ale zejména z hlediska chemického, kdy je třeba vytvořit kovalentní vazby mezi matricí a plnivem. To platí obzvláště v případě přírodních vláknitých plniv, která mají silný polární charakter a je tak velmi obtížné je začlenit do nepolární termoplastické matrice. Současně vzhledem k silným intramolekulárním vodíkovým vazbám je obtížné správně přírodní vláknitá plniva dispergovat v matrici polyolefinu, což vede k nehomogenní distribuci a tvorbě shluků

plniva. V úhrnu nízká kompatibilita a mezifázová adheze v kompozitu vede ke snížení mechanických a termických vlastností.

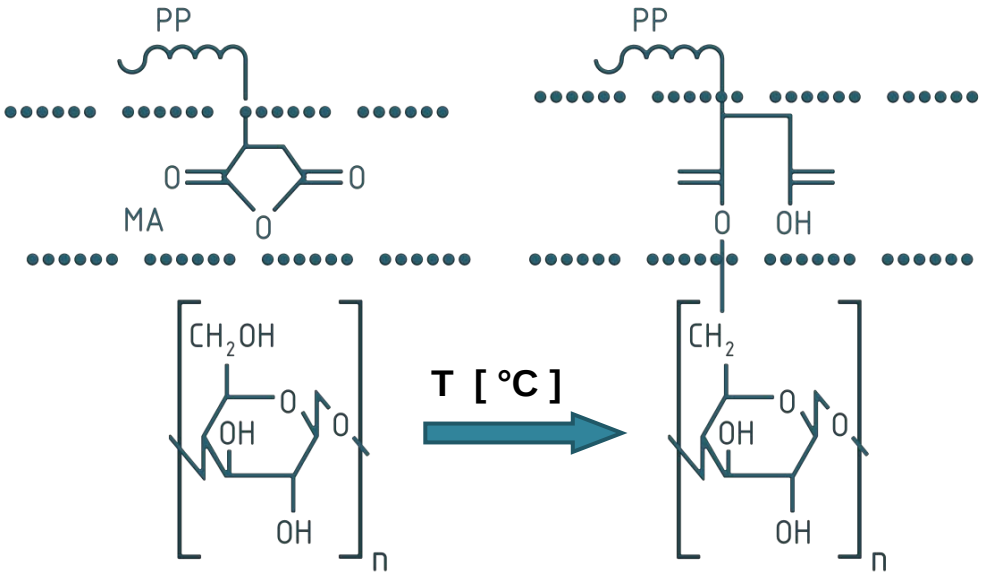
Na základě rešerše a dostupnosti kompatibilizačních aditiv na trhu byla vybrána následující kompatibilizační aditiva:

3.4.1 FUSABOND

Jedná se o aditivum na bázi maleinanhydridu (MA), který je obsažen v nosiči typově příbuzného materiálu matrice budoucího kompozitu. Proces spojování MA s nosičem se nazývá graftování. MA probíhá obvykle radikálovým mechanismem. Na obr. 3.4.1 je znázorněno graftování MA na PP polymerní řetězec, kdy je iniciátorem reakce peroxidická skupina, která reakcí s PP řetězcem vytvoří volný radikál následně reagující s molekulou PP za tvorby sloučeniny MA-g-PP.



Obr. 3.4.1 Radikálová adice PP řetězce na MA.



Obr. 3.4.2 Reakce MA-g-PP s polárními organickými plnivy.

Na obr. 3.4.2 je chemickou reakcí znázorněn princip funkce aditiva MA-g-PP v přítomnosti polárních organických látek, kdy při zvýšené teplotě dochází k hydrolytickému otevírání anhydridu za tvorby kovalentní vazby s danou polární organickou látkou. Polypropylénový řetězec napojený na MA je v průběhu kompaundace fyzikálně začleněn do PP matrice, čímž dojde ke kompletnímu provázání PP matrice s přírodními plnivy.

3.4.2 SMART

Jedná se o nově vyvinuté aditivum firmy DOW Corning pod názvem SMART, spadající pod patentovou přihlášku č. WO 2011/083045 A1. Jedná se o reakční aditivum, jehož jednotlivé složky jsou přidávány v kapalné formě do PP granulátu matrice. Principem je reakce radikálového činidla (např. peroxidů) štěpící polyolefinický řetězec na volné radikály. Tyto volné radikály reagují s přidaným nenasyceným monomerem (složka A), kterým může například být 4-vinylanilin, 3-glycidyl sorbát, atd., a tím dojde k napojení nenasycené složky A na polyolefinickou matrici. Stejně jako při graftování MA dochází i v tomto případě k β-štěpení, nicméně účinnost graftování je v případě SMART aditiva značně vyšší (o cca 50%).

Další složkou SMART aditiva (složka B) je organosilikonová sloučenina schopná reakce se složkou A. Současně složka B obsahuje funkční skupinu, kterou je možné hydrolyzovat. Složka B může být např. aminopropyl-triethoxisilan, 3-isokianatpropyl-trimetoxisilan, atd. V přítomnosti hydrolyzačního katalyzátoru a vlhkosti dochází k hydrolýze složky B, na kterou se pak adují funkční skupiny přírodních vláken. Tato reakce probíhá již při 120 °C v extrudéru v průběhu kompaundace. Tímto způsobem dochází k chemickému propojení nepolární polyolefinické matrice s polárními přírodními vlákny.

3.4.3 STRUKTOL

Aditivum je ve formě pelet přidáváno, podobně jako aditivum FUSABOND, do PP granulátu matrice v kompaunderu k polyolefinické matrici a přírodním vláknům. Funkce tohoto aditiva je obdobná jako v případě aditiva FUSABOND s tím rozdílem, že vznik volných radikálů, umožňující spojení polární a nepolární složky kompozitu kovalentní vazbou, je způsoben iontovým mechanismem iniciovaným hydrolýzou aditiva.

3.5 PŘÍPRAVA A ÚPRAVA PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

3.5.1 MLETÍ VLÁKEN

K přípravě vláken mletím byl použit mlýn RETSCH SM 300 viz obr. 3.5.3. Jedná se o nožový mlýn s výměnnými síty v mlecím prostoru s následující konfigurací:

- Paralelní sekční rotor s průměrem 200 mm (nerez ocel).
- Spodní síto s lichoběžníkovými otvory 0,75 mm.
- Univerzální násypka s plastovým dávkovačem.
- Cyklonový odlučovač s průmyslovým vysavačem.
- 3000 ot·min^{-1}

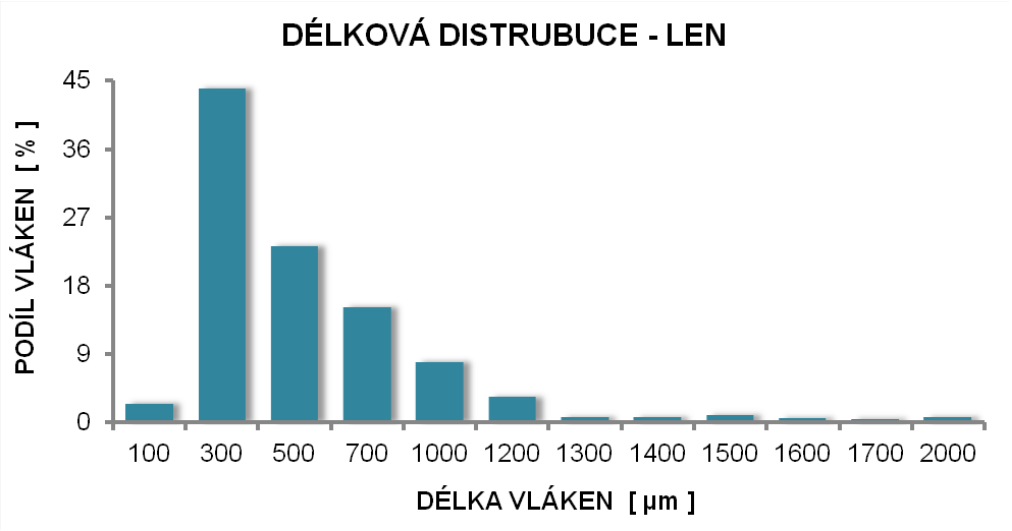
Z důvodu mletí vlákenných nízkohustotních materiálů bylo použito cyklonového odlučovače s cílem snížení zbytkového množství nerozemletého materiálu v mlecí komoře.

Vstupní surovinou v této části procesu byly rozdílné typy a druhy přírodních vláken rostlinného nebo živočišného původu. Např. na obr. 3.5.1 jsou ukázána kokosová vlákna v surovém stavu a rozemletém stavu, který představuje výstupní produkt operace mletí.

Obr. 3.5.1 Kokosová vlákna v surovém stavu a rozemletém stavu.

Stejný způsob mletí byl aplikován i u vláken živočišného původu. Další příklady přírodních vláken v surovém a rozemletém stavu jsou umístěny v přílohách této práce. U všech typů namletých vláken byla provedena analýza délkové distribuce vláken pomocí softwaru NIS ELEMENTS D, který na základě 30 nasnímaných skupin

vláken jednotlivá vlákna rozliší, přiřadí jim délku a tato data exportuje do datového souboru, ze kterého lze následně vytvořit histogram zastoupení jednotlivých délek vláken mezi zvolenými hranicemi. Příklad histogramu délkové distribuce pro vlákna lnu je uveden na obr. 3.5.2 níže. Histogramy délkové distribuce pro ostatní vlákna jsou uvedeny v příloze této práce.



Obr. 3.5.2 Délková distribuce vláken lnu.

Obr. 3.5.3 Nožový mlýn RETSCH SM 300.

3.5.2 SUŠENÍ VLÁKEN

Při kompaundaci přírodních vláken s termoplastickým materiálem je cílem vytvořit co nejpevnější spojení vláken se základním materiálem z hlediska adheze na

mezifázovém rozhraní. Mimo jiných vlivů je toto spojení ovlivněno vlhkostí přírodních vláken. Jelikož kompaundace probíhá za zvýšených teplot (přesněji viz níže), dochází během tohoto procesu k uvolňování vody v podobě páry. To významně snižuje kvalitu spojení vláken a základního termoplastického materiálu. Přítomnost vody se projevuje zhoršováním kvality povrchu výrobků i poklesem mechanických vlastností, zejména u plastů, u nichž voda při zvýšené teplotě způsobuje štěpení makromolekul.

Základním a nezbytným požadavkem je tedy procentuálně co nejnižší obsah vlhkosti přírodních vláken před jejich vstupem do procesu kompaundace. K sušení byla použita stacionární sušárna s nastavením parametrů dle tab. 3.5.1.

Tab. 3.5.1 Použité nastavení parametrů procesu sušení přírodních vláken.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA
teplota sušení	100 °C
doba sušení	180 min

3.6 KOMPAUNDACE PŘÍRODNÍCH VLÁKEN A JEJICH GRANULACE SE SYNTETICKOU TERMOPLASTICKOU PP MATRICÍ

Konečným stupněm přípravného zpracování pro většinu plastů je granulace, kdy materiál získává tvar granulí, který je vhodný pro další zpracování, neboť granule mají dobrou sypnou hmotnost. Existují metody granulace z pásu a ze strun, která může být buď za tepla, nebo za studena. Tzv. studená granulace ze strun je nejvhodnější pro kompaundaci a granulaci kompozitů s termoplastickými matricemi plněnými přírodními vlákny a to jak z hlediska výkonnosti této technologie, tak i z hlediska kvality výsledného produktu, granulátu. Schematicky je proces kompaundace a granulace uveden na obr. 3.6.2. Při granulaci za studena jsou struny vytlačené granulační hlavou s mnoha otvory ochlazeny ve vodní lázni a následně sekány na granule.

Konkrétně byla použita granulační linka pro studenou granulaci ZAMAK EHP – 2x130di sestávající z dvoušnekového extrudéru, granulační strunové hlavy, vodní lázně s vodícími kladkami, ventilátoru k sušení struny, nožového mlýnku na sekání

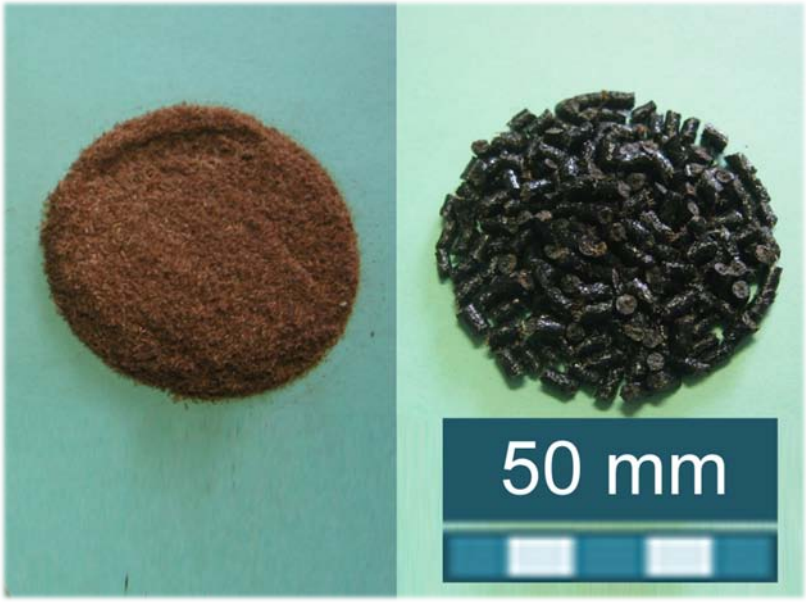
struny a dvěma šnekovými podavači zajišťujícími dávkování příslušných složek kompozitu. Konečné univerzálně optimalizované nastavení procesu je uvedeno v tab. 3.6.1 a je použitelné pro všechny typy vláken uvedených v tab. 3.3.1.

Tab. 3.6.1 Použité nastavení parametrů extrudéru pro polypropylen s MVR = 14,7 $cm^3 \cdot 10min^{-1}$ dle ISO1133 při kompaundaci s přírodními vlákny.

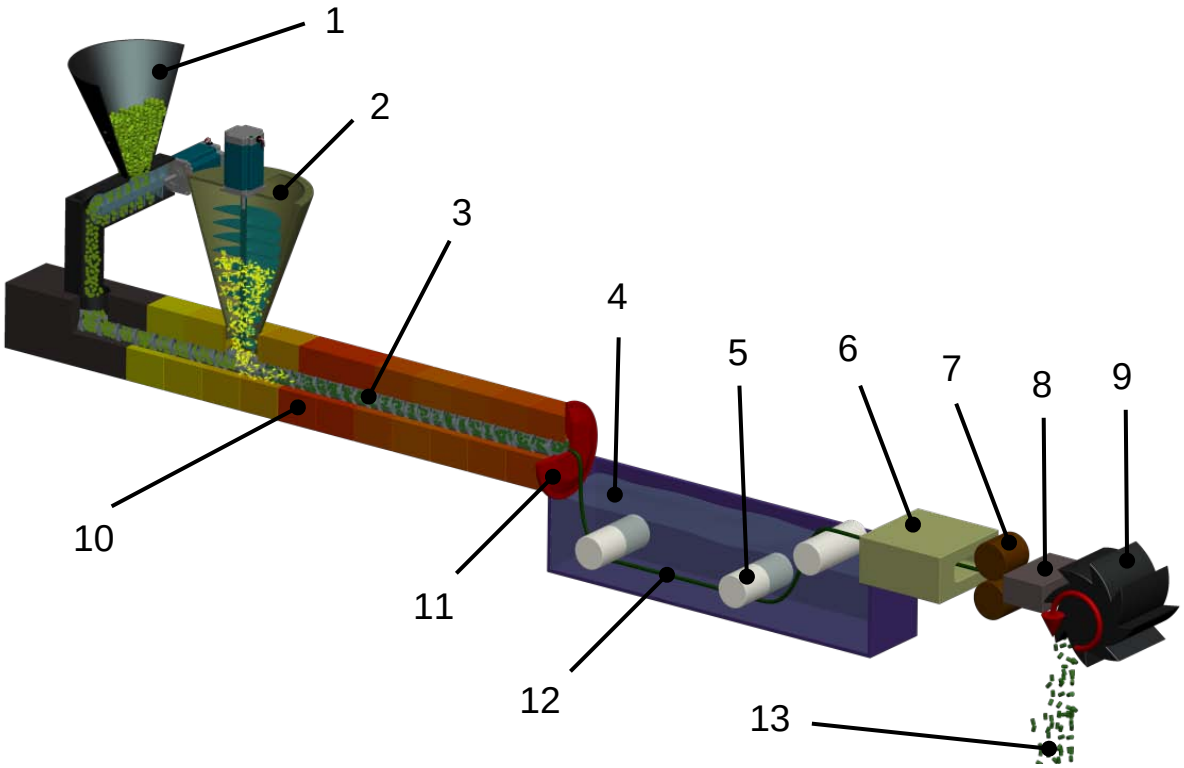
PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA													
teplota tavící komory extruderu [°C]	chladící zóna	1. zóna	1. míchací zóna	2. zóna	3. zóna	2. míchací zóna	4. zóna	5. zóna	3. míchací zóna	6. zóna	7. zóna	8. zóna	9. zóna	hlava
	40	150		150	165		175	175		165	165	165	165	165
teplota vodní lázně	15 °C													
otáčky šneku extruderu	180 min^{-1}													

V procesu kompaundace a granulace bylo použito následujících vstupních surovin:

- Mletá přírodní vlákna např. viz obr. 3.6.1.
- Polymerní termoplastická matrice ve formě granulátu.
- V případě receptur obsahující kompatibilizační aditiva bylo použito aditiv na bázi MAPP (přípravek FUSABOND® a STRUKTOL) a na bázi silanové (SMART). Tyto byly dávkovány smícháním v příslušném hmotnostním poměru s granulátem matrice.



Obr. 3.6.1 Mletá kokosová vlákna, granulát kompozitu PP + 20 hm. % KOKOS.



Obr. 3.6.2 Schematický nákres principu studené granulace kompozitu s termoplastickou matricí a přírodními vlákny.

1 – šnekový podavač granulátu polymerní termoplastické matrice, 2 – šnekový podavač mletých přírodních vláken, 3 – šneky extrudéru, 4 – chladící lázeň, 5 – vodicí kladky, 6 – sušení struny, 7 – podávací kladky, 8 – naváděcí segment struny, 9 – granulační nůž, 10 – jednotlivé topné a míchací zóny extrudéru, 11 – strunová hlava, 12 – struna, 13 – výstup granulátu kompozitu.

Výstupním produktem procesu kompaundace je granulát termoplastické matrice polypropylenu a přírodních vláken ve formě granulí válečkovitého tvaru. Na obr. 3.6.1 je zobrazen granulát kompozitu PP + 20 hm. % KOKOS.

3.7 PŘÍPRAVA GRANULÁTU KOMPOZITU PŘED VSTŘIKOVÁNÍM

S ohledem na značnou navlhavost přírodních vláken (viz kap. 2.6.11) a s ohledem na to, že polymer s přírodními vlákny přišel v předchozí technologické operaci do styku s vodou (granulace), kdy vytlačovaný profil procházel vodní chladicí lázní, je nutné granulát kompozitu (kompaund) s přírodními vlákny sušit.

Přírodní vlákna jsou totiž prakticky bez výjimky značně navlhavá bez ohledu na konkrétní druh a typ vláken. Vlhkost polotovaru – granulátu negativně ovlivňuje konečné a užitné vlastnosti výsledného vstřikovaného dílu (viz kap. 2.6.11) a z tohoto

důvodu je nutné snížit obsah vlhkosti na nejnižší možnou úroveň. K tomuto účelu bylo opět použito stacionární sušárny s parametry procesu sušení dle tab. 3.7.1

Tab. 3.7.1 Použité nastavení parametrů sušení granulátu kompozitu se syntetickou matricí a přírodními vlákny před jeho vstřikováním

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA
teplota sušení	80 °C
doba sušení	120 min

3.8 VSTŘIKOVÁNÍ KOMPAUNDOVANÉHO KOMPOZITU S TERMOPLASTICKOU MATRICÍ A PŘÍRODNÍMI PLNIVY VLÁKNITÉHO TYPU

Technologie vstřikování je nejrozšířenější technologií na zpracování plastů, jedná se o proces diskontinuální, cyklický. Vstřikováním lze zpracovávat téměř všechny druhy termoplastů, tedy i kompozitní materiály s rozdílným typem přírodních vláken.

Tab. 3.8.1 Nastavení technologických parametrů pro vstřikování jednotlivých receptur kompozitů se syntetickou matricí PP a přírodními vlákny.

PARAMETR	NASTAVENÁ HODNOTA					
teplota toplných pásem [°C]	násypka	4. zóna	3. zóna	2. zóna	1. zóna	tryska
	40	180	180	180	180	180
vstřikovací rychlost	$45\ cm^3 \cdot s^{-1}$					
dotlak	500 bar ; 40 s					
protitlak při plastikaci	150 bar					
obvodová rychlost šneku	$18\ m \cdot min^{-1}$					
celková doba cyklu	60 s					
teplota formy	40 °C					

Zejména s ohledem na teplotní odolnost přírodních vláken je nutné přizpůsobit parametry vstřikování (teplota taveniny) kompaundu s přírodními plnivy. Již volba základního termoplastického materiálu musí zohlednit fakt, že přírodní vlákna jsou schopna odolat teplotám do cca 210 °C. Doporučená teplota vstřikování základního termoplastického materiálu by tedy neměla přesahovat tuto teplotu. Na základě provedených pokusů byl zvolen konstantní teplotní profil tavící komory vstřikovacího stroje.

Pro vstřikování vzorků pro jednotlivé zkoušky mechanických vlastností (viz tab. 3.9.1) byla použita následující zařízení:

- ARBURG 270S 400-100.
- Temperační agregát pro temperaci vstřikovací formy TA3.

Technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.8.1 Tyto parametry částečně vycházejí z jednotlivých norem předepisujících způsob výroby vstřikovaných vzorků pro zkoušky mechanických vlastností.

3.9 PROVEDENÍ ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Tab. 3.9.1 Přehled prováděných zkoušek mechanických vlastností.

VLASTNOST		NORMA	PODMÍNKY ZKOUŠENÍ
E_T	modul pružnosti v tahu	ISO 527/1B/1	$v = 1\ mm \cdot min^{-1}$
σ_Y (σ_M)	napětí na mezi kluzu (mezi pevnosti)	ISO 527/1B/50	$v = 50\ mm \cdot min^{-1}$
ε_Y	poměrné prodloužení na mezi kluzu	ISO 527/1B/50	$v = 50\ mm \cdot min^{-1}$
σ_B	napětí v tahu při přetržení	ISO 527/1B/50	$v = 50\ mm \cdot min^{-1}$
ε_B	poměrné prodloužení při přetržení	ISO 527/1B/50	$v = 50\ mm \cdot min^{-1}$
a_{ca+23}	vrubová houževnatost Charpy +23 °C	ISO 179-1/1eA	T = +23 °C
a_{ca-35}	vrubová houževnatost Charpy -35 °C	ISO 179-1/1eA	T = -35 °C
E_F	modul pružnosti v ohybu	ISO 178 1	$v = 1\ mm \cdot min^{-1}$ $F_0 = 2\ N$
σ_F	napětí na mezi pevnosti v ohybu	ISO 178 1	$v = 1\ mm \cdot min^{-1}$ $F_0 = 2\ N$
SHORE D	tvrdost	ISO 868 2	doba odečtu 15 s

Shora popsaným postupem byly připraveny směsi PP matrice a rostlinných vláken a živočišných vláken uvedených v tab. 3.9.2 v první fázi bez použití kompatibilizačních aditiv a společným obsahem přírodních vláken 20 hm. %. Z takto

připravených směsí byly vyrobeny vstřikováním podle příslušných norem vzorky pro zkoušky mechanických vlastností dle tab. 3.9.1. Na základě výsledků provedených mechanických zkoušek uvedených níže v kap. 3 a výsledků měření indexu toku taveniny bylo provedeno zúžení výběru typů přírodních vláken pro použití v kombinaci s kompatibilizačními aditivy a různými obsahy přírodních vláken viz níže. Mechanismus tohoto výběru je popsán níže v kap. 3.10.

Tab. 3.9.2 Složení jednotlivých kompozitů.

1. FÁZE VÝBĚRU				
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	+ 20 hm. %	ROSTLINNÁ VLÁKNA	1.	mořská řasa
			2.	kukuřice
			3.	banán
			4.	len
			5.	juta
			6.	kapok
			7.	ramie
			8.	tencel
			9.	soja
			10.	konopí
			11.	bambus
			12.	kokos
			13.	bavlna
		ŽIVOČIŠNÁ VLÁKNA	14.	velbloud podsada
			15.	velbloud svrchní srst
			16.	alpaka podsada
			17.	alpaka svrchní srst
			18.	vlna 40 µm- 60 µm
			19.	vlna 16 µm

3.10 ZÚŽENÍ VÝBĚRU TYPŮ PŘÍRODNÍCH VLÁKEN PRO POUŽITÍ V KOMBINACI S KOMPATIBILIZAČNÍMI ADITIVY A RŮZNÝMI OBSAHY PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

Na základě výsledků mechanických zkoušek a měření objemového indexu toku taveniny pro receptury neobsahující kompatibilizační aditiva byl proveden výběr typů přírodních vláken dále vhodně použitelných v kombinaci s kompatibilizačními aditivy a různými obsahy přírodních vláken s cílem dále mechanické vlastnosti optimalizovat při zachování přijatelných zpracovatelských vlastností zejména z pohledu objemového indexu toku taveniny. Jelikož finální receptury by měly být uplatnitelné

v automobilovém průmyslu, což mimo jiné prakticky zaručuje možnost využití i v jiných odvětvích, lze obecně a stručně některé požadavky na materiál specifikovat následovně:

- Vyšší objemový index toku taveniny (vstřikované díly v automobilovém průmyslu jsou často tenkostěnné, nebo alespoň sestávají z konstrukčních prvků s nízkými tloušťkami stěn a v případě nízké tekutosti zpracovávaného plastu by nebylo možné kvalitně naplnit dutinu vstřikovací formy).
- Dobrá houževnatost za normálních (+23 °C) a snížených teplot (-35 °C).
- Střední pevnost.
- Nejnižší možná cena.

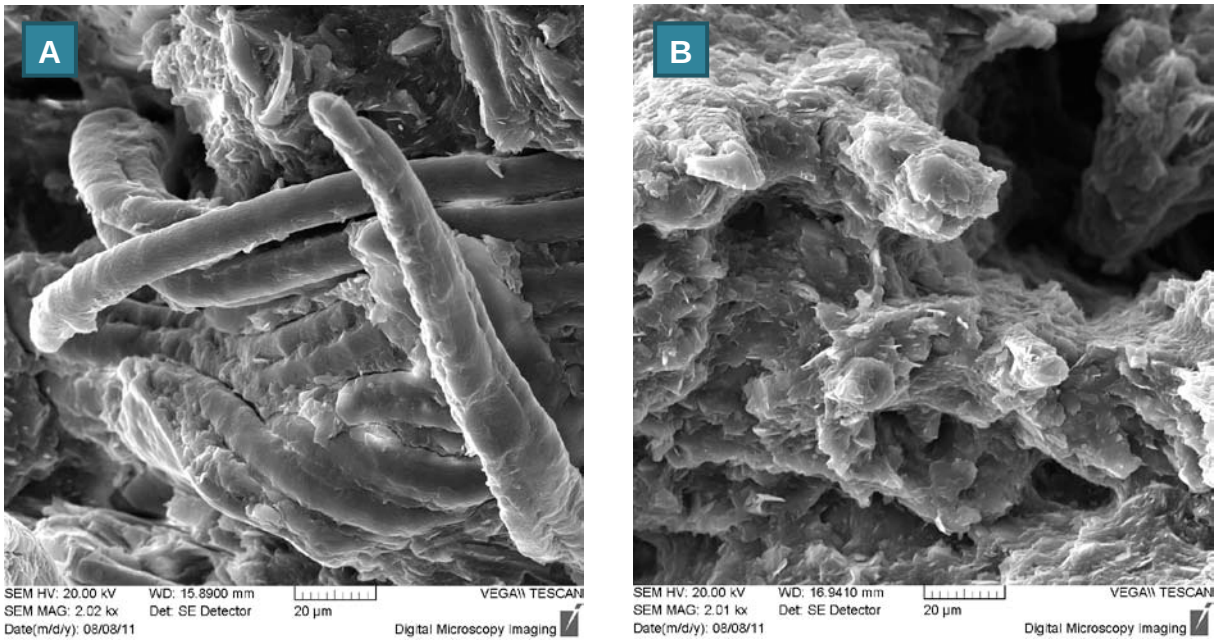
V tab. 3.10.1 jsou uvedeny výsledky mechanických zkoušek pro přírodní kompozity s termoplastickou PP matricí a přírodními a živočišnými vlákny pro jednotlivé kombinace složek dle tab. 3.9.2. Z tab. 3.10.1 je zřejmé, že přídavek 20 hm. % přírodních do PP matrice zásadním způsobem snižuje tekutost výsledného kompozitu s výjimkou kukuřičných vláken. V ostatních případech se jedná o více jak 40 % pokles a to v případě kokosových vláken a vyšší v případě ostatních vláken. Výrazně sníženy jsou i hodnoty poměrného prodloužení při přetržení ε_B, kdy přídavek sojových vláken způsobil nejmenší pokles ve srovnání s ostatními typy vláken a to na 52 % hodnoty čistého PP. Naopak největší pokles ε_B způsobil přídavek kukuřičných vláken a to na 8 % hodnoty čistého PP. Bez použití kompatibilizačních aditiv a tím způsobeným nedokonalým začleněním přírodních vláken do PP matrice došlo k poklesu napětí na mezi kluzu σ_Y. Tento pokles je v případě živočišných vláken poměrně výrazný, ale např. u rostlinných vláken banánu, bavlny, lnu, juty, konopí či ramie je mírnější a přijatelný. Podobný závěr platí i pro poměrné prodloužení na mezi kluzu ε_Y, kdy opět došlo u některých vláken k výraznějšímu poklesu (např. ovčí vlna 40 μm – 60 μm, kukuřice nebo bambus). Ovšem lze najít typy přírodních vláken, jejichž přídavek opět způsobil pouze mírný pokles ε_Y. Těmito vlákny jsou např. vlákna lnu, ramie, soji, bavlny či ovčí vlny 16 μm. Vrubová houževnatost Charpy +23 °C opět bez použití kompatibilizačních aditiv prodělala výraznější pokles, kdy kompozit PP a vláken kapoku vykázal o 61 % nižší hodnoty ve srovnání s čistým PP. V tomto ohledu byl zaznamenán nejmenší pokles u vláken soji (19 %) či bavlny (23 %). V případě vrubové houževnatosti Charpy -35 °C lze najít typy přírodních vláken, které i bez použití kompatibilizačních aditiv, vykazují srovnatelné hodnoty s

čistým PP a jsou to např. vlákna juty, konopí, bavlny, nebo ovčí vlny 16 μm. Shora uvedené mechanické vlastnosti prodělaly více či méně výrazný pokles v důsledku přidání přírodních vláken do PP matrice ve srovnání s vlastnostmi čistého PP matrice. Toto se shoduje s předpoklady uvedenými v teoretické části této práce a jedná se o negativní průvodní jev použití přírodních vláken v termoplastické matrici bez kompatibilizačních aditiv. Jejich použití má za cíl tento negativní aspekt v maximální možné míře eliminovat a to zejména pomocí zvýšení adheze mezi vnějším povrchem vlákna a termoplastické matrice. Tato adheze v případě přírodních kompozitů bez kompatibilizačních aditiv je značně nízká a negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti, které jsou právě na adhezi vláken v PP matrici významně závislé.

Tab. 3.10.1 Výsledky zkoušek mechanických vlastností a měření MVR pro kompozity PP + 20 hm. % a vybraných vláken (nejtmavší odstíny **oranžové** barvy představují nejvyšší hodnoty, nejsvětlejší odstíny **zelené** barvy naopak).

SUMIKA THERMOFIL PP E020M										
	26,7 ± 0,1	5,3 ± 0,2	16,3 ± 0,1	39,4 ± 1,0	8,8 ± 0,2	3,8 ± 0,2	1287 ± 22	36,0 ± 0,2	59,0 ± 0,2	14,7 ± 1,0
+ 20 w. t. %	σ_Y [MPa]	ε_Y [%]	σ_B [MPa]	ε_B [%]	a_{ca+23} [kJ·m^{-2}]	a_{ca-35} [kJ·m^{-2}]	E_F [MPa]	σ_F [MPa]	SHORE D	MVR [cm^3·min^{-1}]
MOŘSKÁ ŘASA	22,0 ± 0,1	5,4 ± 0,4	20,5 ± 0,1	13,3 ± 0,1	5,6 ± 0,2	2,8 ± 0,3	1977 ± 31	40,1 ± 0,1	58,6 ± 0,3	1,5 ± 0,1
KUKUŘICE	24,0 ± 0,2	2,1 ± 0,1	21,9 ± 0,1	2,9 ± 0,2	3,8 ± 0,3	3,2 ± 0,1	1611 ± 49	41,6 ± 0,1	59,8 ± 0,4	45,2 ± 0,2
BANÁN	27,9 ± 0,2	4,7 ± 0,1	27,5 ± 0,3	5,6 ± 0,2	5,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2427 ± 38	40,5 ± 0,3	60,2 ± 0,2	0,8 ± 0,2
LEN	24,3 ± 0,3	5,1 ± 0,1	23,3 ± 0,2	8,3 ± 0,4	5,1 ± 0,1	2,8 ± 0,1	2126 ± 30	50,9 ± 0,3	59,3 ± 0,3	2,0 ± 0,2
JUTA	24,7 ± 0,1	3,1 ± 0,3	23,3 ± 0,2	5,3 ± 0,5	4,8 ± 0,2	3,1 ± 0,1	2449 ± 39	51,6 ± 0,1	58,9 ± 0,4	3,1 ± 0,2
KAPOK	19,4 ± 0,1	3,6 ± 0,2	17,9 ± 0,2	14,0 ± 0,3	3,4 ± 0,3	2,0 ± 0,3	1689 ± 19	52,3 ± 0,1	57,7 ± 0,5	5,2 ± 0,2
RAMIE	25,2 ± 0,1	5,4 ± 0,2	24,4 ± 0,1	7,5 ± 0,2	5,5 ± 0,2	2,8 ± 0,2	1922 ± 17	37,3 ± 0,2	58,9 ± 0,2	2,4 ± 0,2
TENCEL	22,3 ± 0,2	5,3 ± 0,3	20,4 ± 0,2	18,6 ± 0,1	4,7 ± 0,2	2,8 ± 0,1	1852 ± 7	38,5 ± 0,2	58,4 ± 0,2	3,1 ± 0,1
SOJA	23,4 ± 0,2	5,6 ± 0,3	22,6 ± 0,3	20,8 ± 0,3	7,1 ± 0,2	3,8 ± 0,3	1599 ± 34	40,2 ± 0,2	60,1 ± 0,2	3,9 ± 0,2
KONOPÍ	25,9 ± 0,2	5,2 ± 0,2	25,1 ± 0,1	7,5 ± 0,1	6,0 ± 0,3	3,4 ± 0,1	2234 ± 12	36,1 ± 0,1	59,6 ± 0,4	1,3 ± 0,1
BAMBUS	22,8 ± 0,3	2,9 ± 0,1	21,5 ± 0,2	4,8 ± 0,3	3,7 ± 0,2	1,9 ± 0,3	2250 ± 45	41,8 ± 0,1	60,7 ± 0,2	1,3 ± 0,1
KOKOS	22,5 ± 0,1	3,4 ± 0,2	21,3 ± 0,2	5,7 ± 0,2	4,3 ± 0,2	2,1 ± 0,2	1571 ± 9	44,1 ± 0,1	60,0 ± 0,3	8,3 ± 0,2
BAVLNA	25,5 ± 0,1	5,1 ± 0,1	24,2 ± 0,2	9,5 ± 0,4	6,7 ± 0,1	3,6 ± 0,2	2012 ± 22	39,7 ± 0,3	60,1 ± 0,2	1,0 ± 0,2
VELBLOUD PODSADA	22,4 ± 0,1	5,2 ± 0,1	21,0 ± 0,3	11,5 ± 0,6	5,6 ± 0,1	3,1 ± 0,2	1526 ± 11	44,3 ± 0,1	59,4 ± 0,3	2,5 ± 0,3
VELBLOUD SVRCHNÍ SRST	23,8 ± 0,1	4,8 ± 0,4	22,5 ± 0,3	9,0 ± 0,1	5,0 ± 0,1	3,2 ± 0,3	1604 ± 8	49,9 ± 0,2	59,3 ± 0,4	4,1 ± 0,2
ALPAKA PODSADA	21,9 ± 0,3	4,8 ± 0,3	20,3 ± 0,1	10,7 ± 0,3	6,3 ± 0,2	3,6 ± 0,2	1462 ± 10	37,7 ± 0,2	58,8 ± 0,3	2,2 ± 0,1
ALPAKA SVRCHNÍ SRST	21,7 ± 0,1	4,8 ± 0,2	20,2 ± 0,2	10,0 ± 0,2	5,7 ± 0,1	3,3 ± 0,1	1602 ± 19	41,3 ± 0,2	58,6 ± 0,1	1,9 ± 0,1
OVČÍ VLNA 40 - 60 μm	20,3 ± 0,2	3,2 ± 0,3	19,0 ± 0,1	5,9 ± 0,2	4,9 ± 0,2	3,0 ± 0,2	1634 ± 5	44,5 ± 0,2	58,8 ± 0,4	4,5 ± 0,1
OVČÍ VLNA 16 μm	22,7 ± 0,2	5,7 ± 0,2	20,6 ± 0,2	13,4 ± 0,4	5,0 ± 0,2	3,1 ± 0,2	1517 ± 22	44,5 ± 0,2	58,3 ± 0,3	2,8 ± 0,2

Příklad velice nízké adheze mezi přírodními vlákny a PP matricí je uveden na obr. 3.10.1, kde lze pozorovat lomovou plochu kompozitu PP + 20 hm. % BAMBUS a jasné znaky vytažení vláken z PP matrice namísto jejich přetržení. Již v této části je pro lepší představu o významu použití kompatibilizačních aditiv uveden SEM snímek lomové plochy stejného kompozitu, ovšem s použitím kompatibilizačního aditiva FUSABOND (PP + 20 hm. % BAMBUS + 4 hm. % FUSABOND). Je zřejmé, že v případě bez použití kompatibilizačního aditiva nedochází k dokonalému začlenění přírodního vlákna do PP matrice. Snímky lomových ploch pro vybrané kompozity obsahující kompatibilizační aditiva jsou uvedeny v kap. 3.12 níže a příloze č. 3 této práce.



Obr. 3.10.1 SEM snímky lomové plochy vstřikovaného kompozitu.
A – kompozit PP + 20 hm. % BAMBUS,
B - kompozit PP + 20 hm. % BAMBUS + 4 hm. % FUSABOND.

I bez použití kompatibilizačních aditiv bylo v případě vybraných mechanických vlastností dosaženo příznivých výsledků. Těmito vlastnostmi jsou napětí při přetržení σ_B, modul pružnosti v ohybu E_F a napětí na mezi pevnosti v ohybu σ_F.

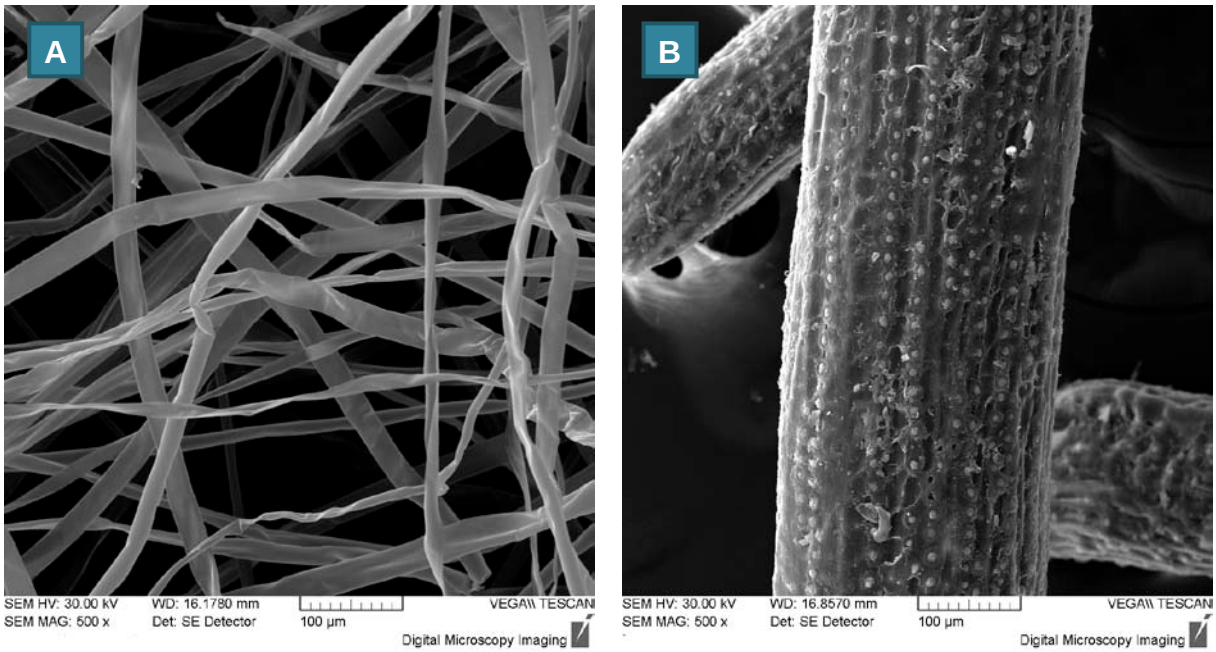
V případě napětí při přetržení dle teoretických předpokladů nedošlo v žádném případě k poklesu pod hodnotu čistého PP. Kompozit PP + 20 hm. % BANÁN zaznamenal nárůst σ_B na 168 % hodnoty čistého PP. Významně vyšších hodnot rovněž dosáhly kompozity PP s vlákny lnu, juty, konopí, bavlny, ramie, velbloudí svrchní srsti či ovčí vlny 16 µm. Ještě výraznějšího nárůstu bylo dosaženo v případě

modulu pružnosti v ohybu a to u kompozitu PP + 20 hm. % JUTA a to na 190 % hodnoty čistého PP.

Méně ale stále poměrně významně se zvýšily hodnoty E_F v případě kompozitů PP a vláken banánu, lnu, konopí, bambusu. V rámci hodnocení kompozitu z pohledu E_F je nutné zmínit, že je otázkou konkrétní aplikace a konstrukčního řešení výrobku, zda li je vhodnější materiál s vyšším či nižším modulem pružnosti. V případě konstantní hodnoty meze pevnosti dochází totiž u materiálu s vyšším modulem pružnosti k porušení při nižší hodnotě deformace a naopak pro materiál s nižším modulem pružnosti.

Napětí na mezi pevnosti v ohybu σ_F opět u žádného z kompozitů nepokleslo pod hodnotu čistého PP, ovšem některé kompozity se svými hodnotami značně přiblížily hodnotě čistého PP a maximální nárůst v případě kompozitu PP + 20 hm. % KAPOK byl pouze na 145 % hodnoty čistého PP. Opět lze vytipovat několik typů vláken, jejichž přídavkem v poměru 20 hm. % do PP lze dosáhnout uspokojivých výsledků. Zejména se jedná o vlákna lnu, juty, kokosu, bavlny, velbloudí svrchní srsti či ovčí vlny 16µm.

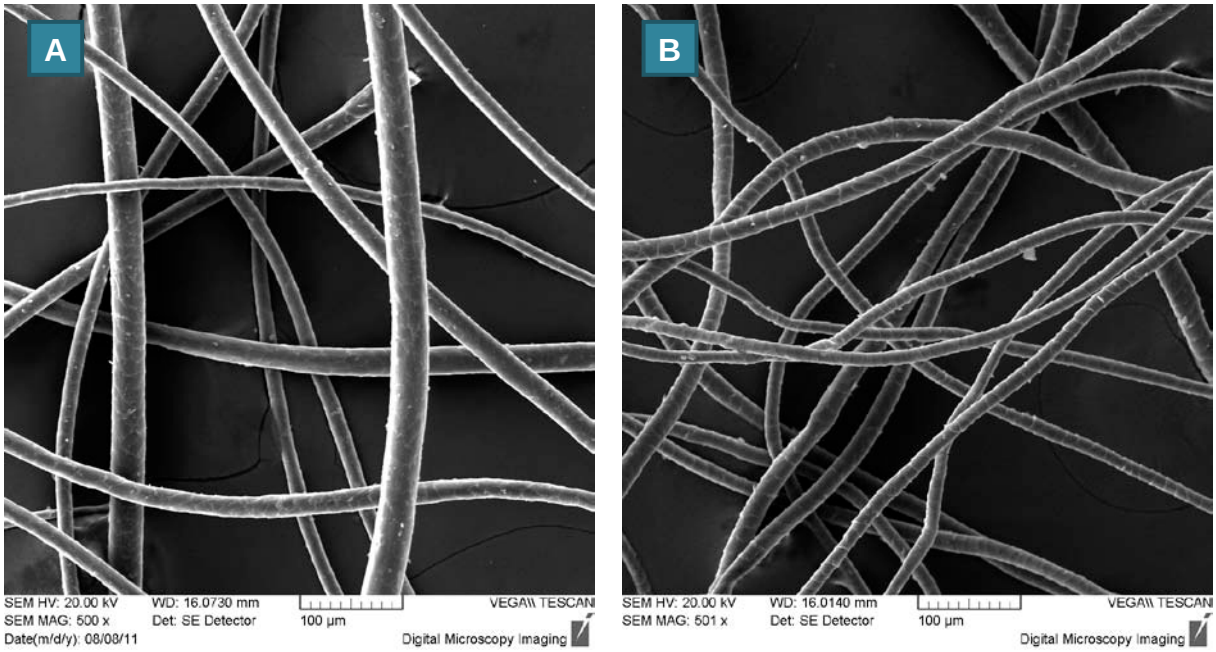
Vlastnost, která zůstala prakticky přídavkem přírodních vláken nezměněna je tvrdost SHORE D a při zužování výběru je tedy možné jí přiřadit marginální význam.



Obr. 3.10.2 SEM snímky vláken kapoku (A) a kokosu (B)

Mechanické vlastnosti přírodních kompozitů s termoplastickou PP matricí jsou významně závislé na typu obsažených přírodních vláken. Zcela zásadní význam má

poté velikost, tvar a drsnost povrchu přírodního vlákna. Tento aspekt je detailně řešen v závěru této práce, ale již v této fázi je nutné si v tomto kontextu uvědomit, jak rozdílně mohou jednotlivá přírodní vlákna rostlinného a živočišného původu vypadat. Na obr. 3.10.2 je uvedeno srovnání vláken kapoku a kokosu, kde je možné pozorovat zcela zásadní rozdíl jednak v průměru vláken a jednak v drsnosti povrchu obou typů vláken. Při stejném hmotnostním procentu (hm. %) mají vlákna kapoku s výrazně menším průměrem několikanásobně vyšší styčnou plochu s PP matricí na rozdíl od vláken kokosu. Drsnost vláken se podílí na mechanickém ukotvení vlákna v PP matrici, pakliže toho není dosahováno pomocí použití kompatibilizačního aditiva. Obě tyto vlastnosti jsou různé napříč vybranými typy přírodních vláken. Vlákna živočišného původu nevykazují již tak výrazné odlišnosti mezi jednotlivými typy a i proto lze pozorovat jistou vyšší kompaktnost mezi výsledky mechanických zkoušek kompozitů s těmito vlákny. Na obr. 3.10.3 je provedeno srovnání vláken velbloudí podsady a ovčí vlny 16 µm.



Obr. 3.10.3 SEM snímky vláken velbloudí podsady (A) a ovčí vlny 16 µm (B)

Jak bylo výše uvedeno, je nedílným hodnotícím kritériem i cena přírodního vlákna, která se samozřejmě podílí na celkové ceně kompozitu. Jelikož jedním z hlavních motivů použití přírodních vláken je vedle optimalizace užitných vlastností materiálu i úspora materiálových nákladů, je cílem použití takových vláken, jejichž cena je minimální při zachování pozitivního vlivu na vlastnosti výsledného kompozitu. S ohledem na tento fakt je zřejmé, že prakticky nemá význam uvažovat jako plnivu

PP matrice o typech vláken, která mají sice významně pozitivní vliv na vlastnosti výsledného kompozitu, ale svoji cenou několikanásobně převyšují cenu určitých typů vláken, která mechanické vlastnosti neposunují tak vysoko, ovšem za vynaložení výrazně menších nákladů. Je tedy nutné hledat kompromisní řešení mezi těmito dvěma úhly pohledu. Na ceně se podílí samozřejmě i dostupnost jednotlivých typů vláken resp. to, jak daleko se od sebe nacházejí místa produkce vláken a místa zpracování vláken do přírodních kompozitů. Pro účely této práce byl stanoven limit ceny na 33 % z ceny použitého PP jako materiálu matrice, tak aby bylo dosaženo při přídavku 30 hm. % alespoň 20 % úspory z ceny čistého PP použitého jako materiálu matrice.

Na základě výše uvedených výsledků zkoušek mechanických vlastností, měření objemového indexu toku taveniny a s ohledem na cenovou a fyzickou dostupnost byly pro další použití s kompatibilizačními aditivy a různými obsahy přírodních vláken vybrány následující typy vláken:

- LEN
- JUTA
- KOKOS
- BAVLNA
- KONOPÍ
- VLNA 16 µm.

3.11 PŘÍPRAVA GRANULÁTU A ZKUŠEBNÍCH VZORKŮ KOMPOZITŮ S POUŽITÍM KOMPATIBILIZAČNÍCH ADITIV

Příprava granulátu kompozitů PP a přírodních vláken vybraných v předchozí kapitole s použitím kompatibilizačních aditiv je prakticky identická jako v případě receptur bez kompatibilizačních aditiv. Vybraná kompatibilizační aditiva byla dávkována v příslušném poměru jako směs s PP matricí přímo do šnekového podavače. Technologické parametry procesu kompaundace a granulace jsou z důvodu srovnatelnosti dosažených výsledků zachovány a uvedeny v tab. 3.6.1. Stejně tomu je i v případě vstřikování vzorků pro zkoušky mechanických vlastností. Technologické parametry vstřikování jsou opět zachovány a uvedeny v tab. 3.8.1.

Zastoupení jednotlivých složek příslušných kompozitů je uvedeno v tab. 3.11.1. Kombinace složení jednotlivých kompozitů byly rozšířeny kromě kompatibilizačních aditiv i o různé obsahy přírodních vláken, konkrétně 10 hm. % a 30 hm. %.

Tab. 3.11.1 Přehled receptur kompozitů s použitím kompatibilizačních aditiv.

MATRICE +	SUMIKA THERMOFIL PP E020M +					
OBSAH VLÁKEN	10 w. t. % / 20 w. t. % / 30 w. t. %					
KOMPATIBILIZAČNÍ ADITIVUM	1,5 w. t. % SMART / 4 w. t. % FUSABOND / 3 w. t. % STRUKTOL					
TYP VLÁKNA	LEN	JUTA	KOKOS	KONOPÍ	BAVLNA	OVČÍ VLNA 16 µm

3.12 VÝSLEDKY ZKOUŠEK MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ KOMPOZITŮ S KOMPATIBILIZAČNÍMI ADITIVY, MĚŘENÍ MVR A SEM SNÍMKY

Na granulátu příslušných kompozitů s kompatibilizačními aditivy viz tab. 3.11.1 bylo provedeno měření objemového indexu toku taveniny MVR a na vstřikovaných vzorcích provedeny mechanické zkoušky dle tab. 3.9.1. Výsledky jsou uvedeny dle jednotlivých typů mechanických zkoušek níže a pro porovnání jsou uvedeny i hodnoty mechanických vlastností kompozitů bez kompatibilizačních aditiv. Oranžovou resp. zelenou barvou je vždy odlišeno prvních 5 nejvyšších resp. nejnižších hodnot a tyto jsou vzestupně odstupňovány podle odstínu od nejsvětlejšího po nejtmavší.

3.12.1 ZKOUŠKA TAHEM – NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU - σ_Y

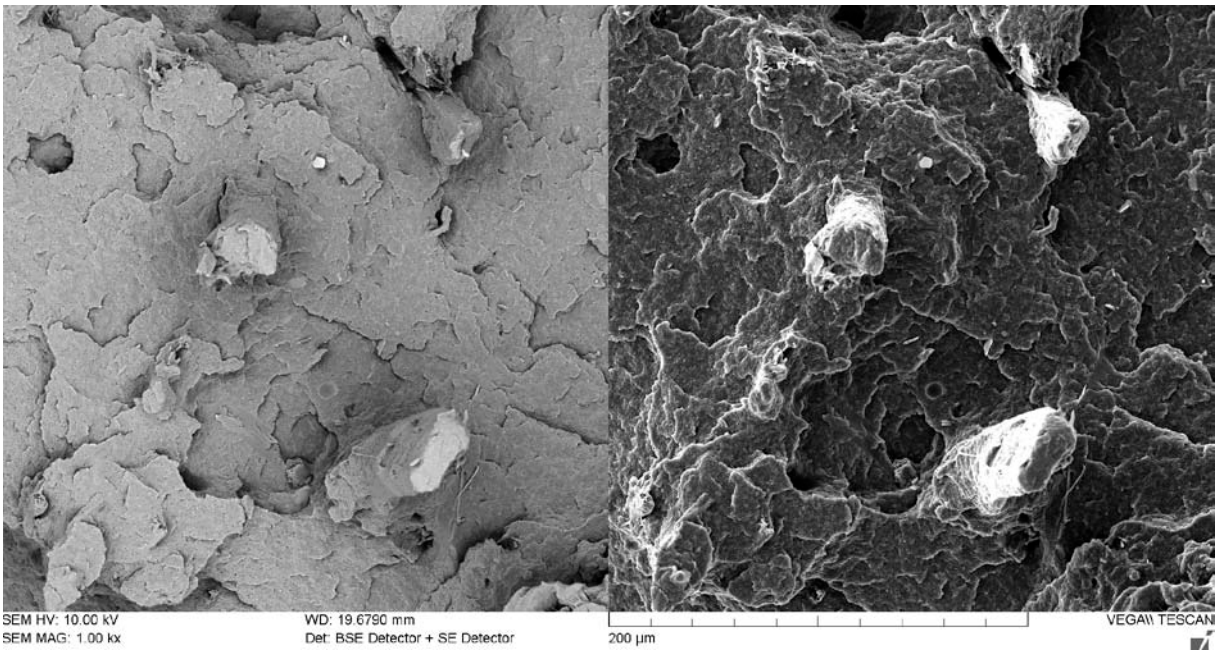
V tab. 3.12.1 si lze povšimnout, že použitím kompatibilizačních aditiv došlo k výraznému nárůstu napětí na mezi kluzu pro všechny typy kompatibilizačních aditiv. Největší nárůst zaznamenal kompozit PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART, kdy došlo k nárůstu na 179 % hodnoty čistého PP.

Dále výrazně vzrostlo napětí na mezi kluzu u kompozitů obsahující len, bavlnu a konopí. Toto koresponduje jednak s faktem, že kompatibilizační aditivum výrazně zlepšilo adhezi vláken k PP matrici, což je možné pozorovat např. na SEM snímku lomové plochy kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART (viz obr. 3.12.1), kde je patrné velmi kvalitní spojení (obalení) PP matrice a vláken a jednak

faktem, že uvedená vlákna patří k pevnějším, co se tahové pevnosti týká ve srovnání s ostatními přírodními vlákny viz tab. 2.2.2.

Tab. 3.12.1 Výsledky zkoušky tahem – napětí na mezi kluzu.

NAPĚTÍ NA MEZI KLUZU [MPa]							
ISO 527/1B/50 v = 50 mm·min^{-1}	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	26,7 ± 0,1	29,7 ± 0,2	27,7 ± 0,1	27,6 ± 0,3
+	10	LEN	25,7 ± 0,3	37,7 ± 0,2	31,8 ± 0,1	31,2 ± 0,1
	20		24,3 ± 0,3	32,7 ± 0,2	32,1 ± 0,1	30,4 ± 0,1
	30		21,4 ± 0,3	45,8 ± 0,2	44,4 ± 0,2	37,9 ± 0,1
	10	JUTA	25,1 ± 0,3	37,8 ± 0,1	31,5 ± 0,2	35,9 ± 0,2
	20		24,7 ± 0,1	37,3 ± 0,2	35,7 ± 0,2	36,1 ± 0,3
	30		24,2 ± 0,1	47,8 ± 0,2	38,0 ± 0,1	39,2 ± 0,3
	10	KOKOS	26,2 ± 0,1	31,3 ± 0,1	28,3 ± 0,1	27,9 ± 0,1
	20		22,5 ± 0,1	31,2 ± 0,2	28,6 ± 0,2	28,1 ± 0,3
	30		21,1 ± 0,2	32,2 ± 0,1	28,3 ± 0,2	29,2 ± 0,3
	10	BAVLNA	26,4 ± 0,1	34,1 ± 0,2	29,9 ± 0,2	28,1 ± 0,2
	20		25,5 ± 0,3	34,2 ± 0,1	38,1 ± 0,1	30,7 ± 0,1
	30		23,9 ± 0,1	46,5 ± 0,2	35,7 ± 0,1	29,9 ± 0,3
	10	KONOPÍ	25,7 ± 0,1	37,7 ± 0,2	31,8 ± 0,2	29,9 ± 0,3
	20		25,9 ± 0,2	37,3 ± 0,1	34,9 ± 0,1	33,7 ± 0,2
	30		24,6 ± 0,2	45,8 ± 0,2	44,4 ± 0,2	39,9 ± 0,1
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	24,1 ± 0,2	32,8 ± 0,1	26,2 ± 0,3	28,1 ± 0,2
	20		22,7 ± 0,2	31,6 ± 0,2	26,4 ± 0,3	27,7 ± 0,3
	30		20,1 ± 0,2	36,5 ± 0,2	27,4 ± 0,3	26,9 ± 0,1



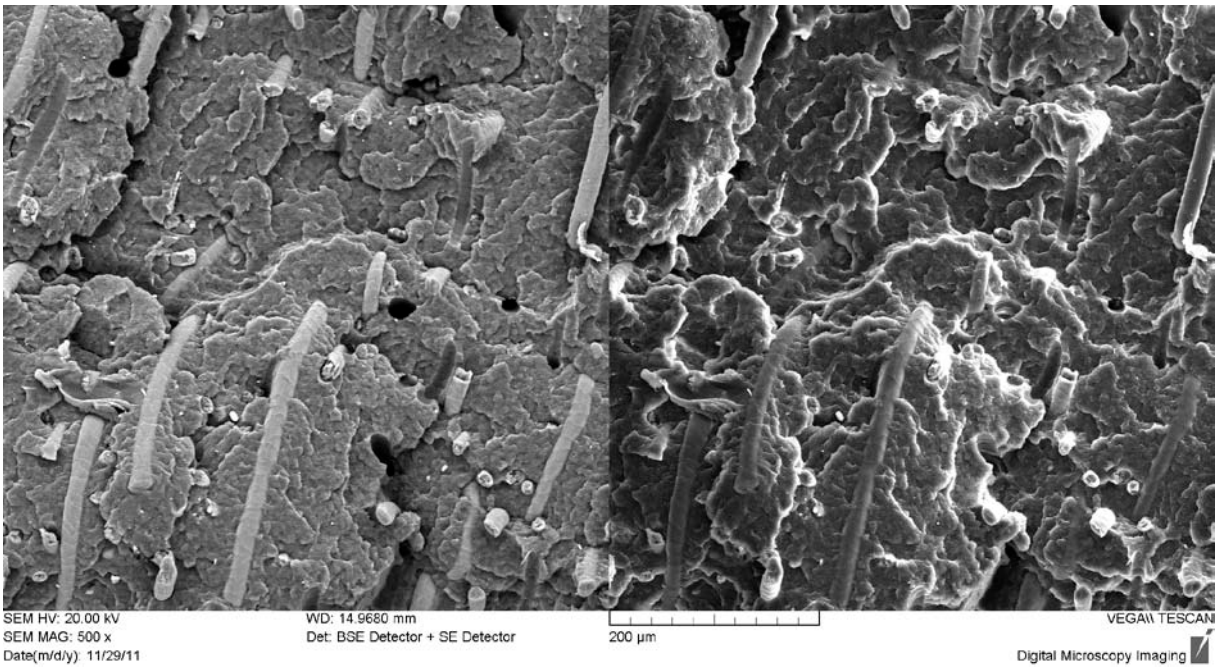
Obr. 3.12.1 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART

3.12.2 ZKOUŠKA TAHEM – POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ NA MEZI KLUZU - ε_Y

Hodnoty poměrného prodloužení na mezi kluzu jsou uvedeny v tab. 3.12.2. Porovnáním těchto výsledků a hodnot poměrného prodloužení při přetržení samotných vláken (viz tab. 2.2.2) je zřejmé, že tyto spolu významně souvisí, jelikož v rámci použití v kompozitu vykazují vlákna konopí, vlny, bavlny v příslušných procentech nejvyšší hodnoty ε_Y a zároveň nejvyšší hodnoty poměrného prodloužení při přetržení samotných vláken. Vlna dokonce v tomto ohledu převyšuje ostatní téměř desetinásobně. Důvodem proč tomu tak není při jejím použití v rámci kompozitu je patrně nižší adheze vláken k PP matrici i přes použití kompatibilizačního aditiva, což je patrné z obr. 3.12.2 níže, kde nelze pozorovat výrazně viditelné spojení vláken a PP matrice resp. obalení vláken polypropylenem. Dokonce je možné pozorovat i vytažení některých vláken z PP matrice.

Tab. 3.12.2 Výsledky zkoušky tahem – poměrné prodloužení na mezi kluzu.

POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ NA MEZI KLUZU [%]						
ISO 527/1B/50 v = 50 mm·min^{-1}	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,1	4,7 ± 0,1	6,0 ± 0,3
+	10	LEN	5,2 ± 0,1	6,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2	5,8 ± 0,2
	20		5,1 ± 0,1	5,7 ± 0,1	4,8 ± 0,3	4,9 ± 0,2
	30		5,4 ± 0,1	6,0 ± 0,2	4,9 ± 0,1	4,0 ± 0,2
	10	JUTA	3,6 ± 0,2	5,0 ± 0,3	3,7 ± 0,1	3,9 ± 0,2
	20		3,1 ± 0,3	4,7 ± 0,1	3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,2
	30		2,9 ± 0,2	4,4 ± 0,3	3,3 ± 0,2	3,0 ± 0,1
	10	KOKOS	4,2 ± 0,3	4,5 ± 0,3	4,8 ± 0,3	5,0 ± 0,1
	20		3,4 ± 0,2	4,4 ± 0,1	3,9 ± 0,1	4,3 ± 0,3
	30		3,1 ± 0,2	4,7 ± 0,2	4,6 ± 0,1	4,1 ± 0,2
	10	BAVLNA	6,0 ± 0,1	6,4 ± 0,1	5,8 ± 0,2	5,2 ± 0,3
	20		5,5 ± 0,1	5,7 ± 0,1	4,8 ± 0,2	4,5 ± 0,1
	30		4,4 ± 0,1	5,3 ± 0,1	5,2 ± 0,2	4,6 ± 0,2
	10	KONOPÍ	6,0 ± 0,2	6,4 ± 0,3	5,4 ± 0,1	5,9 ± 0,3
	20		5,2 ± 0,1	6,7 ± 0,2	5,3 ± 0,1	5,1 ± 0,2
	30		4,9 ± 0,3	6,0 ± 0,1	4,7 ± 0,1	5,3 ± 0,2
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	6,2 ± 0,3	6,4 ± 0,3	5,4 ± 0,2	5,5 ± 0,0
	20		5,7 ± 0,2	5,3 ± 0,1	3,2 ± 0,1	5,5 ± 0,2
	30		5,4 ± 0,3	6,6 ± 0,2	5,8 ± 0,1	5,3 ± 0,2

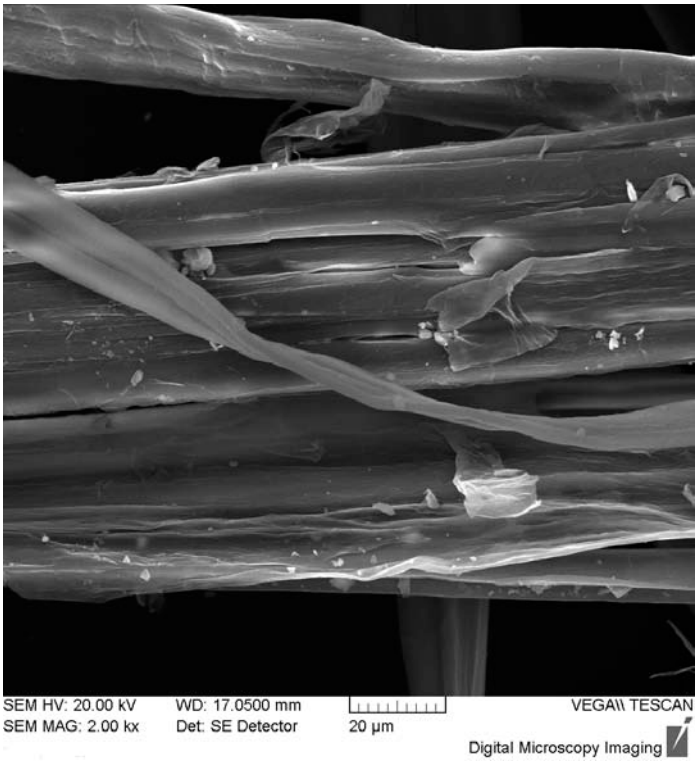


Obr. 3.12.2 SEM snímek lomové plochy kompozitu

PP + 10 hm. % VLNA 16 µm + 1,5 hm. % SMART

3.12.3 ZKOUŠKA TAHEM – NAPĚTÍ PŘI PŘETRŽENÍ - σ_B

Podobně jako v předchozích případech vykazují nejvýraznější nárůst napětí při přetržení ve srovnání s čistým PP kompozity obsahující konopí viz tab. 3.12.3.

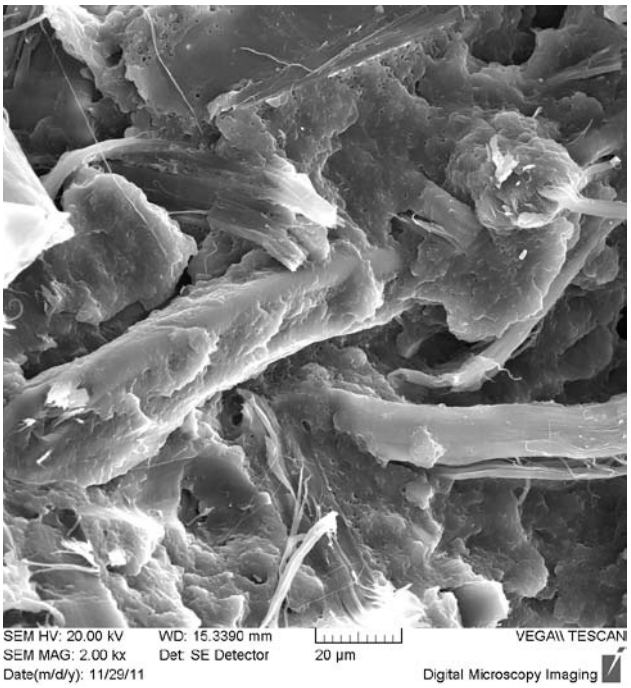


Obr. 3.12.3 SEM snímek vlákna konopí

V kombinaci s kompatibilizačním aditivem FUSABOND a 30 hm. % vláken se jedná o nárůst na 356 % hodnoty čistého PP. Tento masivní nárůst je způsoben jednak poměrně hrubým povrchem vláken konopí (viz obr. 3.12.3 výše), který měl za následek díky kvalitnímu mechanickému spojení s PP matricí výrazný nárůst napětí při přetržení již v kompozitu bez použití kompatibilizačních aditiv a jednak výraznou adhezí při použití kompatibilizačních aditiv, což je patrné ze snímku lomové plochy kompozitu PP + 30 hm. % KONOPÍ + 4 hm. % FUSABOND (viz obr. 3.12.4), kde lze pozorovat pevné spojení vláken konopí a PP matrice demonstrované zpřetrhanými vlákny konopí, namísto vytaženými. Nedílnou stránkou výrazného nárůstu napětí při přetržení kompozitů s konopím je vysoká tahová pevnost samotných konopných vláken viz tab. 2.2.2.

Tab. 3.12.3 Výsledky zkoušky tahem – napětí při přetržení

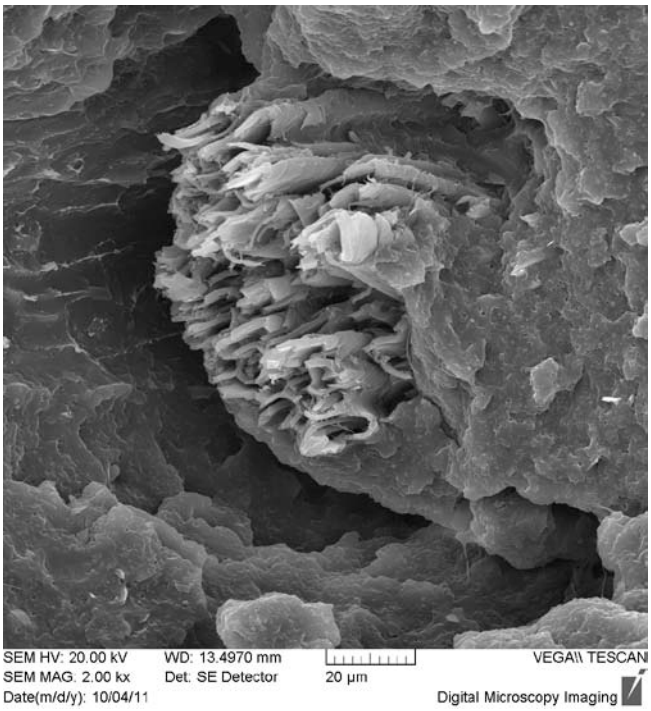
NAPĚTÍ PŘI PŘETRŽENÍ [MPa]						
ISO 527/1B/50 v = 50 mm·min^{-1}	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	16,3 ± 0,1	20,5 ± 0,1	19,3 ± 0,3	22,2 ± 0,1
+	10	LEN	19,2 ± 0,2	34,6 ± 0,2	28,7 ± 0,2	22,3 ± 0,2
	20		23,3 ± 0,2	31,7 ± 0,1	31,3 ± 0,1	29,8 ± 0,2
	30		24,8 ± 0,3	43,5 ± 0,1	30,0 ± 0,1	29,9 ± 0,2
	10	JUTA	20,2 ± 0,3	36,5 ± 0,3	30,1 ± 0,1	30,3 ± 0,3
	20		23,3 ± 0,2	36,3 ± 0,1	34,5 ± 0,1	35,4 ± 0,2
	30		23,9 ± 0,1	41,3 ± 0,1	37,2 ± 0,3	37,9 ± 0,3
	10	KOKOS	20,7 ± 0,1	29,8 ± 0,2	26,1 ± 0,1	23,1 ± 0,3
	20		21,3 ± 0,2	29,1 ± 0,2	24,7 ± 0,1	27,1 ± 0,1
	30		24,9 ± 0,3	31,5 ± 0,2	26,8 ± 0,1	26,9 ± 0,1
	10	BAVLNA	17,1 ± 0,3	32,6 ± 0,1	28,5 ± 0,1	25,4 ± 0,2
	20		24,2 ± 0,2	33,1 ± 0,2	37,4 ± 0,1	30,9 ± 0,2
	30		23,9 ± 0,2	46,4 ± 0,1	34,9 ± 0,2	32,1 ± 0,3
	10	KONOPÍ	30,5 ± 0,2	48,5 ± 0,1	41,6 ± 0,3	30,3 ± 0,2
	20		37,1 ± 0,1	49,5 ± 0,2	47,3 ± 0,2	44,3 ± 0,3
	30		39,9 ± 0,1	57,7 ± 0,1	58,1 ± 0,2	47,2 ± 0,2
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	20,5 ± 0,1	31,9 ± 0,2	23,7 ± 0,2	25,8 ± 0,1
	20		20,6 ± 0,2	30,3 ± 0,1	25,1 ± 0,2	26,9 ± 0,3
	30		25,6 ± 0,1	36,3 ± 0,1	26,0 ± 0,2	27,2 ± 0,3



Obr. 3.12.4 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. % FUSABOND

3.12.4 ZKOUŠKA TAHEM – POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ - ε_B

Hodnoty poměrného prodloužení uvedené v tab. 3.12.4 opět do značné míry korespondují s vlastnostmi samotných vláken.



Obr. 3.12.5 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 10 hm. % KOKOS + 3 hm. % STRUKTOL.

Jak je totiž z uvedené tabulky patrné, nejlepších – sice zhruba třetinových ve srovnání s čistým PP – hodnot dosáhly kompozity s obsahem vlněných a kokosových vláken. Porovnáním s tab. 2.2.2 (a bylo to již uvedeno výše) lze zjistit, že vlněné vlákno má značně vyšší hodnoty poměrného prodloužení při přetržení stejně jako vlákno kokosové. V případě vláken vlněných se tento efekt nemůže projevit výrazněji díky nižší adhezi vláken k PP matrici viz obr. 3.12.5. V případě kompozitu PP + 10 hm. % KOKOS + 3 hm. % STRUKTOL se zřejmě jedná o sníženou účinnost tohoto typu aditiva a může tak docházet k částečnému vytahování a natahování vláken v PP matrici před porušením vzorku, což může způsobit nárůst celkové hodnoty poměrného prodloužení při přetržení viz obr. 3.12.5. Na uvedeném snímku je vyobrazeno přetržené kokosové vlákno ve své zadní části již odlehlé od PP matrice, což může být známka o jeho prvotním natahování v matrici před celkovým porušením.

Tab. 3.12.4 Výsledky tahové zkoušky – poměrné prodloužení při přetržení.

POMĚRNÉ PRODLOUŽENÍ PŘI PŘETRŽENÍ [%]							
ISO 527/1B/50 v = 50 mm·min^{-1}	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	39,4 ± 1,0	38,0 ± 0,6	30,5 ± 0,4	20,3 ± 0,6
+	10	LEN	10,4 ± 0,2	9,4 ± 0,3	6,8 ± 0,1	7,1 ± 0,4
	20		8,3 ± 0,4	10,7 ± 0,5	7,5 ± 0,6	6,6 ± 0,7
	30		6,9 ± 0,3	7,1 ± 0,5	7,0 ± 0,4	5,9 ± 0,5
	10	JUTA	5,9 ± 0,1	8,2 ± 0,4	5,9 ± 0,3	5,2 ± 0,6
	20		5,3 ± 0,5	7,4 ± 0,6	5,0 ± 0,1	4,6 ± 0,4
	30		4,1 ± 0,3	5,4 ± 0,6	4,3 ± 0,2	4,0 ± 0,3
	10	KOKOS	7,1 ± 0,4	8,3 ± 0,3	9,3 ± 0,4	13,8 ± 0,3
	20		5,7 ± 0,2	9,5 ± 0,3	5,6 ± 0,7	6,0 ± 0,7
	30		3,1 ± 0,5	7,2 ± 0,3	7,2 ± 0,1	7,0 ± 0,7
	10	BAVLNA	11,2 ± 0,3	11,5 ± 0,3	9,7 ± 0,5	7,2 ± 0,7
	20		9,5 ± 0,4	8,8 ± 0,4	5,9 ± 0,6	5,3 ± 0,7
	30		7,9 ± 0,3	5,7 ± 0,4	6,5 ± 0,6	4,9 ± 0,6
	10	KONOPÍ	8,4 ± 0,3	9,2 ± 0,5	7,3 ± 0,6	6,9 ± 0,4
	20		7,5 ± 0,1	8,9 ± 0,5	7,1 ± 0,5	5,8 ± 0,4
	30		7,1 ± 0,2	6,9 ± 0,6	4,9 ± 0,4	5,7 ± 0,5
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	16,7 ± 0,3	11,9 ± 0,7	15,5 ± 0,4	13,1 ± 0,6
	20		13,4 ± 0,4	12,3 ± 0,4	4,7 ± 0,3	8,9 ± 0,4
	30		8,7 ± 0,1	8,2 ± 0,6	10,8 ± 0,5	7,8 ± 0,3

3.12.5 ZKOUŠKA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY +23 °C – a_{ca+23}

Z tab. 3.12.5, kde jsou uvedeny výsledky vrubové houževnatosti CHARPY +23 °C, je zřejmé, že se ani v jednom případě se (i na základě předpokladů uvedených v kap. 2.6.10) nepodařilo žádnou kombinací PP – VLÁKNO - KOMPATIBILIZAČNÍ ADITIVUM dosáhnout hodnoty čistého PP. Nejvíce se čistému PP přiblížily svými hodnotami kompozity obsahující vlákna bavlny ovšem bez kompatibilizačních aditiv. S kompozitů, které kompatibilizační aditivum obsahují poté kompozit PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. SMART nebo 4 hm. % FUSABOND. Rovněž kompozit PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 SMART se svou vrubovou houževnatostí při +23°C přiblížil hodnotě čistého PP. V maximu se ale jedná pouze o 77 % hodnoty čistého PP. Ještě výraznější pokles zaznamenaly kompozity využívající jako kompatibilizační aditivum přípravek STRUKTOL, kdy kompozit PP + 10 hm. % LEN + 3 hm. % STRUKTOL

vykazuje hodnotu vrubového houževnatosti při +23 °C na úrovni 44 % hodnoty čistého PP.

Tab. 3.12.5 Výsledky zkoušky vrubové houževnatosti CHARPY +23 °C

VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY +23 °C [kJ·m^{-2}]							
ISO 179-1/1eA	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA				
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL	
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	8,8 ± 0,2	10,1 ± 0,4	7,7 ± 0,3	8,3 ± 0,2	
+	10	LEN	5,0 ± 0,1	5,7 ± 0,2	4,8 ± 0,4	3,9 - 0,1	
	20		5,1 ± 0,1	5,5 ± 0,3	4,8 ± 0,3	4,4 ± 0,1	
	30		5,9 ± 0,2	6,2 ± 0,1	4,4 ± 0,1	5,1 - 0,2	
	10	JUTA	4,8 ± 0,3	5,4 ± 0,3	4,6 ± 0,1	4,2 ± 0,3	
	20		4,8 ± 0,2	5,6 ± 0,1	4,4 ± 0,1	4,8 ± 0,2	
	30		5,9 ± 0,3	6,3 ± 0,1	5,4 ± 0,3	4,3 ± 0,3	
	10	KOKOS	5,0 ± 0,1	5,6 ± 0,2	5,1 ± 0,3	4,9 ± 0,1	
	20		4,3 ± 0,2	6,4 ± 0,1	4,5 ± 0,1	5,0 ± 0,1	
	30		5,6 ± 0,2	5,4 ± 0,3	5,2 ± 0,1	5,7 ± 0,1	
	10	BAVLNA	6,3 ± 0,1	5,9 ± 0,1	5,0 ± 0,1	4,0 ± 0,1	
	20		6,7 ± 0,1	5,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	4,5 ± 0,2	
	30		6,9 ± 0,3	5,9 ± 0,1	4,6 ± 0,2	5,1 ± 0,1	
	10	KONOPÍ	5,0 ± 0,3	5,7 ± 0,1	5,1 ± 0,1	4,4 ± 0,1	
	20		6,0 ± 0,3	5,6 ± 0,1	4,7 ± 0,2	4,5 ± 0,1	
	30		6,1 ± 0,1	6,6 ± 0,1	6,4 ± 0,1	4,6 ± 0,3	
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	4,9 ± 0,2	5,6 ± 0,5	5,2 ± 0,4	4,1 ± 0,3	
	20		5,0 ± 0,2	5,5 ± 0,2	3,2 ± 0,4	4,5 ± 0,3	
	30		5,7 ± 0,1	5,6 ± 0,3	4,9 ± 0,,2	5,2 ± 0,3	

3.12.6 ZKOUŠKA VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI CHARPY -35 °C – a_{ca-35}

Zatímco v případě vrubové zkoušky houževnatosti při +23 °C jsou výsledky ne zcela uspokojivé, v případě okolní teploty – 35 °C se podařilo vybranými recepturami kompozitů dosáhnout srovnatelných hodnot, které vykazuje čistý PP viz tab. 3.12.6. Jedná se o kompozity PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. % SMART nebo 4 hm. % FUSABOND případně o kompozit PP + 20 (30) hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART.

Tab. 3.12.6 Výsledky zkoušky vrubové houževnatosti CHARPY -35 °C

VRUBOVÁ HOUŽEVNATOST CHARPY -35 °C [kJ·m^{-2}]							
ISO 179-1/1eA	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA				
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL	
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	3,8 ± 0,2	3,4 ± 0,1	3,3 ± 0,2	3,1 ± 0,2	
+	10	LEN	2,7 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,4 ± 0,3	2,5 ± 0,1	
	20		2,8 ± 0,1	3,6 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,1	
	30		2,7 ± 0,2	3,5 ± 0,2	2,6 ± 0,1	2,7 ± 0,1	
	10	JUTA	3,7 ± 0,2	2,9 ± 0,2	2,7 ± 0,1	2,9 ± 0,1	
	20		3,1 ± 0,1	3,8 ± 0,1	2,4 ± 0,1	3,0 ± 0,1	
	30		3,0 ± 0,2	3,7 ± 0,1	2,8 ± 0,3	3,1 ± 0,2	
	10	KOKOS	3,2 ± 0,2	3,1 ± 0,2	3,0 ± 0,1	2,8 ± 0,2	
	20		2,1 ± 0,2	3,4 ± 0,3	2,6 ± 0,1	2,5 ± 0,3	
	30		2,3 ± 0,1	2,7 ± 0,1	2,4 ± 0,3	2,3 ± 0,1	
	10	BAVLNA	3,6 ± 0,1	3,7 ± 0,1	3,0 ± 0,1	2,5 ± 0,1	
	20		3,6 ± 0,2	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,2	2,8 ± 0,1	
	30		3,3 ± 0,1	3,7 ± 0,2	3,1 ± 0,1	2,7 ± 0,1	
	10	KONOPÍ	3,4 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,5 ± 0,1	2,9 ± 0,1	
	20		3,4 ± 0,1	3,6 ± 0,2	3,0 ± 0,1	2,9 ± 0,2	
	30		3,5 ± 0,1	3,8 ± 0,3	3,9 ± 0,1	2,7 ± 0,2	
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	3,7 ± 0,1	3,1 ± 0,3	2,2 ± 0,1	3,1 ± 0,2	
	20		3,1 ± 0,2	2,8 ± 0,2	1,9 ± 0,1	3,0 ± 0,2	
	30		3,2 ± 0,1	3,2 ± 0,1	2,4 ± 0,2	3,0 ± 0,2	

3.12.7 ZKOUŠKA OHYBEM – MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU - E_F

Použitím kompatibilizačních aditiv došlo k dalšímu nárůstů modulu pružnosti v ohybu u vybraných kompozitů. Nejvýraznější nárůst je zaznamenán u kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART, kde se jedná o 264 % hodnoty čistého PP. Z dalších kompozitů využívajících přídavek kompatibilizačního aditiva zaznamenal také výraznější nárůst kompozit PP + 30 hm. % KONOPÍ + 4 hm. % FUSABOND a to ve výši 226 % hodnoty čistého PP. V případě zkoušky ohybem se odehrávají v části zkoušeného vzorku podobné mechanismy, které se odehrávají při zkoušce tahem. Jedná se o natahování vzorku na odvrácené straně zatěžování. Podobně jako při zkoušce tahem, konkrétně s ohledem na napětí na mezi kluzu, vykazuje zmíněný kompozit nejvýraznější nárůst ve srovnání s čistým PP. V tomto případě bylo dosaženo příznivého nárůstu modulu pružnosti v ohybu již bez použití kompatibilizačních aditiv, kdy kompozit PP + 30 hm. % JUTA popř. PP + 30 hm. % LEN dosáhly zhruba 233 % hodnot čistého PP.

Tab. 3.12.7 Výsledky zkoušky ohybem – modul pružnosti v ohybu.

MODUL PRUŽNOSTI V OHYBU [MPa]							
ISO 527/1B/1 v = 1 mm · min^{-1}	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	1287 ± 22	1427 ± 44	1305 ± 31	1192 ± 29
+	10	LEN	1525 ± 25	1955 ± 21	1647 ± 25	1550 ± 20
	20		2126 ± 30	1819 ± 33	1843 ± 39	1684 ± 29
	30		2850 ± 10	2868 ± 17	1941 ± 37	1850 ± 35
	10	JUTA	1852 ± 85	2454 ± 17	2016 ± 33	1852 ± 10
	20		2449 ± 39	2358 ± 40	2454 ± 26	2448 ± 44
	30		3150 ± 64	3398 ± 35	2502 ± 34	2650 ± 20
	10	KOKOS	1310 ± 11	1512 ± 15	1372 ± 10	1480 ± 5
	20		1571 ± 9	1629 ± 20	1449 ± 19	1497 ± 14
	30		1850 ± 29	1884 ± 17	1478 ± 12	1501 ± 25
	10	BAVLNA	1555 ± 7	1774 ± 31	1526 ± 32	1593 ± 11
	20		2012 ± 22	1752 ± 27	2004 ± 41	1742 ± 39
	30		2490 ± 31	2508 ± 38	1787 ± 29	1700 ± 61
	10	KONOPÍ	1658 ± 25	1953 ± 17	1711 ± 30	1590 ± 18
	20		2234 ± 12	2064 ± 20	1929 ± 49	1859 ± 27
	30		2489 ± 5	2586 ± 15	2916 ± 38	2012 ± 19
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	1293 ± 49	1704 ± 20	1290 ± 29	1490 ± 14
	20		1517 ± 22	1665 ± 15	1535 ± 34	1530 ± 11
	30		1550 ± 36	1710 ± 10	1422 ± 29	1600 ± 20

3.12.8 ZKOUŠKA OHYBEM – NAPĚTÍ NA MEZI PEVNOSTI V OHYBU - σ_F

Obdobně jako v případě modulu pružnosti v ohybu lze nahlížet i na výsledky napětí na mezi pevnosti v ohybu (viz tab. 3.12.8) jednotlivých kompozitů uvedených v tab. 3.9.2. Kompozit PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 % SMART vykazuje nárůst na 191 % hodnoty čistého PP. V tomto případě se projevil pozitivní efekt použití kompatibilizačních aditiv, kdy i ostatní vybrané kompozity s těmito aditivy převyšují svými hodnotami napětí na mezi pevnosti v ohybu kompozity, které kompatibilizační aditiva neobsahují. Za povšimnutí patrně stojí efekt použití kompatibilizačního aditiva SMART a FUSABOND v kombinaci s vlákny konopí. Bez použití kompatibilizačních aditiv vykazoval se zvyšujícím se obsahem vláken tento kompozit poměrně výrazný pokles napětí na mezi pevnosti v ohybu, zatímco s kompatibilizačními aditivy je tomu přesně naopak. Opět se jedná o poměrně výrazné nárůsty hodnot mechanických vlastností a patrně toto ukazuje na fakt, že v rámci ohybového namáhání bylo dosažené optimální kombinace délka vlákna – úprava adheze vlákna v PP matrici.

Tab. 3.12.8 Výsledky zkoušky ohybem – napětí na mezi pevnosti v ohybu.

NAPĚTÍ NA MEZI PEVNOSTI V OHYBU [MPa]						
ISO 178 v = 2 mm·min^{-1} F_0 = 2 N	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	34,8 ± 0,2	39,2 ± 0,1	35,9 ± 0,2	34,7 ± 0,2
+	10	LEN	42,2 ± 0,2	48,1 ± 0,2	41,2 ± 0,1	40,1 ± 0,1
	20		36,0 ± 0,2	45,1 ± 0,2	45,3 ± 0,1	41,6 ± 0,1
	30		33,1 ± 0,3	59,5 ± 0,2	44,1 ± 0,2	40,5 ± 0,3
	10	JUTA	44,3 ± 0,1	54,5 ± 0,1	45,4 ± 0,2	50,9 ± 0,3
	20		36,5 ± 0,1	52,4 ± 0,2	51,4 ± 0,2	51,6 ± 0,1
	30		34,3 ± 0,1	66,5 ± 0,2	50,8 ± 0,1	52,3 ± 0,1
	10	KOKOS	40,9 ± 0,1	44,3 ± 0,1	39,1 ± 0,1	37,3 ± 0,2
	20		34,3 ± 0,2	43,0 ± 0,2	40,6 ± 0,2	38,5 ± 0,2
	30		32,1 ± 0,2	48,9 ± 0,1	40,2 ± 0,2	40,2 ± 0,2
	10	BAVLNA	44,3 ± 0,3	46,6 ± 0,2	40,3 ± 0,2	36,1 ± 0,1
	20		37,1 ± 0,3	45,3 ± 0,1	48,3 ± 0,1	41,8 ± 0,1
	30		30,1 ± 0,1	57,9 ± 0,2	44,4 ± 0,1	44,1 ± 0,1
	10	KONOPÍ	40,4 ± 0,1	48,5 ± 0,2	41,6 ± 0,2	39,7 ± 0,3
	20		37,1 ± 0,1	49,5 ± 0,1	47,3 ± 0,1	44,3 ± 0,1
	30		33,8 ± 0,2	57,7 ± 0,2	58,1 ± 0,2	49,9 ± 0,2
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	39,9 ± 0,2	48,1 ± 0,1	35,9 ± 0,3	37,7 ± 0,2
	20		34,9 ± 0,2	45,4 ± 0,2	41,1 ± 0,3	41,3 ± 0,2
	30		33,7 ± 0,2	51,5 ± 0,2	38,8 ± 0,3	44,5 ± 0,2

3.12.9 ZKOUŠKA TVRDOSTI – SHORE D

Výsledky zkoušky tvrdosti SHORE D uvedené v tab. 3.12.9 ukazují, že tato vlastnost není výrazně citlivá na použití různých druhů kompatibilizačních aditiv či obsah vláken. Rozdíly navíc mohou být způsobeny samým principem této metody, kdy měřící hrot tvrdoměru SHORE D může být při měření umístěn na povrch vzorku tak, že tlačí přímo v místě vlákna a tímto může naměřená hodnota ovlivněna. V praxi je navíc běžné, že rozdíly v tvrdosti vstřikovaných dílů do 15% z nominální hodnoty jsou tolerovány, zejména pokud se jedná o plněné plasty z důvodu shora uvedeného.

Pokud by naměřený rozdíl např. v případě kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1.5 % hm. 5 SMART nebyl přičítán vlivu měření, pravděpodobně by se mohlo jednat o částečný síťující účinek aditiva SMART a v důsledku toho zvýšení tvrdosti materiálu bez ohledu na případný vliv měření.

Tab. 3.12.9 Výsledky zkoušky tvrdosti SHORE D.

TVRDOST SHORE D ISO 868 15 s 2 x 4 mm		hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA			
				BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL
SUMIKA THERMOFIL PP E020M		0	-	59,0 ± 0,4	61,8 ± 0,5	57,7 ± 0,3	59,2 ± 0,7
	+	10	LEN	60,1 ± 0,5	63,2 ± 0,3	60,2 ± 0,4	59,3 ± 0,5
		20		59,3 ± 0,3	62,7 ± 0,4	61,1 ± 0,6	61,7 ± 0,5
		30		58,9 ± 0,3	64,6 ± 0,3	60,7 ± 0,4	61,3 ± 0,5
		10	JUTA	59,6 ± 0,3	63,2 ± 0,4	60,8 ± 0,3	61,4 ± 0,5
		20		58,9 ± 0,4	62,9 ± 0,5	61,5 ± 0,3	61,8 ± 0,4
		30		58,8 ± 0,4	65,8 ± 0,3	62,7 ± 0,4	61,3 ± 0,4
		10	KOKOS	59,7 ± 0,4	62,0 ± 0,4	59,9 ± 0,3	60,9 ± 0,4
		20		60,0 ± 0,3	62,,1 ± 0,3	58,7 ± 0,3	61,3 ± 0,3
		30		60,1 ± 0,3	63,2 ± 0,5	61,4 ± 0,4	59,9 ± 0,2
		10	BAVLNA	59,7 ± 0,3	61,9 ± 0,4	60,4 ± 0,4	60,9 ± 0,3
		20		60,1 ± 0,5	62,4 ± 0,4	61,0 ± 0,3	60,7 ± 0,5
		30		62,1 ± 0,5	65,1 ± 0,4	61,2 ± 0,3	59,8 ± 0,6
		10	KONOPÍ	57,6 ± 0,5	63,5 ± 0,3	60,9 ± 0,3	62,4 ± 0,5
		20		59,6 ± 0,4	63,2 ± 0,4	61,1 ± 0,4	61,7 ± 0,6
		30		61,1 ± 0,5	65,3 ± 0,3	64,6 ± 0,4	60,9 ± 0,4
		10	OVČÍ VLNA 16 µm	59,4 ± 0,3	62,5 ± 0,3	59,3 ± 0,4	59,9 ± 0,5
		20		59,3 ± 0,3	62,5 ± 0,3	59,1 ± 0,4	61,2 ± 0,3
		30		60,4 ± 0,3	63,6 ± 0,4	60,0 ± 0,4	61,4 ± 0,2

3.12.10 OBJEMOVÝ INDEX TOKU TAVENINY – MVR

Výsledky měření objemového indexu toku taveniny jsou uvedeny v tab. 3.12.10. V rámci tohoto měření byla potvrzena výrobcem deklarovaná vlastnost kompatibilizačního aditiva SMART. Použitím tohoto aditiva při kompaundaci s přírodními vlákny a PP matricí dojde ke změně chování kompozitního materiálu s ohledem na závislost viskozity a smykového napětí v tavenině. Použitím tohoto aditiva dochází k výraznému zvýšení viskozity při nízkých smykových napětích a k následnému prudkému poklesu při vysokých smykových napětích. Jelikož měření indexu toku taveniny probíhá za velmi nízkých smykových napětí, jevil se kompozit jako prakticky netekutý, jelikož se nenalézal v takových oblastech smykových napětí, ve kterých má viskozitu srovnatelnou s ostatními polymery a v oblastech smykových napětí, kterým je tavenina vystavena při vstřikování. Z tohoto důvodu jsou v tab. 3.12.10 uvedeny prakticky bez výjimky nulové hodnoty MVR u kompozitů s použitým kompatibilizačním aditivem SMART. Obecně lze říci, že přídavek přírodních vláken objemový index toku snižuje, ovšem v případě kompozitu PP + 10 (20) (30) hm. % KOKOS + FUSABOND bylo dosaženo uspokojivých hodnot. Jak se následně

ukázalo při vstřikování reálných dílů, není nepřekonatelným problémem ani pokles objemového indexu toku taveniny na 50 % hodnoty čistého PP. Detailně viz níže.

Tab. 3.12.10 Výsledky měření MVR

OBJEMOVÝ INDEX TOKU TAVENINY [$cm^3 \cdot 10min^{-1}$]							
ISO 1133 180 °C 2,16 kg	hm. % VLÁKEN	TYP VLÁKNA	TYP ADITIVA				
			BEZ ADITIVA	SMART	FUSABOND	STRUKTOL	
SUMIKA THERMOFIL PP E020M	0	-	14,7 ± 1,0	0,9 ± 0,6	15,5 ± 0,4	8,7 ± 0,6	
+	10	LEN	6,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	5,2 ± 0,1	8,1 ± 0,1	
	20		2,0 ± 0,2	0,1 ± 0,1	4,0 ± 0,1	6,6 ± 0,2	
	30		2,2 ± 0,2	0,0 ± 0,0	3,3 ± 0,1	6,4 ± 0,1	
	10	JUTA	4,8 ± 0,1	0,1 ± 0,1	6,0 ± 0,1	5,1 ± 0,1	
	20		3,1 ± 0,2	0,1 ± 0,1	3,7 ± 0,2	4,6 ± 0,1	
	30		1,7 ± 0,1	0,0 ± 0,0	2,6 ± 0,2	4,7 ± 0,1	
	10	KOKOS	11,2 ± 0,1	0,3 ± 0,1	13,0 ± 0,2	8,5 ± 0,2	
	20		8,3 ± 0,2	0,1 ± 0,1	11,7 ± 0,2	6,0 ± 0,1	
	30		6,5 ± 0,2	0,1 ± 0,1	9,6 ± 0,1	5,1 ± 0,1	
	10	BAVLNA	5,8 ± 0,2	0,0 ± 0,0	3,8 ± 0,1	7,4 ± 0,2	
	20		1,0 ± 0,2	0,0 ± 0,0	1,6 ± 0,1	5,3 ± 0,2	
	30		1,6 ± 0,2	0,0 ± 0,0	1,9 ± 0,1	4,1 ± 0,2	
	10	KONOPÍ	7,2 ± 0,1	0,0 ± 0,0	3,2 ± 0,1	7,9 ± 0,1	
	20		1,3 ± 0,1	0,0 ± 0,0	2,4 ± 0,1	5,8 ± 0,1	
	30		2,1 ± 0,1	0,0 ± 0,0	0,4 ± 0,1	5,7 ± 0,1	
	10	OVČÍ VLNA 16 µm	10,2 ± 0,1	0,1 ± 0,1	8,0 ± 0,2	9,3 ± 0,1	
	20		2,8 ± 0,2	0,3 ± 0,1	4,2 ± 0,1	8,9 ± 0,1	
	30		2,5 ± 0,1	0,2 ± 0,1	3,3 ± 0,1	5,5 ± 0,1	

3.13 VSTŘIKOVÁNÍ REÁLNÝCH DÍLŮ Z KOMPOZITŮ FINÁLNÍCH RECEPTUR

Cílem této části experimentální práce je ověření možnosti uplatnění materiálů obsahujících přírodní fáze při vstřikování dílů pro automobilový průmysl. Vstřikování pro účely této práce spočívá v zastřikování sériové textilie standardním materiálem s přídavkem přírodních vláken a jejich vliv na samotný výrobní proces a na výsledný díl. Díl, který je vyráběn zastřikováním textilie, byl zvolen z důvodu pro interiérové díly nevyhovujícího vzhledu povrchu vstřikovaných dílů z přírodních kompozitů.

3.13.1 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH MATERIÁLŮ

S ohledem na výsledky zkoušek mechanických vlastností a měření objemového indexu toku taveniny byly pro vstřikování reálných dílů vybrány následující kompozity:

- PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART
- PP + 20 hm % KOKOS + 1,5 hm. % SMART
- PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 μm + 1,5 hm. % SMART

Kompozit PP a juty byl vybrán zejména kvůli vysokým hodnotám vybraných mechanických vlastností (σ_F, E_F, σ_Y, $a_{ca\text{-}35}$), ceně vláken hluboko pod 33% ceny materiálu PP matrice a dobré dostupnosti vláken juty. 30 % obsah vláken byl zvolen s cílem dosažení co nejvýznamnějšího poklesu ceny výsledného kompozitu při dosažení vysokých hodnot vybraných mechanických vlastností.

Vysoký objemový index toku taveniny kompozitu PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART, uspokojivá hodnota vrubové houževnatosti při +23 °C, celosvětová dostupnost a velmi nízká cena, která se v některých zejména asijských lokalitách přibližuje nule, jelikož se lokálně jedná o odpadní surovinu, byla důvodem výběru této receptury pro vstřikování reálného dílu pro automobilový průmysl.

Kompozit PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 μm + 1,5 hm. % SMART byl zvolen zejména z důvodu chybějících informací o konkrétním zpracování ovčí vlny v kompozitech se syntetickou termoplastickou matricí i přes její velmi dobrou lokální dostupnost a příznivou cenu, která by rovněž mohla výrazně snížit cenu výsledného kompozitu v porovnání s cenou čistého PP.

3.13.2 CHARAKTERISTIKA VSTŘIKOVANÉHO DÍLU

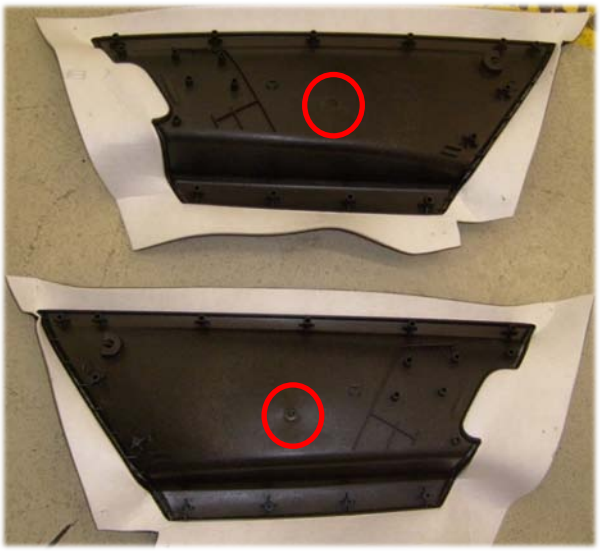
Jedná se o interiérový díl, který tvoří segment výplně zadních dveří automobilu ŠKODA FABIA A05. Vstřikovány jsou současně díly pro levé a pravé dveře. Oba díly mají celkovou hmotnost 800 g a jsou zobrazeny na obr. 3.13.1.

Obr. 3.13.1 Segmenty dveřních výplní pro zadní dveře automobilu Škoda FABIA A05.

Zaformování je provedeno následujícím způsobem: Vzhledová část dílů je tvořena zastříknutou textilií, která je umístěna před spuštěním výrobního cyklu pomocí manipulátoru na pohyblivou stranu nástroje. Nevzhledová strana dílů je umístěna na stranu tvárníku, který je upnut na pevnou stranu stroje. K této straně stroje přiléhá také vstřikovací jednotka. Během otevírání nástroje dochází k pohybu tahačů jader umístěných na pohyblivé straně nástroje, které odformovávají podkosové oblasti dílu. Díky tomu vstřikované díly zůstávají na pevné straně. Po plném otevření nástroje následuje pohyb hlavní vyhazovací desky pomocí jednoho okruhu tahačů jader. Hlavní vyhazovací deska, do které jsou ukotveny přímé vyhazovače, šikmé vyhazovače a přidržovací lišty, má za úkol uvolnit díl z pevné strany nástroje tak, aby převzetí vyrobených dílů manipulátorem bylo snadné a co možná nejrychlejší viz obr. 3.13.3.

Na pevné straně vstřikovacího nástroje jsou umístěny konektory pro 6 topných pásem vyhřívaného vtokového systému. Temperace nástroje je zajišťována pomocí šesti temperačních okruhů na straně tvárníku a pěti temperačních okruhů na straně tvárnice. Z dalších médií byly již zmíněny dva hydraulické okruhy tahačů jader na straně pohyblivé a jeden hydraulický okruh tahačů jader na pevné straně.

Na základě Moldflow analýzy byl navržen vtokový systém se dvěma uzavíratelnými tryskami, které jsou umístěny přímo do dílu. Nedochází tak k nežádoucímu posunu textilie během fáze vstřiku a odpadá též vtokový zbytek. Na obr. 3.13.2 je vyobrazeno umístění vtokových ústí do nevzhledové plochy vstřikovaných dílů.



Obr. 3.13.2 Označení pozic umístění vtokových ústí.

Obr. 3.13.3 Vstřikovací nástroj (pohled na pevnou stranu).

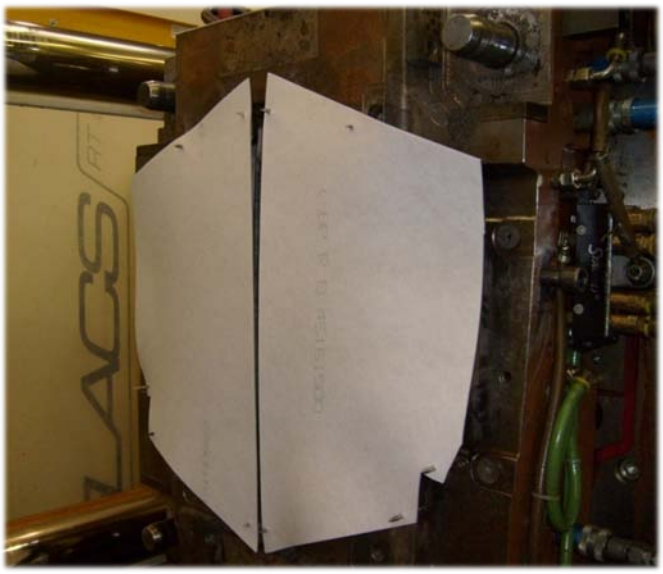
3.13.3 CHARAKTERISTIKA VSTŘIKOVACÍHO STROJE

Pro účely experimentu byl použit sériový vstřikovací stroj Battenfeld 4500/2800HM (viz obr. 3.13.4), který je umístěn v závodě Libáň společnosti Magna Exteriors & Interiors s.r.o. (Bohemia). Pro temperaci nástrojů je stroj vybaven dvěma temperačními přístroji od fy Remak. Odebírání textilie ze zásobníku a její zakládání do nástroje, odebírání výrobků z nástroje, a jejich odkládání na laserovací lůžko a následně na dopravníkový pás obstarává manipulátor Sepro.

Obr. 3.13.4 Vstřikovací stroj Battenfeld 4500/2800 HM.

3.13.4 VÝROBNÍ PROCES

Celý proces výroby vybraných dílů začíná odebráním textilie ze stohového zásobníku a jejím založením na přidržovací trny pohyblivé strany vstřikovacího nástroje viz obr. 3.13.5.



Obr. 3.13.5 Fixace textilie ve vstřikovacím nástroji

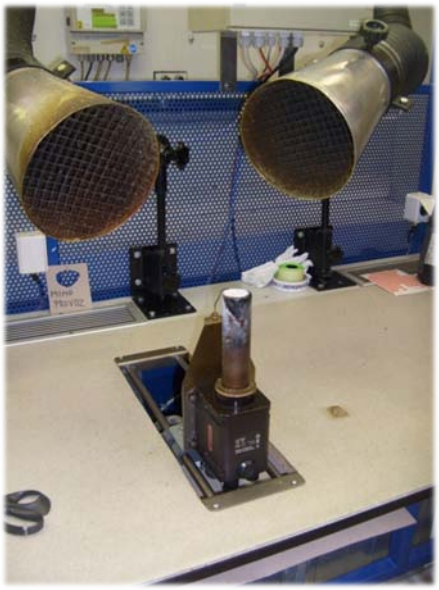
Po operaci vstřikování a otevření nástroje dochází k založení nové textilie na pohyblivou stranu vstřikovacího nástroje a odebrání vyrobených dílů z pevné strany nástroje, které jsou následně přemístěny do prostoru laserové ořezávací stanice viz obr. 3.13.6.

Obr. 3.13.6 Laserová stanice s otočným stolem a stohovací stanice textilií.

Zde manipulátor založí díly do lůžka otočného stolu, který následně dopraví díly do prostoru laserové ořezávací stanice. Po provedení ořezu jsou díly přemístěny zpět do prostoru manipulátoru, který je poté vyjme z lůžka a odloží na dopravníkový pás.

Po kontrole vyrobených dílů následuje nejprve strojní umbug[5] okrajů oříznuté textilie v jednoúčelovém zařízení firmy AVW Systemtechnik GmbH (viz obr. 3.13.7) a poté dochází ještě k ručnímu umbugu vybraných hran viz obr. 3.13.8. Následuje kontrola provedení a celý výrobní proces je ukončen založením dílů do tyčového přepravníku.

Obr. 3.13.7 Strojní umbug vyrobených dílů.



Obr. 3.13.8 Pracoviště ručního umbugu.

[5] Umbugováním se označuje přeložení dekoračního materiálu, např. fólie, textilie, koberce nebo kůže s následným přilepením na zadní stranu nosného dílu pomocí vhodné spojovací technologie.

3.13.5 NASTAVENÍ ZÁKLADNÍCH TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ

Při nastavování základních technologických parametrů pro vstřikování přírodních kompozitů s termoplastickou matricí s vlákny rostlinného a živočišného původu vybraných receptur bylo použito jako výchozí nastavení základních technologických parametrů pro standardní sériovou výrobu. V první fázi nastavení bylo vstřikováno několik kontrolních dílů z kompozitu PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART, kdy docházelo k mírnému nedoplnění upínacích prvků vstřikovaného dílu a proto byla snížena hodnota přepnutí z fáze vstřiku na dotlakovou fázi z 9 mm na 8 mm. Tato úprava nastavení se ukázala jako dostatečná a nakonec se jednalo spolu s nastavením teplot taveniny o jediné nutné úpravy standardních technologických parametrů pro všechny tři vybrané receptury. Použité technologické parametry vstřikování jsou uvedeny v tab. 3.13.1.

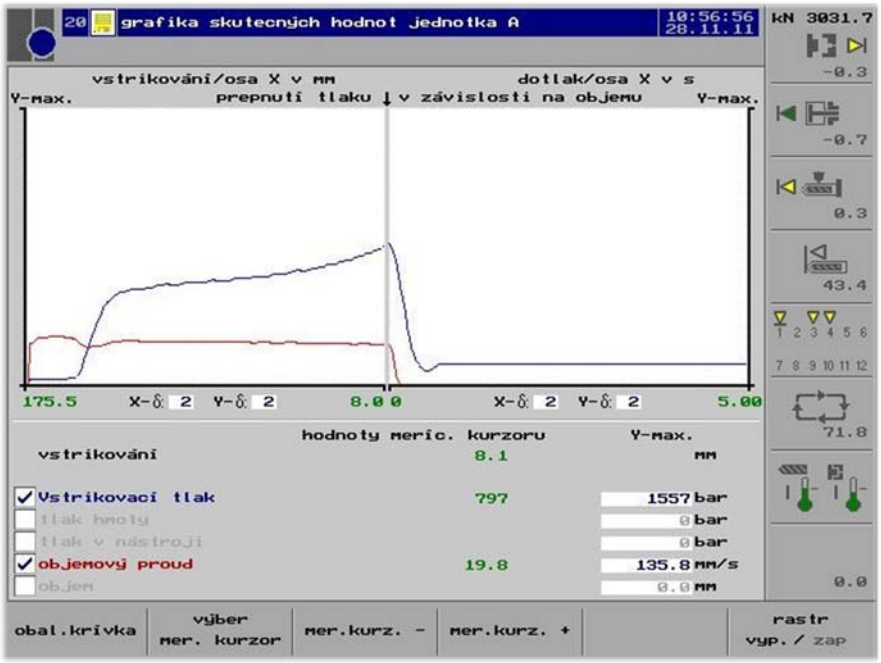
Tab. 3.13.1 Nastavení technologických parametrů vstřikování přírodních kompozitů.

NASTAVENÍ ZÁKLADNÍCH TECHNOLOGICKÝCH PARAMETRŮ STANDARDNÍ SÉRIOVÁ VÝROBA		
TEPLOTY [°C]	pod násypkou	50
	válec	180 - 180 - 180 -180 - 180
	tryska vstřikovací jednotky	180
	horký rozvod	200 - 200 - 200 - 200 -200
	teplota tvárnice	20
	teplota tvárníku	22
TLAKY [bar]	mez vstřikovacího tlaku	700
	tlak při přepnutí na dotlak	700
	dotlak	120
	protitlak při plastikaci	20
DRÁHY [mm]	plastikace	175
	přepnutí na dotlak	8
	polštář	6,6
ČASY [s]	vstřik	7,8
	dotlak	5
	plastikace	11,5
	chlazení	20
	cyklus	71
OSTATNÍ	vstřikovací rychlost [$mm \cdot s^{-1}$]	20
	otáčky šneku [$mm \cdot s^{-1}$]	500
	uzavírací síla [kN]	3000

3.13.6 ANALÝZA PROCESNÍCH A VÝROBNÍCH DAT

Jelikož při kontrole úplnosti dílů vyrobených z jednotlivých materiálů nebyly zjištěny žádné nedostatky, byla provedena analýza tlakových poměrů a porovnání dosažených hmotností dílů.

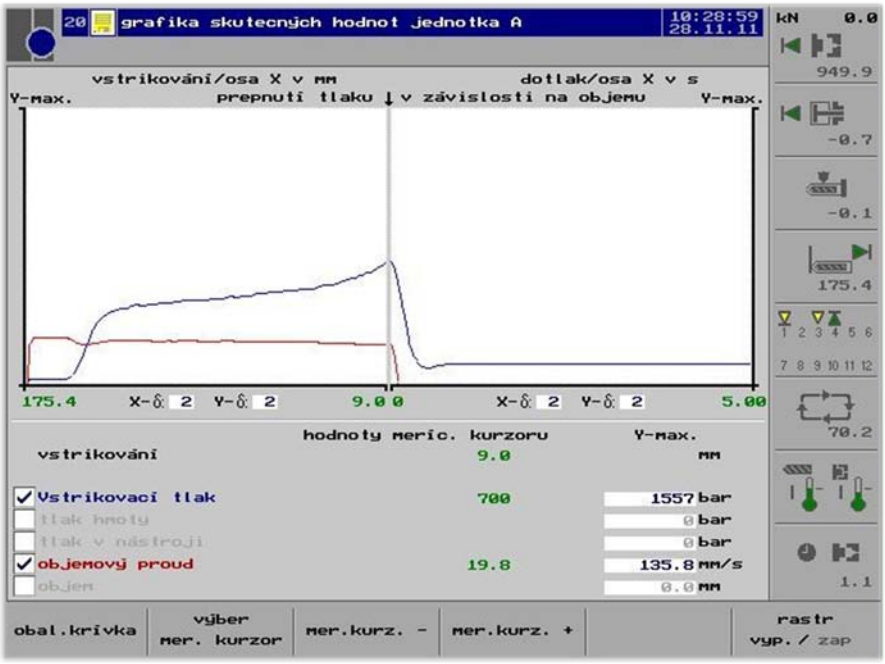
Na následujících obrázcích jsou zachyceny průběhy hydraulického tlaku při použití jednotlivých materiálů s číselnou hodnotou maximálního vstřikovacího tlaku (viz obr. 3.13.9), který je dosažen v okamžiku přepnutí na dotlakovou fázi. Tato hodnota vypovídá o tekutosti jednotlivých materiálů, kdy materiály, na jejichž vstříknutí, bylo nutné vyvinout vyšší vstřikovací tlak, jsou méně tekuté (nižší MVR, vyšší viskozita) a naopak.



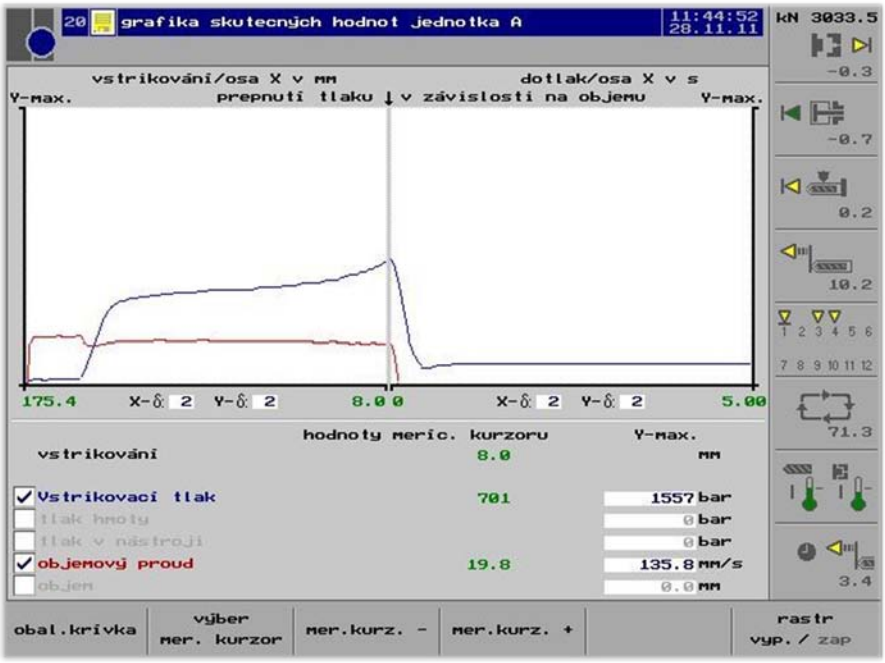
Obr. 3.13.9 Průběh hydraulického tlaku pro kompozit PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART.

Nejnižšího tlaku při přepnutí 675 bar (maximálního vstřikovacího tlaku) bylo dosaženo při vstřikování standardního sériového materiálu, který svojí specifikací odpovídá materiálu matrice použitého ve vybraných kompozitních recepturách. Jediným rozdílem je obsah talku, kdy sériový materiál ho obsahuje 15% a materiál matrice kompozitů 0 %. Při vstřikování kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART byl strojem vynaložen nejvyšší vstřikovací tlak a to 797 bar. V případě kompozitu PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART resp. PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 µm + 1,5 hm. % SMART byl zaznamenán vstřikovací tlak při přepnutí na dotlak 700 bar (viz obr. 3.13.10) resp. 701 bar (viz obr. 3.13.11). Z tohoto úhlu pohledu se potvrzuje fakt zmíněný výše v kap. 3.12.10, že kompatibilizační aditivum

SMART nezpůsobuje radikální zvýšení viskozity, jak naznačovalo nízkotlaké měření MVR. Tekutost kompozitů s tímto aditivem při vstřikování je naopak zřejmě naprosto standardní. Ke zvýšení vstřikovacího tlaku totiž došlo v důsledku přídavku vláken juty, které svým tvarem a typem povrchu snižují MVR nejvíce ze tří vybraných kompozitů.



Obr. 3.13.10 Průběh hydraulického tlaku pro kompozit PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART.



Obr. 3.13.11 Průběh hydraulického tlaku pro kompozit PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 μm + 1,5 hm. % SMART

Druhým procesním hodnotícím kritériem je hmotnost vstřikovaných dílů. Konkrétně byl vážen pravý díl. V tab. 3.13.2 níže jsou uvedeny hmotnosti dílů vstřikovaných ze standardního materiálu a z vybraných kompozitů. Nejnižší dosaženou hmotností je 358 g naměřených u standardního materiálu. Nejvyšší hmotnost má díl vyrobený z kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART, následovaný kompozitem PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART. Nejmenší hmotnost ze tří vybraných má díl vstřikovaný z kompozitu PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 µm + 1,5 hm. % SMART. Rozdíly v hmotnostech korespondují s procentem plnění PP matrice přírodními vlákny, jelikož hustoty jednotlivých vláken jsou číselně velmi podobné viz tab. 2.2.2, kdy vstřikované díly s nejvyšší hmotností jsou vyrobeny z materiálu s nejvyšším stupněm plnění.

Tab. 3.13.2 Výsledky analýzy procesních a výrobních dat

MATERIÁL	hmotnost vstřikovaného dílu [g]	vstřikovací tlak při přepnutí [bar]
SÉRIOVÝ MATERIÁL	358	675
PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 w. t. % SMART	389	797
PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART	385	700
PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 µm + 1,5 hm. % SMART	380	701

3.14 SPECIFICKÉ ZKOUŠKY VYŽADOVANÉ AUTOMOBILOVÝM PRŮMYSLEM

Na materiály, resp. výrobky z nich jsou v rámci automobilového průmyslu kladeny zvýšené požadavky motivované zejména vyššími bezpečnostními předpoklady těchto výrobků a zvýšenými požadavky na uživatelský komfort. Z tohoto důvodu existují zkoušky, které kromě standardních nároků na materiály dále blíže specifikují požadavky na jednotlivé materiály v automobilovém průmyslu. V tomto smyslu bylo v rámci úzké spolupráce se Škoda auto, a. s. provedeno několik testů (viz obr. 3.1.1 na vstřikovaných interiérových dílech z vybraných kompozitů. Jedná se převážně o

interní testy plastových výrobků, kterými musí projít veškeré plastové díly použité v interiéru automobilu v rámci koncernu VW. Některé z testů mají číselný výstup v podobě určité naměřené hodnoty, některé mají výsledek na základě subjektivního hodnocení operátora testu. S ohledem na utajení údajů požadované společností Škoda auto, a. s. není možné v této práci uvádět výsledky pro jednotlivé testované materiály. Lze ovšem konstatovat, že pro popsanou aplikaci jsou použitelné následující kompozitní receptury:

- PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART
- PP + 20 hm. % KOKOS + 1,5 hm. % SMART.

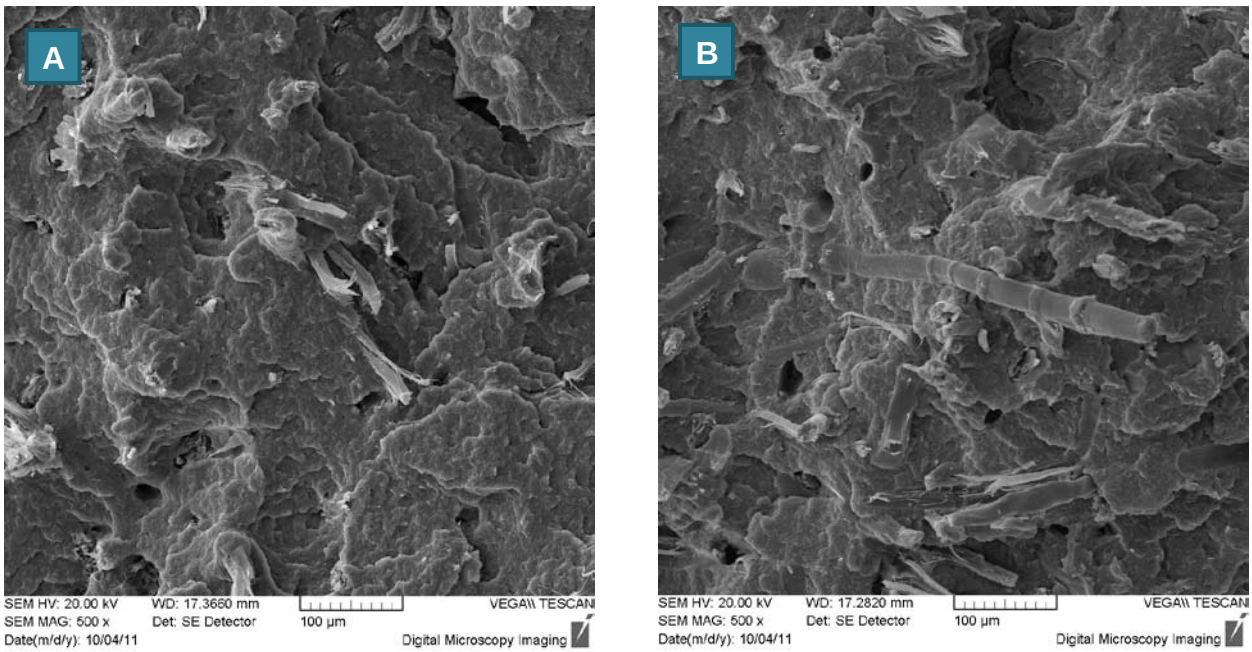
4 HODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

Z technologického hlediska zůstává patrně největším problémem nastavení parametrů studené granulace, kdy zejména při vyšším stupni plnění kompozitů přírodními vlákny dochází ke ztrátě stability vytlačované struny, k jejímu porušení a tím zastavení celého procesu kompaundace. Stabilita celého procesu je přitom velmi důležitá a měla by být co nejméně diskontinuální, protože každé zastavení procesu znamená nové navádění struny do chladící lázně a do granulačního mlýna. V případě sériové výroby granulátu kompozitů studenou granulací, kdy do granulačního mlýna je navedeno např. až 30 strun najednou, znamená každé navádění strun značnou časovou prodlevu spojenou s určitou ztrátou obou komponent kompozitu. Tento negativní efekt minimalizuje v maximální možné míře stabilní proces granulace. V rámci této práce bylo dosaženo na základě mnoha úprav technologických parametrů procesu studené granulace takového nastavení (viz tab. 3.6.1), které bylo možné použít při výrobě kompozitů ve všech třech stupních plnění (10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. %) a pro všech 19 typů přírodních vláken při stabilním průběhu granulace bez porušení struny a produkci granulátu použitelného bez zpracovatelských komplikací v dalším kroku – vstřikování zkušebních vzorků a reálných dílů. Ovšem nejen technologické parametry studené granulace, ale i navržený sled a parametry přípravných operací (sušení, mletí) jsou nedílným výstupem této práce. Teplotní a časové nastavení příslušných operací jsou univerzálně použitelná v odlišných výrobních podmínkách např. velkoprodukčních. Otáčky šneku extrudéru při použití na jiném výrobním zařízení je nutné nastavovat dle aktuálního průměru šneku na základě dodržení stejné konstantní obvodové rychlosti. V kap. 3.6 uvedených 180 ot·min^{-1} představuje při průměru šneku 15 mm obvodovou rychlost 8,5 m·min^{-1}. Tuto rychlost je nutné dodržet s ohledem na namáhání přírodních vláken smykovými silami během kompaundace, kdy překročení této rychlosti může způsobit nadměrnou degradaci vláken. Nízká obvodová rychlost šneku naopak způsobuje nedostatečné zapojení vláken do materiálu matrice. Při použití nízké obvodové rychlosti šneku se rovněž prodlužuje doba průchodu jednotlivých komponent kompozitu tavící komorou a zejména přírodní vlákna mohou během takto prodlouženého setrvání v tavící komoře opět prodělat určitý stupeň degradace. Samozřejmým důsledkem nižší nastavené obvodové rychlosti je nižší hodinová produkce celého procesu.

Z výše uvedených hodnot mechanických vlastností jednotlivých receptur kompozitů vyplývá, že naprosto zásadní vliv na výsledné vlastnosti kompozitů a výrobků následně z nich vstřikovaných má adheze přírodních vláken k PP matrici kompozitu. V rámci experimentální částí této práce byla použita PP matrice, která má nepolární charakter. Naopak přírodní vlákna se vyznačují svou poměrně silně polární povahou. Je proto velmi obtížné zajistit, aby došlo ke vzniku silných vazeb mezi přírodními vlákny a PP matricí. Z výsledků mechanických zkoušek receptur kompozitů první fáze výběru, kdy nebylo použito kompatibilizačních aditiv je zřejmé, že přídavek přírodních vláken do PP matrice pozitivně ovlivňuje napětí na mezi pevnosti v ohybu σ_F, modul pružnosti v ohybu E_F a napětí při přetržení σ_B a poměrné prodloužení při přetržení ε_B. V případě σ_B bylo dosaženo nejvyššího nárůstu přidáním 20 hm. % banánových vláken do PP matrice a to 168 % hodnoty čistého PP. Nárůst 190 % hodnoty čistého PP zaznamenal E_F přidáním 20 hm. % kokosových vláken do PP matrice. Zároveň poslední zmíněný kompozit spolu s kompozitem obsahujícím 20 hm. % vláken kapoku dosáhl nejvyššího nárůstu σ_B a to 144 % hodnoty čistého PP. Avšak ostatní měřené mechanické vlastnosti kompozitů bez použití kompatibilizačních aditiv zaznamenaly více čí méně výrazný pokles. V případě napětí na mezi kluzu σ_Y lze hovořit o mírném poklesu a u kompozitů, které byly dále vybrány ke zkouškám v kombinaci s kompatibilizačními aditivy, lze tento pokles považovat za méně významný. Přidáním vláken banánu do PP dokonce došlo k překročení napětí na mezi kluzu čistého PP o jednotky procent. Největší pokles napětí na mezi kluzu zaznamenal kompozit PP + 20 hm. % KAPOK a to na 73 % hodnoty čistého PP. Vlastností, která zaznamenala i při dosažení nejvyšších hodnot značný propad je vrubová houževnatost při + 23 °C. Vlákna soji svou přítomnosti v množství 20 hm. % v PP matrici snížila vrubovou houževnatost výsledného kompozitu na 80 % hodnoty čistého PP a vlákna kapoku dokonce na 38 % hodnoty čistého PP. Např. kompozit PP + 20 hm. % BAVLNA v tomto ohledu zaznamenal poměrně přijatelný pokles a to na 76 % resp. Naproti tomu v případě vrubové houževnatosti při -35 °C se podařilo v případě několika receptur významně přiblížit hodnotě čistého PP a to v případě přídavku vláken soji, bavlny, konopí či lamy alpaky v množství 20 hm. %. Hodnoty prodloužení na mezi kluzu ε_Y lze považovat za srovnatelné, pouze v případě vláken kukuřice, kapoku, kokosu, bambusu a ovčí vlny 40 μm – 60 μm byl zaznamenán výraznější pokles.

Obecně lze konstatovat, že použitím kompatibilizačních aditiv došlo ke zlepšení hodnot mechanických vlastností, pouze v případě aditiva STRUKTOL je otázkou, jestli toto zlepšení je natolik významné ve vztahu k navýšení ceny výsledného kompozitu právě o materiálové náklady na toto aditivum, aby mělo smysl ho začlenit do procesu. Aditivum SMART se s ohledem na ovlivnění jeho přídavkem do kompozitů s přírodními vlákny jeví jako nejvýkonnější, kdy např. v případě kompozitu PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART došlo k nárůstu napětí na mezi pevnosti v ohybu σ_B na 191 % hodnoty čistého PP, napětí na mezi kluzu σ_Y na 171 % hodnoty čistého PP a modulu pružnosti v ohybu na 264 % hodnoty čistého PP. V kombinaci s tímto aditivem i ostatní druhy přírodních vláken dosahovaly uspokojivých výsledků, kdy např. kompozit PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. % SMART dosáhl nárůstu na 355 % hodnoty čistého PP v případě napětí při přetržení σ_B. Vrubová houževnatost CHARPY +23 °C i přes použití aditiva SMART dosáhla svého maxima v případě kompozitu PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. % SMART a to pouze na úrovni 75 % hodnoty čistého PP. Vrubová houževnatost při -35 °C zůstala u kompozitů obsahujících aditivum SMART prakticky zachována, kdy minimální hodnotu na úrovni 82 % hodnoty čistého PP vykazuje kompozit PP + 20 hm. % OVČÍ VLNA 16 μm + 1,5 hm. % SMART a hodnotu po zahrnutí směrodatné odchylky identickou vykazují např. kompozit PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. % SMART nebo PP + 20 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART a další viz tab. 3.12.6.

Aditivum FUSABOND svým přídavkem ovlivnilo mechanické vlastnosti podobně jako aditivum SMART a nelze říci, že by bylo významně horší, pouze se jeho efekt v některých případech neprojevoval tak výrazně, což by zřejmě bylo možné korigovat jeho vyšším obsahem dávkovaným do kompozitu. V některých případech ale i přesto měl jeho přídavek 4 hm. % efekt stejně výrazný jako aditivum SMART a to např. u kompozitu PP + 30 hm. KONOPÍ + 4 hm. % FUSABOND, kde způsobil nárůst napětí při přetržení (357% hodnoty čistého PP), stejně jako v případě vrubové houževnatosti při -35 °C a + 23 °C, napětí na mezi kluzu a napětí na mezi pevnosti v ohybu.



Obr. 4.1 SEM snímky lomové plochy kompozitů s kompatibilizačním aditivem SMART a STRUKTOL
A - kompozit PP + 20 hm. % LEN + 1,5 hm. % SMART
B - kompozit PP + 20 hm. % LEN + 3 hm. % STRUKTOL

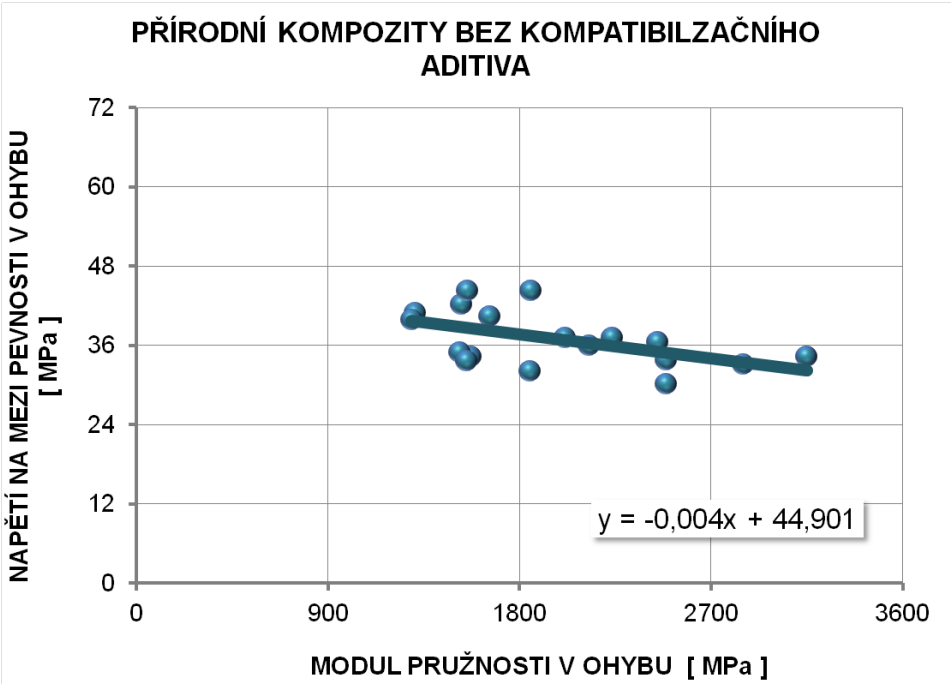
Horší výsledky kompozitů s kompatibilizačním aditivem STRUKTOL lze přičíst jeho horší účinnosti ve vytváření vyšší adheze vláken k termoplastické matrici. Porovnání s aditivem SMART v kompozitu na stejné bázi (PP + 20 hm. % LEN) je uvedeno na obr. 4.1.

V případě kompozitů bez použití kompatibilizačních aditiv lze pozorovat jisté odlišnosti v efektu, který svým přídavkem do PP matrice přírodní vlákna přinášejí co se ohybových a tahových vlastností týká. Zatímco ohybové vlastnosti jsou v některých případech výrazně lepší, jsou napětí na mezi kluzu a poměrné prodloužení na mezi kluzu více méně srovnatelné s čistým PP pokud ne nižší. Pouze poměrné prodloužení při přetržení je přídavkem přírodních PP vláken navýšeno výrazněji. Vysvětlení lze hledat zřejmě v základním lomovém mechanismu přírodních kompozitů s termoplastickou matricí a přírodními vlákny. Tento je naznačen na obr. 2.6.6. Na uvedeném obrázku jsou znázorněny tři možné způsoby porušení kompozitu při tahovém namáhání, kdy se počátek porušení nachází např. v defektním místě kompozitu:

- prosté odpojení vlákna od matrice (viz obr. 2.6.6 – 2)
- částečné odpojení a vytažení vlákna z matrice (viz obr. 2.6.6 – 3)
- přetržení vlákna (viz obr. 2.6.6 – 4)

Šíření lomu brání v matrici umístěná vlákna. Pokud je mezi vlákny a matricí silné spojení – vysoká adheze – dojde rychleji k porušení a k poklesu meze kluzu, kterou mají přírodní vlákna nižší než materiál matrice. Pokud ale spojení mezi vlákny a matricí není tak pevné, může dojít ke spotřebování určité části energie na vytažení vláken před tím, než dojde k porušení. Výsledkem pak mohou být vyšší hodnoty poměrného prodloužení při přetržení. Rozdíl v efektu na ohybové vlastnosti poté spočívá ve faktu, že při tahovém namáhání jsou ve vzorcích přítomná pouze tahová napětí narozdíl od ohybového namáhání, kdy jsou přítomna na odvrácené části vzorku při zkoušce ohybem tahová napětí a na straně opačné napětí tlaková, kterým mohou být kompozitní materiály lépe odolné. (31)

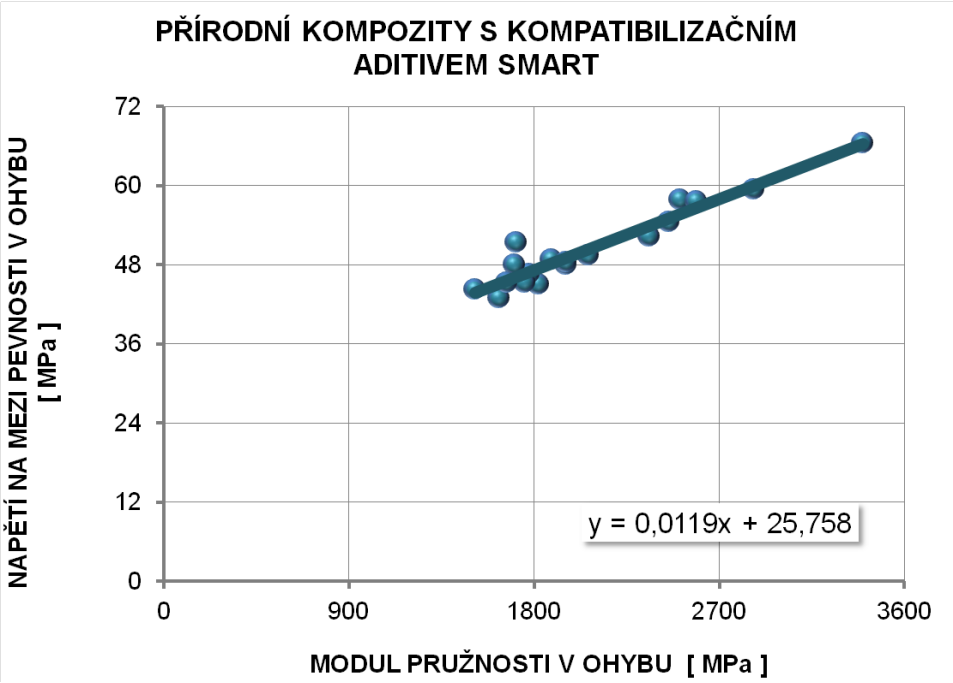
V kap. 2.6.10 je uvedeno, že pomocí kompatibilizačních aditiv lze pozitivně ovlivnit materiál z pohledu vrubové a rázové houževnatosti. Tento fakt se na základě výsledku této zkoušky nepodařilo prokázat a může to souviset s délkou v tomto experimentu použitých vláken, která mohla ovlivnit disipaci energie ve vzorcích při zkoušce rázem takovým způsobem, který v případě kompozitů bez i s použitím kompatibilizačních aditiv způsobil mírný pokles hodnot při 23 °C a nepřinesl výrazné zlepšení při teplotě – 35 °C.



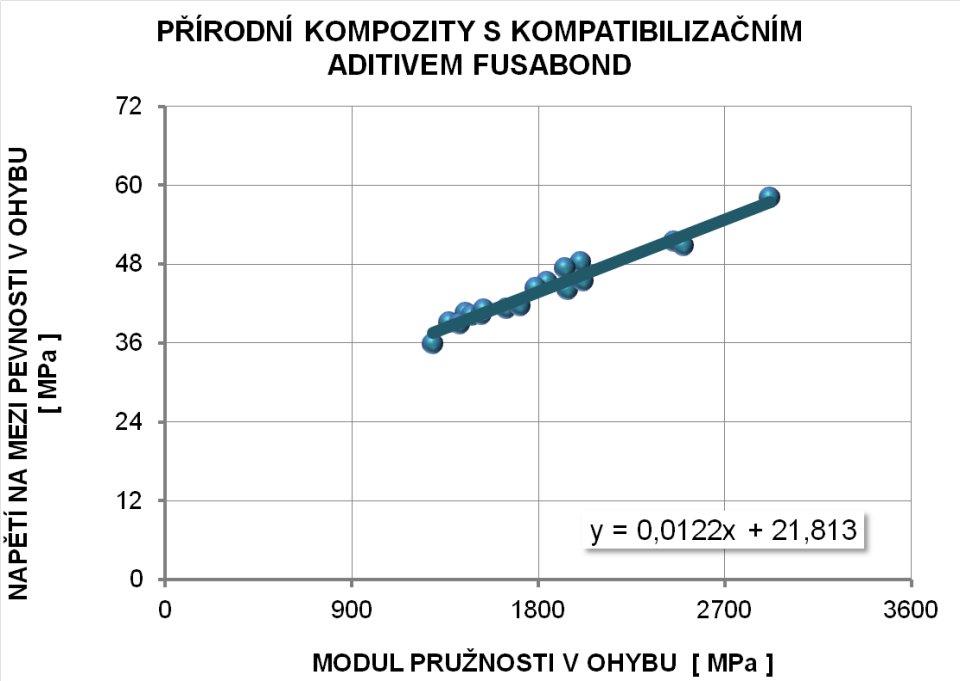
Obr. 4.2 Vztah mezi napětím na mezi kluzu v tahu a modulem pružnosti v ohybu pro přírodní kompozity bez použití kompatibilizačního aditiva.

Obr. 4.2, obr. 4.3, obr. 4.4 a obr. 4.5 znázorňují vztah mezi napětím na mezi pevnosti v ohybu a modulem pružnosti v ohybu. Jsou použity hodnoty mechanických vlastností kompozitů obsahujících vlákna lnu, juty, konopí, bavlny, kokosu a vlny 16 μm ve všech stupních plnění (10 hm. %, 20 hm. % a 30 hm. %) a kombinacích s kompatibilizačními aditivy zvolenými pro účely této práce.

Lze si povšimnout, že v případě přírodních kompozitů bez použití kompatibilizačních aditiv zaznamenávají kompozity s vyšším modulem pružnosti v ohybu pokles napětí na mezi pevnosti v ohybu. Při zatěžování reálných dílů bude mít tato skutečnost za následek dřívější vyčerpání soudržnosti při konstantní deformaci. Naopak v případě přírodních kompozitů obsahujících kompatibilizační aditiva je trend zcela opačný. U těchto typů kompozitů je nárůst modulu pružnosti v ohybu doprovázen nárůstem napětí na mezi pevnosti v ohybu. Hodnota směrnice růstového trendu napříč typy kompatibilizačních aditiv je prakticky stejná, pouze koeficient růstového trendu se mírně liší a vypovídá o nominální účinnosti příslušného kompatibilizačního aditiva. kdy i na základě výsledků uvedených v kap. 3.12 použitím aditiva SMART je dosahováno nejlepších výsledků s ohledem na mechanické vlastnosti, následovaného aditivem FUSABOND a STRUKTOL.

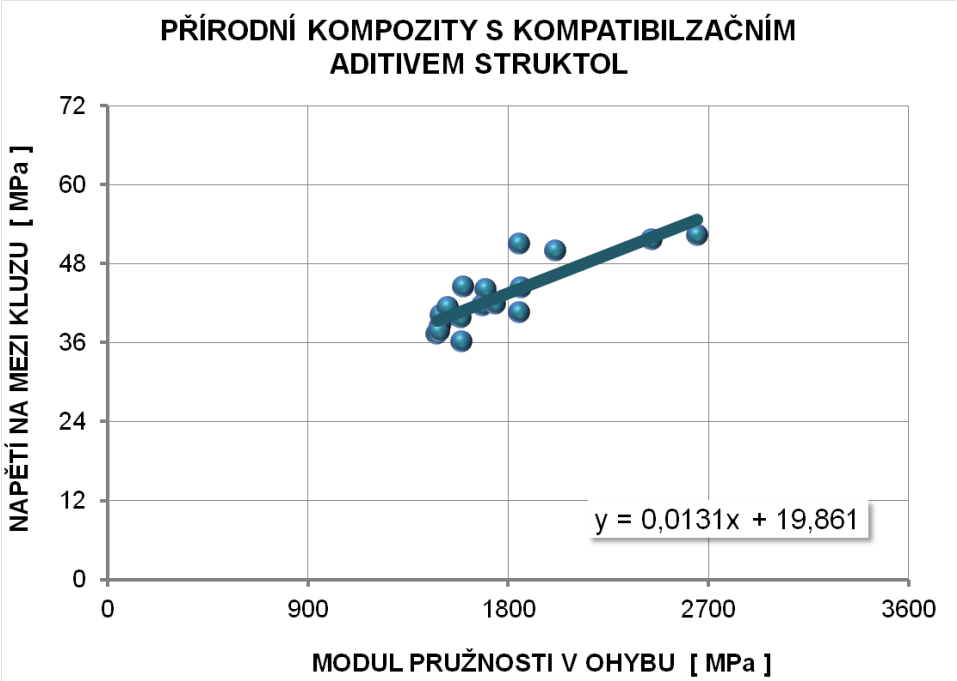


Obr. 4.3 Vztah mezi napětím na mezi kluzu v tahu a modulem pružnosti v ohybu pro přírodní kompozity obsahující kompatibilizační aditivum SMART.



Obr. 4.4 Vztah mezi napětím na mezi kluzu v tahu a modulem pružnosti v ohybu pro přírodní kompozity obsahující kompatibilizační aditivum FUSABOND.

Samostatnou kapitolou mezi mechanickými vlastnostmi je tvrdost SHORE D. Maximum ve výši 111 % hodnoty čistého PP zaznamenal kompozit PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART. Minimální hodnoty v žádném případě neklesly pod hodnotu čistého PP, což nasvědčuje faktu, že mohlo při měření tvrdosti SHORE D dojít v rámci principu této metody, k ovlivnění výsledku prostřednictvím umístění měřícího hrotu tvrdoměru do místa, kde se nachází vlákno. Tato zkouška byla prováděna zejména z důvodu vyloučení případného významně negativního ovlivnění jak přídavkem vláken tak kompatibilizačního činidla. K tomuto nedošlo.



Obr. 4.5 Vztah mezi napětím na mezi kluzu v tahu a modulem pružnosti v ohybu pro přírodní kompozity obsahující kompatibilizační aditivum STRUKTOL.

Rovněž objemový index toku zaznamenal přídavkem přírodních vláken do PP matrice změnu. Vždy se jednalo o jeho pokles, kdy v případě použití kompatibilizačního aditiva SMART byl tento pokles při stejných podmínkách měření 100 %. Jedná se ovšem o specifickou vlastnost tohoto aditiva, jehož přítomnost v tavenině plastu posunuje standardní tekutost směrem k vyšším hodnotám smykových napětí. Jelikož je ale měření indexu toku taveniny měření nízkotlaké, jevily se vzorky granulátu kompozitů s aditivem SMART jako prakticky netekuté. Tato skutečnost byla později vyvrácena jak při vstřikování vzorků tak při vstřikování reálných dílů, kdy sice k určitému nárůstu vstřikovacího tlaku docházelo, ale pouze v rámci standardních odchylek. Jak se rovněž ukázalo při reálném vstřikování, nepřinášel i velmi nízký naměřený index toku taveniny např. v případě kompozitů obsahující jutu či konopí bez kompatibilizačních aditiv žádné významnější procesní problémy.

5 ZÁVĚR

Významným problémem při porovnávání mechanických vlastností kompozitů s přírodními vlákny je různorodost zdrojů, ze kterých jsou údaje o mechanických vlastnostech čerpány a tím i různorodost podmínek přípravy kompozitních materiálů. Jak je v teoretické části zmíněno, mají na výsledné vlastnosti kompozitů podmínky jejich přípravy zásadní vliv (např. prostřednictvím ovlivnění adheze vláken k PP matrici či ovlivnění mikrofibrilárního úhlu). V rámci této práce byly testovány mechanické vlastnosti kompozitů připravených dle rozsáhlého souboru receptur za identických procesních podmínek a za použití identických zařízení od sušení surových vláken, přes jejich mletí, kompaundaci a granulaci až po vstřikování vzorků pro zkoušky mechanických vlastností resp. vstřikování reálných dílů. Porovnatelnost naměřených výsledků je proto ve srovnání s jinými prameny velmi vysoká. Tato skutečnost a rozsah kombinací receptur je na základě provedené rešerše ojedinělá.

Testováním mechanických vlastností kompozitů připravených podle jednotlivých receptur bylo stanoveno několik perspektivních receptur kompozitů použitelných pro vstřikování konstrukčních dílů. Jedná se převážně o kompozity na bázi lnu, juty a konopí s použitím kompatibilizačního aditiva SMART či FUSABOND. Tyto kompozity vykazují značný nárůst mechanických vlastností ve srovnání s čistým PP. Důvod tohoto nárůstu lze hledat zejména ve vysoké adhezi těchto vláken způsobené především přídavkem kompatibilizačního aditiva a mechanickými vlastnostmi a drsností povrchu samotných vláken, jako vlastností, které se navzájem ovlivňují. Důkazem je skutečnost, že vlákna konopí nepatří dle dostupných údajů k vláknům s absolutně nejvyšší pevností ale např. kompozit PP + 30 hm. % KONOPÍ + 1,5 hm. % SMART vykazuje nejvyšší nárůst pevnosti a to 356 % hodnoty čistého PP.

Pro potenciální aplikaci v automobilovém průmyslu byly vytipovány kompozity:

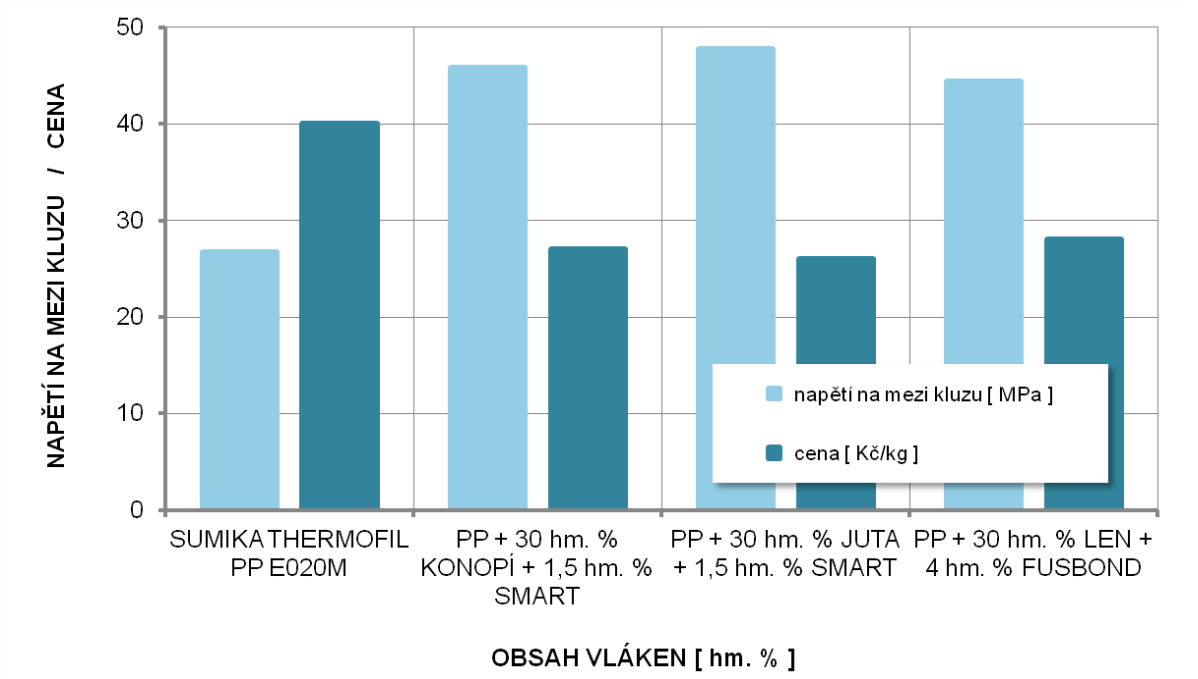
- PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART
- PP + 10 hm. % OVČÍ VLNA 16 μm + 1,5 hm. % SMART.

Provedeným vstřikováním reálných dílů z těchto kompozitů byla ověřena dobrá technologická zpracovatelnost na úrovni standardního sériově používaného materiálu, kdy po stránce vzhledové kvality a mechanických vlastností dílů plně oba zmíněné kompozity zastupují materiál sériový. Dále je v této souvislosti nutné připomenout, že největší výhodu jejich použití lze vidět ve snížení ceny, které se stupněm plnění stoupá, v případě jutových vláken výrazněji, než v případě vláken

z ovčí vlny, nikoliv v úspoře hmotnosti, jelikož obě vlákna mají hustotu v rozmezí (1,3-1,5) $g \cdot cm^{-3}$, což je přibližně o třetinu více, než má čistý PP. Úspory hmotnosti by bylo možné dosáhnout v případě plnění takových druhů plastů, jejichž hustota výrazněji převyšuje hustotu vláken a zároveň jsou technologicky zpracovatelné do teplot použitelnosti přírodních vláken.

Relativně překvapivým výsledkem provedených zkoušek mechanických vlastností je značné přiblížení hodnot modulu pružnosti v ohybu vybraných kompozitů hodnotám modulu pružnosti v ohybu kompozitů polypropylenu se skleněnými vlákny, které vykazují hodnoty od 4000 MPa výše. Např. kompozit PP + 30 hm. % JUTA + 1,5 hm. % SMART s hodnotu E_f = 3398 MPa se již v tomto ohledu stává srovnatelným s PP kompozity obsahujícími skleněná vlákna a dává tak naději po určité optimalizaci složení, která může spočívat v úpravě povrchu použitých přírodních vláken či chemického složení kompatibilizačních aditiv, že přírodní kompozity s porovnatelnou matricí mohou mít srovnatelné vlastnosti jako kompozity se skleněnými vlákny samozřejmě při dosažení nižší hustoty, nižší ceně použitých vláken a lepší obnovitelnosti zdrojů použitých vstupních surovin.

V úvodu této práce a v kap. 3.1 přesněji jsou uvedeny cíle této práce. Splněním těchto cílů prostřednictvím provedení uvedených operací v určitém sledu byla vytvořena komplexní univerzálně opakovatelná technologie zpracování přírodních vláken a syntetického polymeru na kompozity s přírodní fází. Vývoj technologie je velmi úzce propojen s vlastnostmi materiálů vyráběných touto technologií s ohledem na jejich budoucí uplatnitelnost. Právě vlastnosti finálních výrobků vystupujících z popsaného technologického procesu jsou rozhodujícím hodnotícím kritériem správnosti navrženého postupu a parametrů jednotlivých operací. Z tohoto úhlu pohledu lze považovat návrh sledu a parametry jednotlivých operací za vhodné, protože bylo připraveno několik druhů materiálů, u nichž došlo plněním PP matrice přírodními vlákny k razantnímu zlepšení mechanických vlastností doprovázenému významným snížením ceny výstupního materiálu. Obr. 5.1 zachycuje tento obecný trend konkrétněji pro vybrané materiály. Třetím samozřejmým efektem použití přírodních vláken je zvýšení podílu absolutně obnovitelné přírodní fáze v materiálu na úkor syntetické fáze, prakticky neobnovitelné.



Obr. 5.1 Vývoj ceny a pevnosti materiálů s přírodní fází.

Není pochyb o tom, že přírodní kompozity s termoplastickou matricí a přírodními vlákny získají v budoucnu větší popularitu a stále nové a nové aplikace díky jejich přijatelným mechanickým vlastnostem. Ovšem stále je v tomto ohledu velký prostor pro to, jak tyto vlastnosti dále zlepšovat na požadovanou úroveň. Jednou z hlavních nevýhod těchto materiálů je značná variabilita vlastností, která komplikuje návrh konstrukčních dílů. Někdy se v důsledku této variability může stát, že je dosahováno protichůdných výsledků v rámci stejného materiálu, jelikož vlastnosti přírodních kompozitů jsou velmi citlivé na velké množství parametrů, které mohou být ovlivněny zpracováním těchto materiálů jako např. délková distribuce vláken, adheze mezi matricí a vlákny a disperze vláken v matrici. Dalším problémem, který zde ovšem s ohledem na rozsah této práce není řešen, je značná citlivost přírodních kompozitů na okolní podmínky, zejména vlhkost a teplotu.

Vývoj přírodních kompozitů s termoplastickou matricí a přírodními vlákny je kontinuální proces a nové vlastnosti zlepšující metody zpracování a přípravy vláken a zpracování kompozitů povedou k vývoji materiálů, které se svými vlastnostmi budou blížit např. kompozitům se skleněnými vlákny. S tím také souvisí doporučení pro další výzkumnou činnost v této oblasti. Zdá se, že klíčem k úspěchu budou nejrůznější aditiva přidávána během procesu kompaundace polymerních materiálů a přírodních vláken. Je tedy cílem najít kombinaci takových typů aditiv, která buď jednotlivě nebo současně dokážou potlačit výše uvedené nedostatky přírodních

kompozitů. Rovněž vliv úpravy vláken na MFA a zpřesnění jeho vlivu na vlastnosti kompozitů s přírodními vlákny by měly být dále detailněji zpracovány.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

(1) SCHNEGELSBERG, Günter. *Handbuch der Faser: Theorie und Systematik der Faser.* Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag, 1999. ISBN 38-715-0624-9.

(2) VINCENT, Julian. Unified nomenclature for plant fibres for industrial use. In: *Applied Composite Materials*. Holandsko: Kluwer academic publishers, 2000, roč. 7, s. 269-271. ISSN 0929189x.

(3) LEHNINGER, Albert, David NELSON a Michael COX. *Lehninger principles of biochemistry*. 5. vydání. New York: W.H. Freeman, 2008. ISBN 07-167-7108-X

(4) LJUNGDAHL, Lars, J. WILSON a P. HARRIS. Cellulases and the cellulosome concept: Microbial and plant opportunities to improve lignocellulose utilization by ruminants. In: *Proceedings of the Tri-National Workshop Microbial and Plant.* Athens, 1990, s. 265-273. ISSN 0838563120.

(5) FOCHER, B., A. MARZETTI a H.S.S SHARMA. The Biology and processing of flax. In: *Changes in the structure and properties of flax fibre during processing*. Belfast: M Publications, 1992, s. 329-342. ISBN 0951996304.

(6) DEBLOIS, S. a J. WIEGEL. Hemicellulases in lignocellulose degradatio. In: *Microbial and plant opportunities to improve lignocellulose utilization by ruminants: Proceedings of the Tri-National Workshop Microbial and Plant*. 1990, s. 265-273. ISSN 0838563120.

(7) SAKAI, T., SAKAMOTO, T., HALLAERT, J. a VANDAMME, E.J. Pectin, pectinase, and protopectinase: production, properties, and applications. In: *Advances in applied microbiology*. 1993, s. 213-294. ISBN 978-0-12-002639-5.

(8) BRUSHWOOD, D. The influence of cotton noncellulosic naturally occuring materials on yarn processing properties. Transactions of the ASAE. 2004. v. 47 (4) s. 995-1002.

(9) ARCHIBALD, L.B. Quality in flax fibre. In: *The biology and processing of flax.* Belfast: M. Publications, 1992, s. 297–309.

(10) FRANCK, R. *Bast and other plant fibres*. Cambridge: R.R.Woodhead Publishing, 2005. ISBN 978-0849325977.

(11) BISMARCK, A., MISHRA, S. a LAMPKE, T. Plant fibers as reinforcement for green composites. In: MOHANTY, K., MISRA, M. a DRZAL, *Natural fibers, biopolymers and biocomposites*, New York: L.T. CRC Press/Taylor & Francis Group, s. 37–108. ISBN 978-0849317415.

(12) WILBRANDT, G., S. TUNGER, F. GERINGSWALD, H. HANSICK, a D. KRÜGEL, eds. *Faserstofflehre,* 2. vydání. Leipzig: VEB Fachbuchverlag Leipzig, 1972.

(13) KRÄSSIG, H., R.G. SCHURZ, K. STEADMAN, K. SCHLIEFER a W. ALBRECHT. Ullmann's encyclopaedia of industrial chemistry, roč. 28, Weinheim: VCH, Germany. ISBN 978-352-7306-732

(14) ROWELL, R.M. a H.P. Stout. Jute and kenaf. In: LEWIN, M. *Handbook of Fiber Chemistry,* 3. vydání. New York: M. CRC Press/Taylor & Francis Group, 2007, s. 465–502. ISBN 0824794710.

(15) BATRA, S.K. Other long vegetable fibers: abacá, banana, sisal, henequen, flax, ramie, hemp, sunn and coir. In: LEWIN, M. *Handbook of Fiber Chemistry*, 3. vydání. New York: M. CRC Press/Taylor & Francis Group, 2007, s. 505–534. ISBN 0824794710.

(16) BLEDZKI, A.K. a J. GASSAN. Composites reinforced with cellulose based fibres. In: *Progress in polymer sciece. 1999,* vol. 24, s. 221–274. ISSN: 0079-6700.

(17) BOBETH, W., W. BERGER, H. FAULSTICH, P. FISCHER, A. HEGER, H. JACOBASH, A. MALLY, a I. MIKUT. Textile faserstoffe: Beschaffenheit und eigenschaften. Berlin: W. Springer-Verlag, 1993. ISBN 3-540-55697-4

(18) MEREDITH, R. Cellulose fibres. In *The Mechanical Properties of Textile Fibres*. Amsterdam, 1956, s. 23–37.

(19) SATYANARAYANA, K.G. a F. WYPICH. Characterization of natural fibers, In: *Handbook of engineering biopolymers, homopolymers, blends and composites. München:* Hanser Verlag, 2007, s. 3–47. ISBN 978-1569904053.

(20) SAHEB, D.N. a J.P. JOG. Natural fiber polymer composites: A review. *Advances in polymer. technoogy. Elsevier, 1999,* vol. 18(4), s. 351–363. ISSN 07306679.

(21) NETRAVALI, A.N. a S. CHABBA. Composites get greener. In: *Materials today*. 2003, vol 6 , s. 23–29. ISSN 13697021.

(22) BIAGOTTI, J., D. PUGLIA a J. M. KENNY. A review on natural fibre-based composites. Part I: Structure,processing and properties of vegetable fibres. In: *Journal of natural fibers.* Philadephia: Taylor & Francis, 2004, vol. 1, s. 37–68. ISSN 1544-0478.

(23) HANSELKA, H. Fibre composites of raw renewable materials for the ecological lightweight design. In: *Materialwissenschaften und werkstofftechnik.* Weinheim: Wiley - VCH, 1999*,* vol. 29, s. 300–311. ISSN 0933-5137.

(24) SCHENEK, A. *Naturfaserlexikon*. Frankfurt am Main: Deutsche fachverlag, 2000. ISBN 3871508748.

(25) EICHHORN, S.J., C.A. BAILLIE, N. ZAFEIROPOULOS, L.Y. MWAIKAMBO, M.P. ANSELL, A. DUFRESNE, K.M. ENTWISTLE, P.J. HERRERA-FRANCO, G.C. ESCAMILLA, L. GROOM, M. HUGHES, C. HILL, T.G. RIALS a P.M. WILD. Review:current international research into cellulosic fibres and composites. In: *Journal of materials science. 2001,* vol. 36(9), s. 2107–2131. ISSN 0022-2461.

(26) JOHN, M.J. a R.D. ANANDJIWALA. Recent developments in chemical modification and characterization of natural fiber-reinforced composites. In: *Polymer Composites*. 2008, vol. 29, s. 187-207. ISSN 02728397.

(27) ROWELL, R.M., A.R. SANADI, D.F. CAULFIELD a R.E. JACOBSON. Utilization of natural fibers in plastic composites: problems and opportunities. In: *Lignocellulosic–Plastic Composites.* Rio de Janeiro: University of Rio de Janeiro, 1997, s. 23 -51. ASIN B0024HF9J4.

(28) MWEIKAMBO, L.Y. Review of the history and application of plant fibre.In: *African journal o science and technology.* 2006*,* vol. 7, s. 120–133.

(29) JAIN, S., R. KUMAR a U.C. JINDAL. Mechanical behavior of bamboo and bamboo composite. In: *Journal of material science.* Kluwer academic poublishers*,* 1992, vol. 27, s. 4598–4604. ISSN 0022-2461.

(30) MWEIKAMBO, L.Y. a M.P. ANSELL. The effect of chemical treatment on the properties of hemp, sisal, jute and kapok for composite reinforcement.

In. *Die angewandte makromolekulare chemie*. Weinheim: Wiley – VCH Verlag, 2001, vol. 272, s. 108–116. ISSN 1522-9505.

(31) WAMBUA, P., J. IVENS a I. VERPOEST. Natural fibres – can they replace glass in fibre reinforced plastics?. In: *Composites science technology*. 2003, vol. 63, s. 1259–1264. ISSN 0266-3538

(32) VENKATA REDDY, G., N. VENKATA a T. SHOBHA RANI. A study on hardness and flexural properties of kapok/sisal composites. In: *Journal of reinforced plastics and composites.* Stanford: George S Springer, 2009*, vol.* 28, s. 2035–2044. ISSN 07316844.

(33) AGEEVA, M.V., B. PETROVSKA, H. KIEFT, V. SALNIKOV, A.V. SNEGIREVA, J.E.G. VAN DAM, W.L.H VANVEENENDAAL, A.M.C EMONS, T.A GORSHKOVA a A.A.M LAMMEREN. In: *Intrusive growth of flax phloem fibers is of intercalary type*. Planta. 2005, vol. 222, s. 565–574. ISSN 0032-0935.

(34) ALDABA, V.C. The structure and development of the cell wall in plants. I. Bast fibers of Boehmeria and Linum. In: *American journal of botany*. USA: Botanical society of America, 1927, vol. 14, s. 16–24. ISSN 0002-9122.

(35) ANGELINI, L.G., A. LAZZERI, G. LEVITA, D. FONTANELLI, a C. BOZZI. Ramie (*Boehmeria nivea* (L.) Gaud.) and Spanish Broom (*Spartium junceum* L.) fibres for composite materials: agronomical aspects, morphology andmechanical properties. In: *Industrial crops and products.* 2000, vol. 11, s. 145–161. ISSN 0926-6690.

(36) ASHORI, A., J. HARUN, D. RAVERTY a M.N.M YUSOFF. Chemical and morphological characteristics of Malaysian cultivated kenaf (*Hibiscus cannabinus*) fiber. In: *Polymer-plastics. technoogy and engineering.* 2006, vol. 45, s. 131–134. ISSN 0360-2559.

(37) BALEY, C. Analysis of the flax fibres tensile behaviour and analysis of the tensile stiffness increase. In: *Composites part A: Applied science and manufacturing*. Elsevier, 2002, vol. 33, s. 939–948. ISSN 1359-835X.

(38) JARMAN, C.G. a V. LAWS. The cell wall structure of coconut fibre. In: *Journal of microscopy.* 1965, vol. 84, s. 339–346. ISSN 1365-2818.

(39) KHALIL, H.P.S.A, M.S. ALWANI, R. RIDZUAN, H. KAMARUDIN, a A. KHAIRUL. Chemical composition, morphological characteristics, and cell

wall structure of Malaysian oil palm fibers. In: *Polymer-plastics. technoogy and engineering.* 2008, vol 47, 273–280.

(40) KOZLOWSKI, R., P. BARANIECKI a J. BARRIGA-BEDOYA. Bast fibres (flax, hemp, jute, ramie, kenaf, abacá). In: *Biodegradable and sustainable Fibres. USA:* CRC Press, 2005, s. 36–88. ISBN 85573 916 X.

(41) KUNDU, B.C. Jute: world's foremost bast fibre. I. Botany, agronomy, diseases and pests. In: *Economic botany*. New York: New York botanical garden press, 1956, vol. 10, s. 103–133.

(42) LEUPIN, M. New processing with hemp. In: *Textiltechnik und O¨ kologie, Seminar Klippeneck.* 2001.

(43) MCDOUGALL, G.J., I.M. MORRISON, D. STEWART, J.D.B WEYERS a J.R. HILLMAN. Plant fibers – botany, chemistry and processing for industrial use. In: *Journal of the science of food and agriculture.* 1993, vol. **62**, s. 1–20. ISSN 0022-5142.

(44) MORVAN, C., C. ANDEME-ONZIGHI, R. GIRAULT, D.S. HIMMELSBACH, A. DRIOUICH a D.E. AKIN. Building flax fibres: more than one brick in the walls. Plant physiology and biochemistry. Elsevier, 2003, vol. 41, s. 935–944. ISSN 0981-9428.

(45) RUYS, D., A. CROSKY a W.J. EVANS. Natural bast fibre structure. In: *International journal of materials and product technology.* Inderscience enterprises Ltd., 2002, vol. 17, s. 2–10. ISSN 0268-1900.

(46) CRONIER, D., B. MONTIES a B. CHABBERT. Structure and chemical composition of bast fibers isolated fromdeveloping hemp stem. In: *Journal of agriculture and food chemistry*. 2005, vol. 53, s. 8279–8289. ISSN 0021-8561.

(47) ANDERSON, D.B. a T. KERR. Growth and structure of cotton fiber. In: *Industrial engineering and chemistry.* Austin: University of Texas, 1938, vol. 30, s. 48–54. ISSN 0888-5885.

(48) COSGROVE, D.J. Growth of the plant cell wall. In: *Nature review molecular cell biology.* 2005, vol. 6, s. 850–861. ISSN 1471-0072.

(49) FAHLEN, J. a L. SALM´EN. Pore and matrix distribution in the fiber wall revealed by atomic force microscopy and image analysis. In: *Biomacromolecules.* 2005, vol. 6, s. 433–438. ISSN 1525-7797.

(50) FENGEL, D. a G. WEGENER. Wood – Chemistry, Ultrastructure, Reaction. In: *Journal of polymer science: Polymer letters edition. Berlin: Walter* De Gruyter, 1989, vol. 23(11). s. 601 – 602. ISSN 0360-6384.

(51) SCHOPFER, P. Hydroxyl radical-induced cell wall loosening in vitro and in vivo: implications for the control of elongation growth. In: *The plant journal: for cell and molecular biology.* 2001, vol. 28, s. 679–688. ISSN 0960-7412.

(52) MÜSSIG, Jörg. *Industrial application of natural fibres: structure, properties, and technical applications*. Chichester: Wiley, 2010. ISBN 04-706-9508-0.

(53) TOMLINSON, P.B. The uniqueness of palms. In: *Botanical journal of linnean society*. 2006, vol. 151, s. 5–14. ISSN 0024-4074.

(54) BHAT, K.M., W. LIESE a U. SCHMITT. Structural variability of vascular bundles and cell-wall in rattan stem. In: *Wood science and technology.* 1990, vol. 24, s. 211–224. ISSN 0043-7719.

(55) LIESE, W. Research on bamboo. In: *Wood science and technology*. 1987, vol. 21, s. 189–209. ISSN 0043-7719.

(56) PARAMESWARAN, N. a W. LIESE. On the fine structure of bamboo. In: *Wood science and technology.* 1976, vol. 10, s. 231–246. ISSN 0043-7719.

(57) BALLS, W.L. a H.A. HANCOCK. Further observations on cell-wall structure as seen in cotton hairs. In: *Proceedings of the royal society* B. 1922, vol. 93, s. 426–440. ISSN 1471-2954.

(58) FRATZL, P.,I. BURGERT a H.S. GUPTA. On the role of interface polymers for the mechanics of natural polymeric composites. In: *Physical chemistry chemical physics*. 2004, vol. 6, s. 5575–5579. ISSN 1463-9076.

(59) BURGERT, I. Exploring the micromechanical design of plant cell walls. In: *American journal of botany*. 2006, vol. **93**, s. 1391–1401. ISSN 1537-2197.

(60) PAGE, D.H. a F. EL-HOSSEINY. The mechanical properties of single wood pulp fibres. Part VI. Fibril angle and the shape of the stress–strain curve. In: *Journal of pulp and paper scince*. 1983, vol. 9, s. 99–100. ISSN: 0826-6220.

(61) BURGERT, I., J. KECKES, K. FRÜHMANN, P. FRATZL a S.E. STANZL-TSCHEGG. A comparison of two techniques forwood fibre isolation – evaluation by tensile tests on single fibres with different microfibril angle. In: *Plant biology*. 2002, vol. 4, s. 9–12. ISSN 1435-8603.

(62) GROOM, L., L. MOTT, S. SHALER. Mechanical properties of individual southern pine fibers. Part I. Determinationand variability of stress–strain curves with respect to tree height and juvenility. In: *Wood and fiber science.* 2002, vol. 34, s. 14–27. ISSN 07356161.

(63) GROOM, L., S. SHALER a L. MOTT. Mechanical properties of individual southern pine fibers. Part III. Globalrelationships between fiber properties and fiber location within an individual tree. In: *Wood and fiber science*. 2002, vol. 34, s. 238–250. ISSN 07356161.

(64) PAGE, D.H., F. EL-HOSSEINY a K. WINKLER. Behaviour of single wood fibres under axial tensile strain. In: *Nature*. 1971, vol. 229, s. 252–253. ISSN 0028-0836.

(65) BODIG, J. a B.A. JAYNE. *Mechanics of wood and wood composites*. Malabar: Krieger Publishing Company, 1993. ISBN 0894647776.

(66) NAVI, P., P.K. RASTOGI, V. GRESSE a A. TOLOU. Micromechanics of wood subjected to axial tension. In: *Wood science and.technology*. 1995, vol. 29, s. 411–429. ISSN 0043-7719.

(67) KÖHLER, L. a H.C. SPATZ. Micromechanics of plant tissues beyond the linear-elastic range. In: *Planta*. 2002, vol. 215, s. 33–40. ISSN 0032-0935.

(68) KECKES, J., I. BURGERT, K. FRÜHMANN, M. MÜLLER, K. KÖLLN, M. HAMILTON, M. BURGHAMMER, S.V. ROTH, S.E STANZL-TSCHEGG a P. FRATZL. Cell-wall recovery after irreversible deformation of wood. In: *Nature materials*. 2003, vol. 2, s. 810–814. ISSN 1476-1122.

(69) MARTINSCHITZ, K.J., BOESECKE, P., GARVEY, C.J., GINDL,W. AND KECKES, J. Changes in microfibril angle in cyclicallydeformed dry coir fibers studied by in-situ synchrotron X-ray diffraction. In: *Journal of material science*. 2008, vol. 43, s. 350–356. ISSN 0022-2461.

(70) H.C. SPATZ, L. KÖHLER a K.J. NIKLAS. Mechanical behaviour of plant tissues: composite materials or structures? In: *The journal of experimental biology.* 1999, vol. 202, s. 3269–3272. ISSN 0022-0949.

(71) ALTANER, C.M. a M.C. JARVIS. Modeling polymer interactions of the ‘molecular Velcro’ type in wood undermechanical stress. In: *Journal of theoretical biology*. 2008, vol. 253, s. 434–445. ISSN 0022-5193.

(72) LICHTENEGGER, H., A. REITERER, S.E. STANZL-TSCHEGG a P. FRATZL. Variation of cellulose microfibril angles insoftwoods and hardwoods – a possible strategy of mechanical optimization. In: *Journal of structural biology.* 1999, vol. 128, s. 257–269. ISSN 1047-8477.

(73) LINDSTRÖM, H., J.W. EVANS a S.P. VERRILL. Influence of cambial age and growth conditions on microfibril anglein young Norway spruce (Picea abies (L.) Karst.). In: *Holzforschung – International journal of the biology, chemistry, physics and tecnology of wood*. 1998, vol. 52, s. 573–581. ISSN 1437-434X.

(74) BONHAM, V.A. a J.R. BARNETT. Fibre length and microfibril angle in Silver Birch (Betula pendula Roth). In: *Holzforschung – International journal of the biology, chemistry, physics and tecnology of wood*. 2001, vol. 55, s. 159–162. ISSN 1437-434X.

(75) NYHOLM, K., P. ANDER, S. BARDAGE a G. DANIEL. Dislocations in pulp fibres – their origin, characteristics and importance – a review. In: *Nordic pulp and paper research journal.* 2001, vol. 4, s. 376–384. ISSN 02832631.

(76) BOS, L. a A.M. DONALD. In situ ESEM study of the deformation of elementary flax fibres. In: *Journal of materials science*. 1999, vol. 34, s. 3029 - 3034. ISSN 0022-2461.

(77) KOCH, G., J. BAUCH, O. DÜNISCH, G. SEEHANN a U. SCHMITT. Secondary changes in wood of heavily stressedspruce (Picea abies (L). Karst.) of high altitude stands of the east ore-mountains. In: *European journal of wood and wood products.* 1996, vol. 54, s. 243 - 249. ISSN 0018-3768.

(78) BOYD, J.D. Tree growth stresses I: growth stress evaluation. In: *Australian journal of scientific research*. 1950, vol. 3b, s. 270–293. ISSN 0365-365X.

(79) KUBLER, H. Growth stresses in trees and related wood properties. In: *Forest products abstracts*. 1987, vol. **10**, s. 31–119.

(80) MATTHECK, C. a H. KUBLER. *Wood – the internal optimization of trees.* Heidelberg: Springer, 1996. ISBN 3540620192.

(81) BOERJAN, W., J. RALPH a M. BAUCHER. Lignin biosynthesis. Annual. review of plant biology. 2003, vol. **54**, s. 19–46. ISSN 1543-5008.

(82) WARDROP, A.B. The formation and function of reaction wood. In: COTE, W.A. *Cellular ultrastructure of woody plants*. New York: Syracuse University Press,1965, s. 371–390. ISBN 1114357871.

(83) COTE, W.A. a A.C. DAY. Anatomy and ultrastructure of reaction wood. In: COTE, W.A. *Cellular ultrastructure of woody plants*. New York: Syracuse University Press,1965, s. 391–418. ISBN 1114357871.

(84) TIMELL, T.E. Recent progress in the chemistry and topochemistry of compression wood. In: *Wood science and technology*. 1982, vol. 16, s. 83–122. ISSN 0043-7719.

(85) BURGERT, I. a P. FRATZL. Plants control the properties and actuation of their organs through the orientation of cellulosefibrils in their cell walls. In: *Integrative and comparative biology*. 2009, vol. 49, s. 69–79. ISSN 1540-7063.

(86) YAMAMOTO, H. Generation mechanism of growth stresses in wood cellwalls: roles of lignin deposition and cellulosemicrofibril during cell wall maturation. In: *Wood science and technology*. 1998, vol. 32, s. 171–182. ISSN 0043-7719.

(87) OKUYAMA, T., H. AMAMOTO, M. YOSHIDA, Y. HATTORI a R.R. ARCHER. Growth stresses in tension wood: role ofmicrofibrils and lignification. In: *Annals of forest science*. 1994, vol. 51, s. 291–300. ISSN 1286-4560.

(88) CLAIR, B., J. RUELLE a B. THIBAUT. Relationship between growth stresses, mechano-physical properties and proportion of fibre with gelatinous layer in chestnut (Castanea sativa Mill.). In: *Holzforschung.* 2003, vol. 57, s. 189–195. ISSN 0018-3830.

(89) NORBERG, P.H. a H. MEIER. Physical and chemical properties of gelatinous layer in tension wood fibres of aspen(Populus tremula L.). In: *Holzforschung*. 1966, vol. **20**, s. 174–178. ISSN 0018-3830.

(90) COUTAND, C., C. LOUP, B. CHANSON a G. JERONIMDIS. Comparison of mechanical properties of tension andopposite wood in Populus. In: *Wood science and technology*. 2004, vol. 38, s. 11–24. ISSN 0043-7719.

(91) JOSELEAU, J.P., T. IMAI, K. KURODA a K. RUEL. Detection in situ and characterization of lignin in the G-layer oftension wood fibres of Populus deltoids. In: *Planta*. 2004, vol. 219, s. 338–345. ISSN 0032-0935.

(92) GIERLINGER, N. a M. SCHWANNINGER. Chemical imaging of poplar wood cell walls by confocal raman microscopy. In: *Plant physiology*. 2006, vol. 140, s. 1246–1254. ISSN 0032-0889.

(93) NISHIKUBO, N., T. AWANO, A. BANASIAK, V. BOURQUIN, F. IBATULLIN, R. FUNADA, H. BRUMER, T.T. TEERI, T. HAYASHI, B. SUNDBERG a E.J. MELLEROWICZ. Xyloglucan endo-transglycosylase (XET) functions in gelatinous layers of tension wood fibres in poplar – a glimpse into the mechanism of the balancing act of trees. In: *Plant and cell physiology*. 2007, vol. 48, s. 843–855. ISSN 0032-0781.

(94) LEHRINGER, C., N. GIERLINGER a G. KOCH. Topochemical investigation on tension wood fibres of Acer spp., Fagus sylvatica L. and Quercus robur L. In: *Holzforschung*. 2008, vol. 62, s. 255–263. ISSN 0018-3830.

(95) MÜLLER, M., M. BURGHAMMER a J. SUGIYAMA. Direct investigation of the structural properties of tension wood cellulose microfibrils using microbeam X-ray fibre diffraction. In: *Holzforschung*. 2006, vol. 60, s. 474–479. ISSN 0018-3830.

(96) GOSWAMI, L., J.W.C. DUNLOP, K. JUNGNIKL, M. EDER, N. GIERLINGER, C. COUTAND, G. JERONIMIDIS, P. FRATZL a I. BURGERT. Stress generation in tension wood of poplar is based on the lateral swelling power of the G-layer. In: *The plant journal: for cell and molecular biology.* 2008, vol. 56, s. 531–538. ISSN 0960-7412.

(97) POPESCU, C. a H. HÖCKER. Hair – the most sophisticated biological composite material. In: *Chemical society reviews*. 2007, vol. 36, s. 1282–1291. ISSN 0306-0012.

(98) SUKUMAR, A., R. SUBRAMANIAN. Elements in the hair of workers at a workshop, foundry, a match factory. In: *Biological trace element research.* 2003, vol. 41, s. 63–68. ISSN 0163-4984.

(99) ZAHN, H., K. SCHAEFFER a C. POPESCU. Wool from animal sources, in biopolymers. In: STEINBÜCHEL, A. a D FAHNESTOCK. *Polyamides and*

complex proteinaceous materials II. Weinheim: Wiley-VCH, 2003, vol. 8. ISBN 978-3-527-30223-9.

(100) ASTBURY, W.T. Some problems in the X-ray analysis of the structure of animal hairs and other protein fibers. In: *Transactions of. Faraday society*. 1933, vol. **29**, s. 193–211. ISSN 0014-7672.

(101) FEUGHELMAN, M. A two-phase structure for keratin fibers. In: *Textile research journal*. 1959, vol. 29, s. 223–228. ISSN 0040-5175.

(102) FEUGHELMAN, M. a A.R. HALY. The mechanical properties of the ortho- and para-like components of Lincolnwool fibers. In: *Textile research journal.* 1960, vol. 30, s. 897–900. ISSN 0040-5175.

(103) BENDIT, E.G., M. FEUGHELMAN. Keratin. Encyclopedia od polymer science and technology. 1968, vol. 8, s. 1–44. ISBN 9780471440260.

(104) FEUGHELMANN, M. A model for the mechanical properties of the α-keratin cortex. In: *Textile research journal.* 1994, vol. 64, s. 236–239. ISSN 0040-5175.

(105) HEARLE, J.W.S. a B.M CHAPMAN. On polymeric materials containing fibrils with a phase transition. I. General discussion of mechanics applied particularly to wool fibers. In: *Journal of macromolecular science, part B: Physics.* 1968, vol. 2, s. 663–695. ISSN 0022-2348.

(106) FEUGHELMAN, M.A note on the water-impenetrable component of α-keratin fibers. In: *Textile research journal*. 1989, vol. 59, s. 739–742. ISSN 0040-5175.

(107) SPEAKMAN, J.B. a C.H. NICHOLLS. Adsorption of water by wool. In: *Journal of the textile institute transactions*. 1930, vol. **49**, s. 209–213. ISSN 1944-7027.

(108 JURAČKA, J.P. a Jana NEBESÁŘOVÁ. Skenovací elektronový mikroskop (SEM) ve službách biologie. In: ĎURIŠ, Z, I. HORKÁ, A. DOLNÝ, DROZD, P.J. JURAČKA, J. NEBESÁŘOVÁ a J. ŠEVČÍK. *Moderní zobrazovací metody v biologii.* Ostrava: PřF OU, 2010.

(109) PICKERING, K.. *Properties and Performance of Natural-fibre Composites*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2008. ISBN 1420077945.

(110) DRZAL, L.T., A.K. MOHANTY, A. WIBOWO, M. MISRA a B.D. SEILER. Hemp fiber - reinforced cellulosic plasticbased bio-composites: physical-

mechanical and morphological properties evaluation. In: *7th International Conference on Woodfiber–Plastic Composites.* Madison: Forest products society, 2004, s. 355, ISBN 1892529351.

(111) KARUS, M., S. ORTMANN, C. GAHLE a C. PENDAROVSKI. Use of natural fibres in composites for the Germanautomotive production from 1999–2005. In: *NF-Market Study*. Hürth: Nova Institut, 2006.

(112) KNOTHE, J. a T. SCHLÖSSER. Natural fibre reinforced plastics in automotive exterior applications. In: *3rd International wood and natural fibre composites symposium.* Kassel, 2000.

(113) MÜSSIG, J., M. SCHMEHL, H.B. VON BUTTLAR, U. SCHÖNFELD a K. ARNDT. Exterior components based on renewable resources produced with SMC technology – considering a bus component as example. In. Industrial crops and products. 2006, vol. 24, s. 132–145. ISSN 0926-6690.

(114) ANONYMOUS. Bioplastics in automotive applications. In: *Bioplastics magazine*. 2012, vol. 1, s. 14–18.

(115) RIEDEL, U. Biocomposites in rail vehicle applications. In: *4th International Symposium on Materials Made from Renewable Resources. Erfurt: N*aro.tech, 2003.

(116) SEDLACIK, G. Beitrag zum Einsatz von unidirektional naturfaserverstarkten Thermoplastischen Kunststoffen als Werkstoff für großflächige Strukturbauteile. Dizertační práce fakulty strojního inženýrství Technické univerzity v Chemnitz. Chemnitz: Technická univerzita Chemnitz, 2004.

(117) MCMULLEN, P. Fibre resin composites for aircraft primary structures: a short history 1936–1984.In: *Composites.* 1984, vol. 15, s. 222–230. ISSN 1359-835X.

(118) JOFFE, R. a J. ANDERSONS. Mechanical performance of thermoplastic matrix natural-fibre composites. In: PICKERING, Kim. *Properties and performance of natural fibre composites*. Cambridge: Luleå tekniska universitet, 2008, s. 402 – 457. ISBN 978-1-84569-267-4.

(119) NYSTRÖM, B, R. JOFFE a R. LÄNGSTRÖM. Microstructure and strength of injection moulded natural fibre composites. In: *Journal of reinforced plastics and composites*. 2007, vol. 26, s. 579-599. ISSN 0731-6844.

(120) NAIR, K.C.M, S.M. DIWAN a S. THOMAS. Tensile properties of short sisal fiber reinforced polystyrene composites. In: *Journal of applied polymer science*. 1996, vol. 60, s. 1483 – 1497. ISSN 1097-4628.

(121) NYSTRÖM, B. *Natural Fiber Composites: Optimization of Microstructure and Processing Parameters.* Licentiate Thesis, Luleae, LTU, 2007. ISSN 1402-1757.

(122) MORAN, J., V. ALVAREZ, R. PETRUCCI, J. KENN a A. VAZQUEZ. Mechanical properties ofpolypropylene composites based on natural fibers subjected to multiple extrusioncycles. In: *Journal of applied polymer science*. 2007, vol. 103, s. 228-237. ISSN 1097-4628.

(123) MOHANTY, S., S.K. NAYAK, K. VERMA a S.S. TRIPATHY. Effect of MAPP as couplingagent on the performance of sisal-PP composites. In: *Journal of reinforced plastics and composites.* 2004, vol. 23, s. 2047-2063. ISSN 0731-6844.

(124) BLEDZKI, A.K. a J. GASSAN. Composites reinforced with cellulose based fibres. In: *Progress in polymer science*. 1999, vol. 24, s. 221-274. ISSN 0079-6700.

(125) ALVAREZ, V.A., R.A. RUSCEKAITE, A. VAZQUEZ. Mechanical properties and waterabsorption behavior of composites made from a biodegradable matrix and alkaline-treated sisal fibers. In: *Journal of composite materials*. 2003, vol. 37, s. 1575-1588. ISSN 0021-9983.

(126) LI, X., L.G. TABIL, S. PANIGRAHI S. Chemical treatments of natural fiber for use in naturalfiber-reinforced composites: a review. In: *Journal of polymers and the environment*. 2007, vol. 15, s. 25-33. ISSN 1566-2543.

(127) JOSEPH, K., L.H.C, MATTOSO, R.D. TOLEDO, S. THOMAS, L.H. DE CARVALHO, L. POTHEN a B. JAMES. Natural fiber reinforced thermoplastic composites. In FROLLINI, E., A. LEAO a L.H.C MATTOSO. Natural *Polymers and Agrofibers Based Composites*, Brazil: Instrumentacao Agropecuaria, 2000. ISBN 9788586463068.

(128) MUTJE, P., M.E. VALLEJOS, J. GIRONES, F. VILASECA, A. LOPEZ, J.P. LOPEZ, J.A. MENDEZ. Effect of maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with hemp strands. In: *Journal of applied polymer science*. 2006, vol. 102, s. 833-840. ISSN 1097-4628.

(129) GASSAN J a A.K. BLEDZKI. The influence of fiber-surface treatment on the mechanicalproperties of jute-polypropylene composites. In: *Composites part A: Applied science and manufacturing*. 1997, vol. 28, s. 1001-1005. ISSN 1359-835X.

(130) GARKHAIL, S.K., R.W.H HEIJENRATH a T. PEIJS. Mechanical properties of natural-fibre-mat-reinforced thermoplastics based on flax fibres and polypropylene. In: *Applied composite materials*. 2000, vol. 7, s. 351-372. ISSN 0929-189X.

(131) ARBELAIZ, A., B. FERNAÂNDEZ, J.A. RAMOS, A. RETEGI, R. LLANO-PONTE, I. MONDRAGON. Mechanical properties of short flax fibre bundle/polypropylene composites: Influence of matrix/fibre modification, fibre content, water uptake and recycling. In: *Composites science and technology*. 2005, vol. 65, s. 1582 - 1592. ISSN 0266-3538.

(132) BLEDZKI, A.K, M. LETMAN, A. VIKSNE a L. RENCE. A comparison of compounding processes and wood type for wood fibre-PP composites. In: Composites part A: *Applied science and manufacturing.* 2005. vol. 36, s. 789-797. 1359-835X.

(133) STAMBOULIS, A., C.A. BAILLIE, S.K. GARKHAIL, H.G.H. VAN MELICK a T. PEIJS. Environmental durability of flax fibres and their composites based on polypropylene matrix. In: *Applied composite materials.* 2000, vol. 7, s-273-294. ISSN 0929-189X

(134) DOAN, T.T.L., S.L. GAO a E. MAEDER. Jute/polypropylene composites I. Effect of matrix modification. In: *Composite science and technology*. 2006, vol. 66, s. 952-963. ISSN 0266-3538.

(135) SNIJDER, M. H. B a HARRIËTTE, L. Reinforcement of Commodity Plastics by Annual Plant Fibres: Optimisation of the Coupling Agent Efficiency. In: Proceedings of 5th International conference on woodfiber-plastic composites. USA, Madison Wisconsin, 1999.

(136) KREBS, J. *Teorie zpracování nekovových materiálů*. Liberec: Technická univerzita, 2001. ISBN 8-7083-449-8.

(137) KREBS, J. *Termoplasty v praxi*. Praha: Dashofer, 2004, ISBN 80-86229-15-7.

7 PUBLIKAČNÍ A ODBORNÁ ČINNOST

7.1 PUBLIKACE K ZAMĚŘENÍ DIZERTAČNÍ PRÁCE

(1) BOBEK, J. Mapp coupling agent influence on thermoplastic nature fibre compositte. In: *Sborník mezinárodní konference MMK 2011*. Hradec Králové, 2011, ISBN 978-80-904877-7-2.

(2) BOBEK, J. Rheology of composites with nature vegetal origin fibers. In: *Sborník mezinárodní konfernce MMK 2011*. Hradec Králové, 2011, ISBN 978-80-904877-7-2

(3) BOBEK, J., P. LENFELD, M. SEIDL, L. BĚHÁLEK a A. AUSPERGER. Rheology of composites with nature vegetal origin fibers. In: *World academy of science, engineering and technology, An international journal of science, engineering and technology*, Bali – Indonesia, 2011, s. 328-331. pISSN 2010-376X.

(4) SEIDL, M., J. BOBEK, P. LENFELD a L. BĚHÁLEK. Melt flow behaviour of composites with natural animal fillers. In: *Ad Alta Journal of interdisciplinary research, časopis Magnanimitas.* 2011, vol. 1, s. 158-160. ISSN 1804-7890.

(5) SEIDL, M, P. LENFELD, J. BOBEK, L. BĚHÁLEK a A. AUSPERGER. Effect of natural animal fillers on polymer rheology behaviour. In: *World academy of science, engineering and technology, An international journal of science, engineering and technology.* Bali – Indonesia, 2011, s. 328-331. pISSN 2010-376X.

7.2 OSTATNÍ PUBLIKACE

(1) BOBEK, J.: Heat pipe application in cooling phase during thermoplastics injection molding. In: *Sborník mezinárodní konference ERIN 2008*. Bratislava, 2008. ISBN 978-80-227-2849-2.

(2) BOBEK, J.: Heat pipe application in cooling phase during thermoplastics injection molding. In: *Sborník mezinárodní konference ERIN 2008*. Bratislava, 2008. ISBN 978-80-227-2849-2.

(3) BOBEK, J. Physical ageing influence on mechanical properties of biodegradable polymer. In: *International conference on recent trends in materials and mechanical engineering conference proceedings*. Pollachi - Tamil Nadu, 2008, Indie. ISBN 978-81-8487-007-7.

(4) BOBEK, J. Contactless analysis of polymer straining velocity influence to deformation distribution. In: *Sborník mezinárodní Baťovy konfernce pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky*. Zlín, 2009. ISBN 978-80-7318-812-2.

(5) BOBEK, J. Injection molded biodegrabale polymer study. In: *Technicals systems operation.* Prešov: TU v Košicích, 2009. ISBN 978-80-553-0312-3.

(6) BĚHÁLEK, L. a J. BOBEK. Contact-less analysis of polymer tensile strain. In: *8th International conference Advances in plastics technology APT´09.* Katowice: IMPiB, 2009, s. 589-593, ISBN 978-83-917693-9-3.

(7) BĚHÁLEK, L. a J. BOBEK,. Contact-less analysis of polypropylene tensile strain and influence of loading rate. In: *Technicals systems operation.* Prešov: TU v Košicích FVT v Prešově, 2009, s. 56-58. ISBN 978-80-553-0312-3.

(8) BOBEK, J., : Air over pressured mold cavity influence on injection molded plastic parts. In: Sborník mezinárodní Baťovy konfernce pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky. Zlín, 15. 5. 2010, ISBN: 978-80-7318-922-8.

(9) BOBEK, J.: Technological parameters influence on stress relaxation in injection molded parts from polyoxymethylene. In: *Sborník mezinárodní konference ERIN 2010*. Plzeň, 2010. ISBN 978-80-7043-866-4.

(10) BOBEK, J.: Air overpressure in mould cavity influence on injection molded parts mechanical and surface properties. In: *ME2010 full paper proceedings.* Bratislava, 2010. ISBN 978-80-227-3304-5.

(11) BOBEK, J.: Holding pressure infulence on stress relaxation in POM and PP injection molded parts. In: *ME2010 full paper proceedings*. Bratislava, 2010. ISBN 978-80-227-3304-5.

(12) BOBEK, J.: Injection mold for plastics injection molding with over pressure and vacuum in mold cavity. In: *Sborník mezinárodní Baťovy konfernce pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky*. Zlín, 2011. ISBN 978-80-7454-013-4.

(13). BOBEK, J.: Over pressured mold cavity influence on stress relaxation in injection molded parts. In: *Sborník mezinárodní Baťovy konfernce pro doktorandy a mladé vědecké pracovníky*. Zlín, 2011. ISBN 978-80-7454-013-4.

7.3 PATENTY A UŽITNÉ VZORY

(1) PATENT

Číslo přihlášky: 2010 – 31

Číslo ochranného dokumentu: 302273

Datum podání přihlášky: 14. 1. 2010

Název: Vstřikovací forma pro vstřikování plastů s použitím podtlaku nebo přetlaku ve tvarové dutině vstřikovací formy.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ

Původce: Ing. Jiří Bobek
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

MPT: B 29 C 45/28, B 29 C 45/63, B 29 C 33/10, B 29 C 45/27, B 29 C 33/00

Datum zveřejnění: 19. 1. 2011

Stav: Platný dokument

(2) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2010 – 22164

Číslo zápisu: 20612

Datum podání přihlášky: 14. 1. 2010

Název: Vstřikovací forma pro vstřikování plastů s použitím podtlaku nebo přetlaku ve tvarové dutině vstřikovací formy.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ

Původce: Ing. Jiří Bobek
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

MPT: B 29 C 45/27, B 29 C 45/28, B 29 C 45/26

Datum zveřejnění zápisu: 17. 3. 2010

Stav: Platný dokument

(3) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2010 – 22747

Číslo zápisu: 21104

Datum podání přihlášky: 24. 5. 2010

Název: Vstřikovací forma k výrobě zkušebních vzorků pro zkoušky šroubů do plastu, umožňující variabilitu rozměru zkušebního vzorku.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ

Původce: Ing. Jiří Bobek

MPT: B 29 C 45/37, B 29 C 45/17, B 29 C 45/00

Datum zveřejnění zápisu: 21. 7. 2010

Stav: Platný dokument

(4) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2011 – 24581

Číslo zápisu: 22895

Datum podání přihlášky: 12. 7. 2011

Název: Vstřikovací forma k výrobě vzorků pro zkoušky expandovaných materiálů.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ

Původce: Ing. Jiří Bobek
prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld

MPT: B 29 C 45/26, B 29 C 45/32, B 29 C 45/27

Datum zveřejnění zápisu: 16. 11. 2011

Stav: Platný dokument

(5) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2011 – 25352

Číslo zápisu: 23865

Datum podání přihlášky: 20. 12. 2011

Název: Kompozit se syntetickou polymerní matricí a buničinou ve formě přírodních vlákenných plniv.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ
Magna Exteriors&Interiors (Bohemia) s.r.o., Liberec, CZ

Původce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Ing. Aleš Ausperger, Ph.D.
Ing. Luboš Běhálek

Ing. Jiří Bobek
Ing. Michal Lukeš
Ing. Martin Seidl
Ing. Zdeněk Severa, Ph.D.

MPT: B 32 B 19/02, B 32 B 23/08, B 32 B 27/18, B 32 B 27/32

Datum zápisu: 24. 5. 2012

Stav: Platný dokument

(6) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2011 – 25353

Číslo zápisu: 23866

Datum podání přihlášky: 20. 12. 2011

Název: Kompozitní materiál s přírodními vlákennými plnivy na bázi buničiny pro výrobu plastových dílů.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ
Magna Exteriors&Interiors (Bohemia) s.r.o., Liberec, CZ

Původce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Ing. Aleš Ausperger, Ph.D.
Ing. Luboš Běhálek
Ing. Jiří Bobek
Ing. Michal Lukeš
Ing. Martin Seidl
Ing. Zdeněk Severa, Ph.D.

MPT: B 32 B 19/02, B 32 B 23/08, B 32 B 27/18, B 32 B 27/32

Datum zápisu: 24. 5. 2012

Stav: Platný dokument

(7) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2011 – 25355

Číslo zápisu: 23867

Datum podání přihlášky: 20. 12. 2011

Název: Kompozitní materiál s přírodními vlákennými plnivy na bázi konopí pro výrobu plastových dílů.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ
Magna Exteriors&Interiors (Bohemia) s.r.o., Liberec, CZ

Původce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Ing. Aleš Ausperger, Ph.D.
Ing. Luboš Běhálek
Ing. Jiří Bobek
Ing. Michal Lukeš
Ing. Martin Seidl
Ing. Zdeněk Severa, Ph.D.

MPT: B 32 B 19/02, B 32 B 23/08, B 32 B 27/18, B 32 B 27/32

Datum zápisu: 24. 5. 2012

Stav: Platný dokument

(8) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2011 – 25356

Číslo zápisu: 23868

Datum podání přihlášky: 20. 12. 2011

Název: Kompozitní materiál s přírodními vlákennými plnivy na bázi lnu pro výrobu plastových dílů.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ
Magna Exteriors&Interiors (Bohemia) s.r.o., Liberec, CZ

Původce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Ing. Aleš Ausperger, Ph.D.
Ing. Luboš Běhálek
Ing. Jiří Bobek
Ing. Michal Lukeš
Ing. Martin Seidl
Ing. Zdeněk Severa, Ph.D.

MPT: B 32 B 19/02, B 32 B 23/08, B 32 B 27/18, B 32 B 27/32

Datum zápisu: 24. 5. 2012

Stav: Platný dokument

(9) UŽITNÝ VZOR

Číslo přihlášky: 2011 – 25357

Číslo zápisu: 23869

Datum podání přihlášky: 20. 12. 2011

Název: Kompozitní materiál s přírodními vlákennými plnivy na bázi ovčí vlny pro výrobu plastových dílů.

Přihlašovatel: Technická univerzita v Liberci, Katedra strojírenské technologie Oddělení tváření kovů a plastů, Liberec 1, CZ
Magna Exteriors&Interiors (Bohemia) s.r.o., Liberec, CZ

Původce: prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
Ing. Aleš Ausperger, Ph.D.
Ing. Luboš Běhálek
Ing. Jiří Bobek
Ing. Michal Lukeš
Ing. Martin Seidl
Ing. Zdeněk Severa, Ph.D.

MPT: B 32 B 19/02, B 32 B 23/08, B 32 B 27/18, B 32 B 27/32

Datum zápisu: 24. 5. 2012

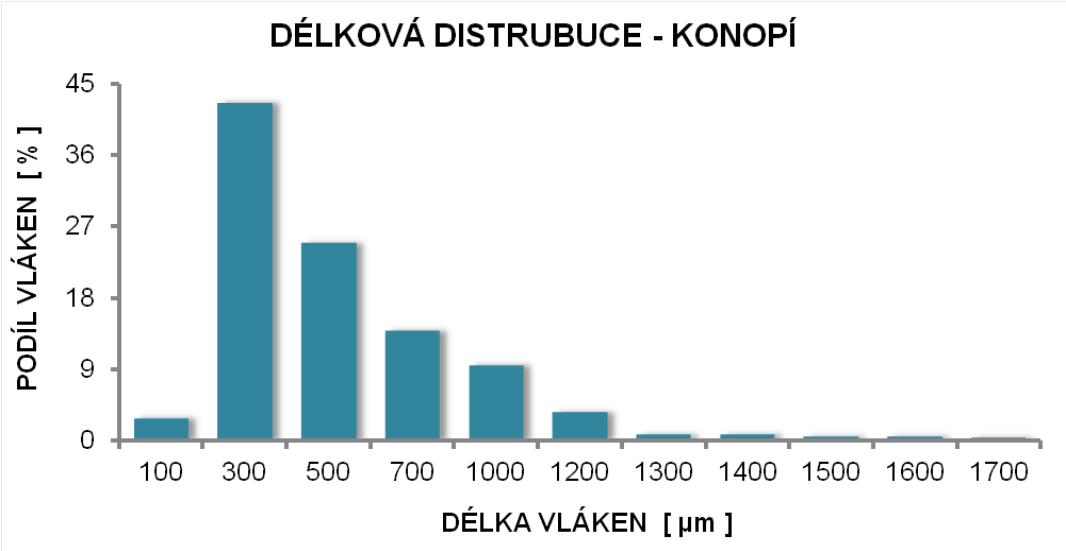
Stav: Platný dokument

8 SEZNAM PŘÍLOH DIZERTAČNÍ PRÁCE

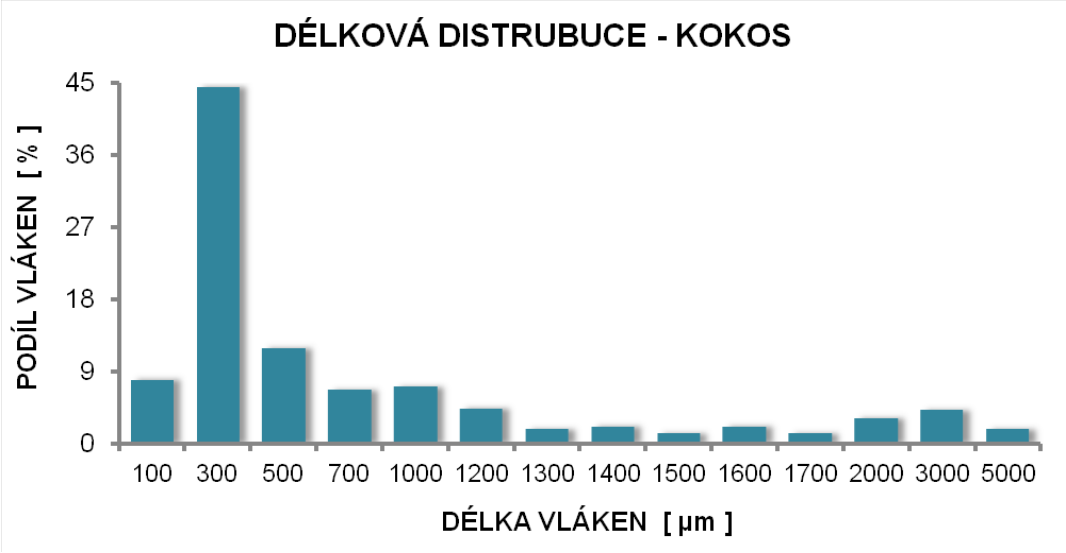
PŘÍLOHA Č. 1: HISTOGRAM DISTRIBUCE DÉLEK VYBRANÝCH VLÁKEN

PŘÍLOHA Č. 2: SEM SNÍMKY VYBRANÝCH PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

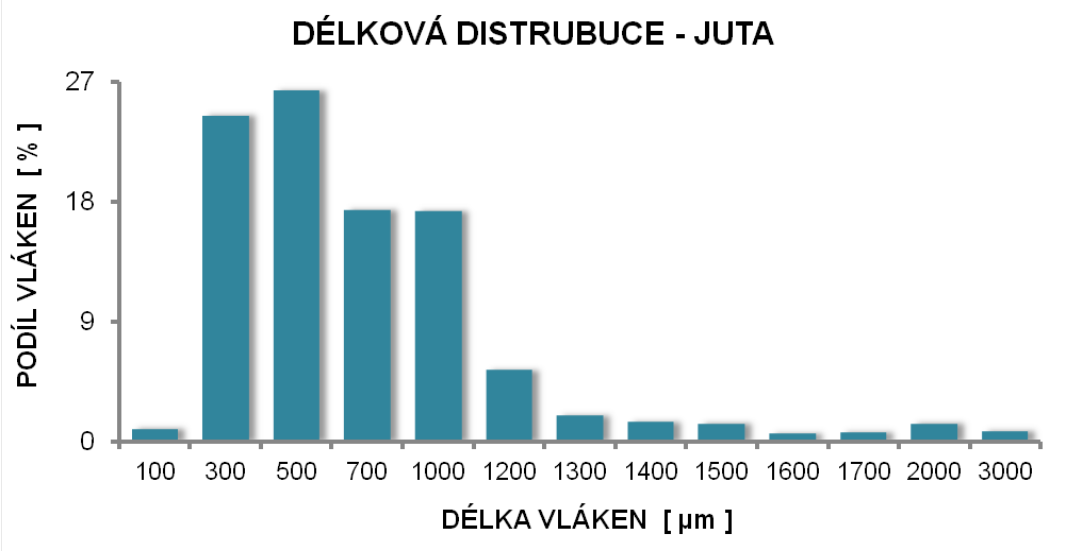
PŘÍLOHA Č. 3: SEM SNÍMKY LOMOVÉ PLOCHY VYBRANÝCH KOMPOZITŮ



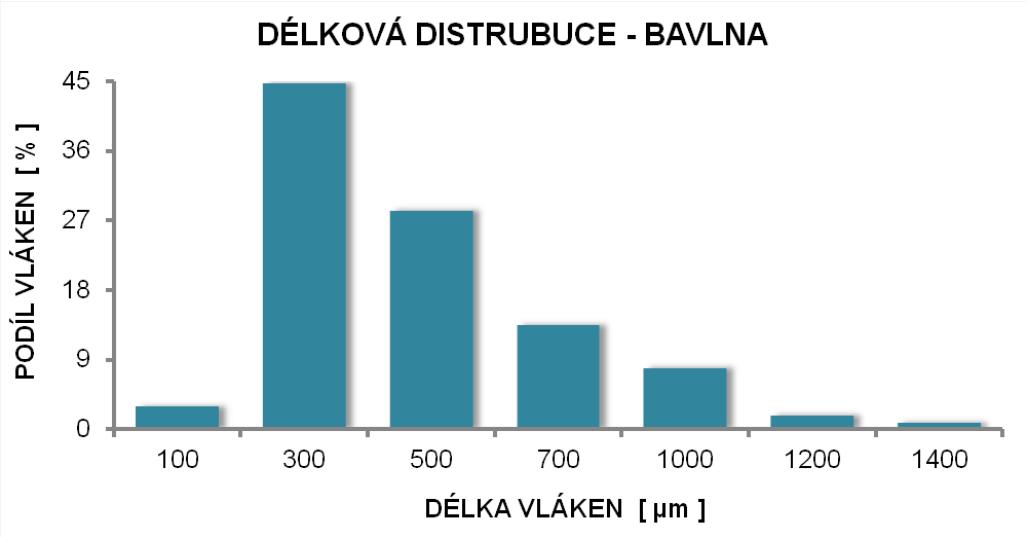
Obr. P 1 Délková distribuce vláken konopí.



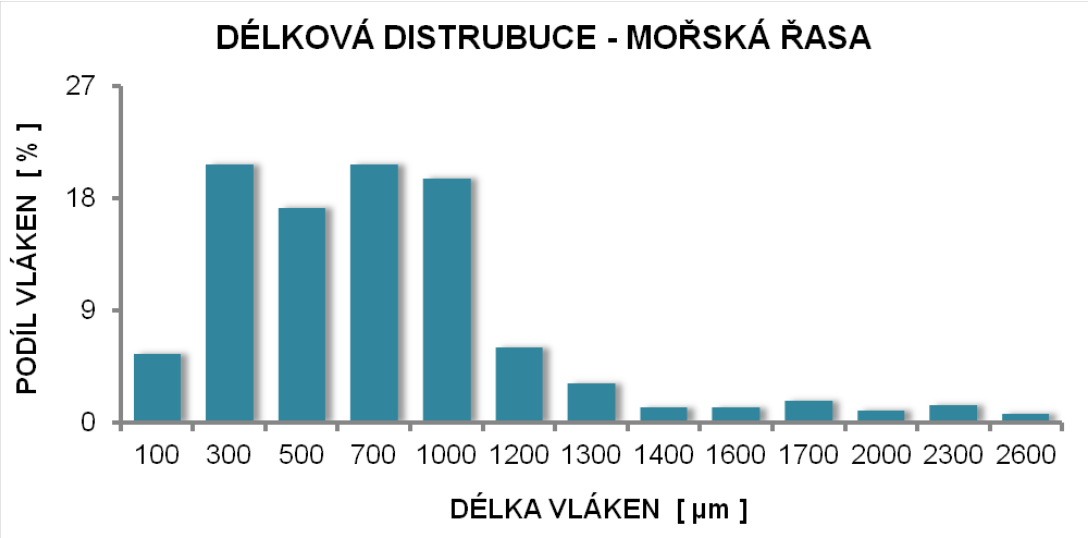
Obr. P 2 Délková distribuce vláken kokosu.



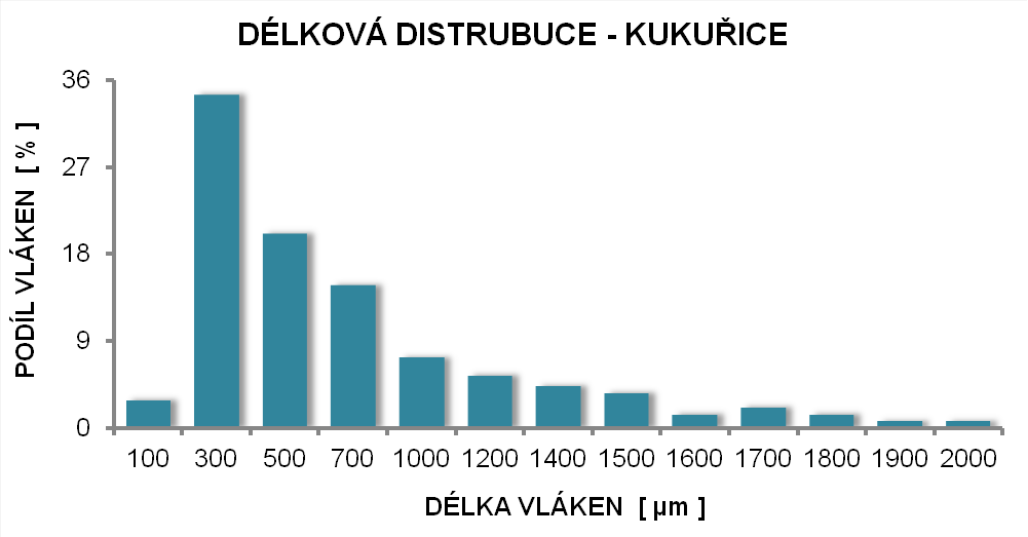
Obr. P 3 Délková distribuce vláken juty.



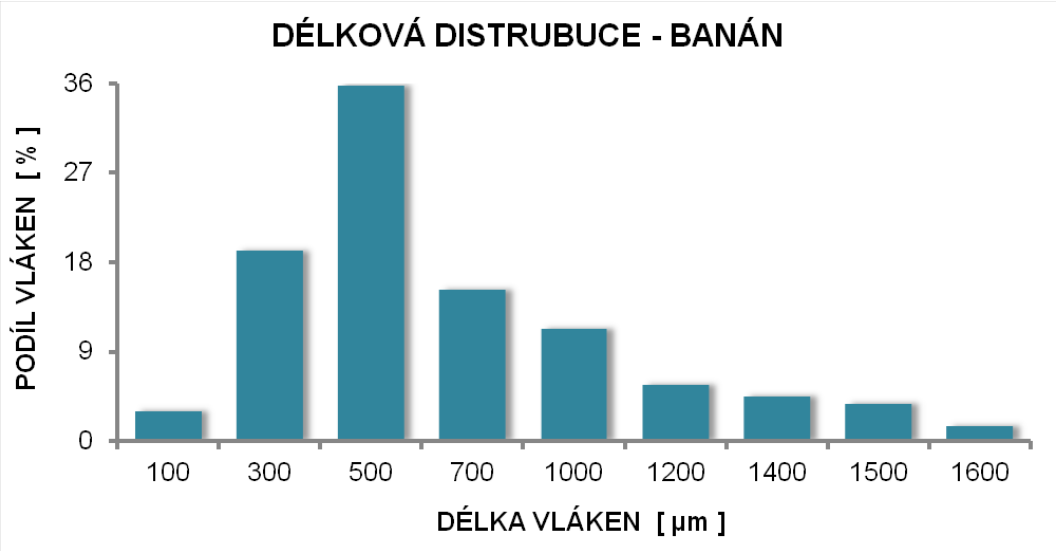
Obr. P 4 Délková distribuce vláken bavlny.



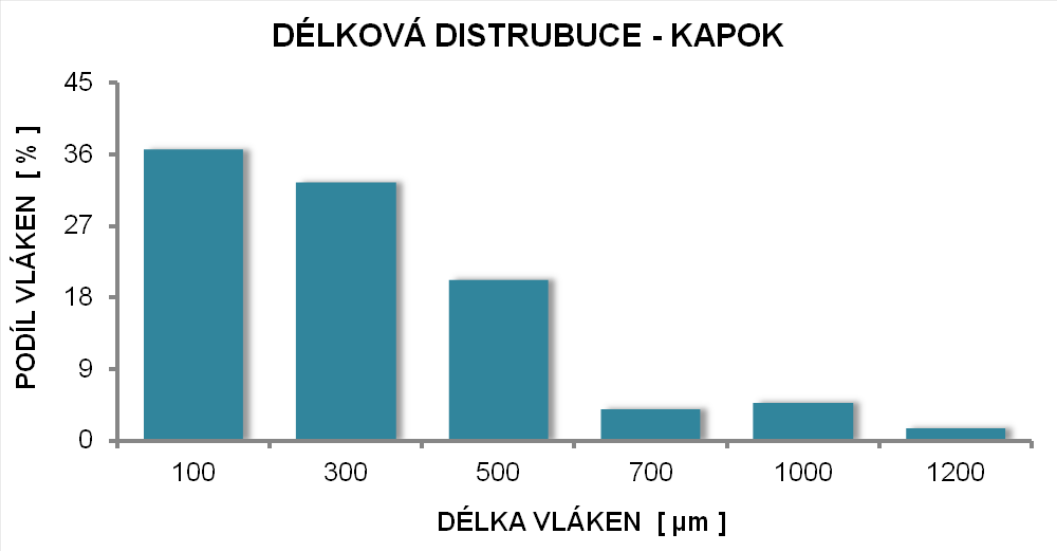
Obr. P 5 Délková distribuce vláken z mořských řas.



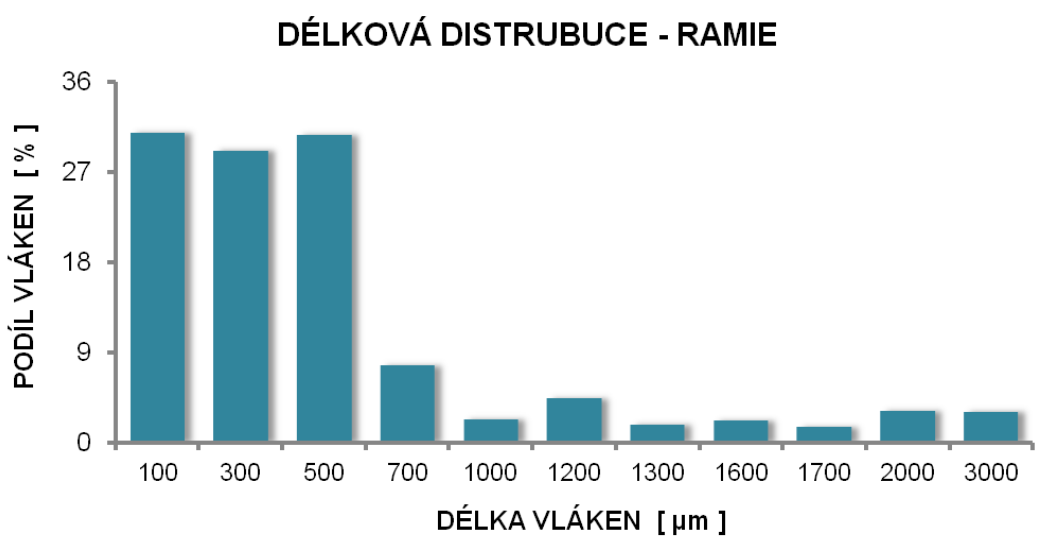
Obr. P 6 Délková distribuce vláken z kukuřice.



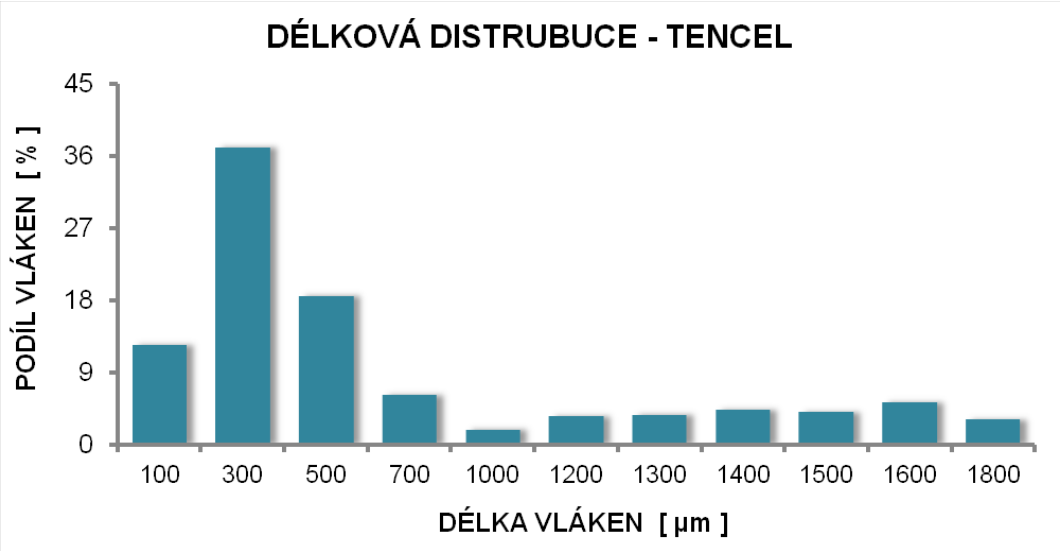
Obr. P 7 Délková distribuce vláken banánu.



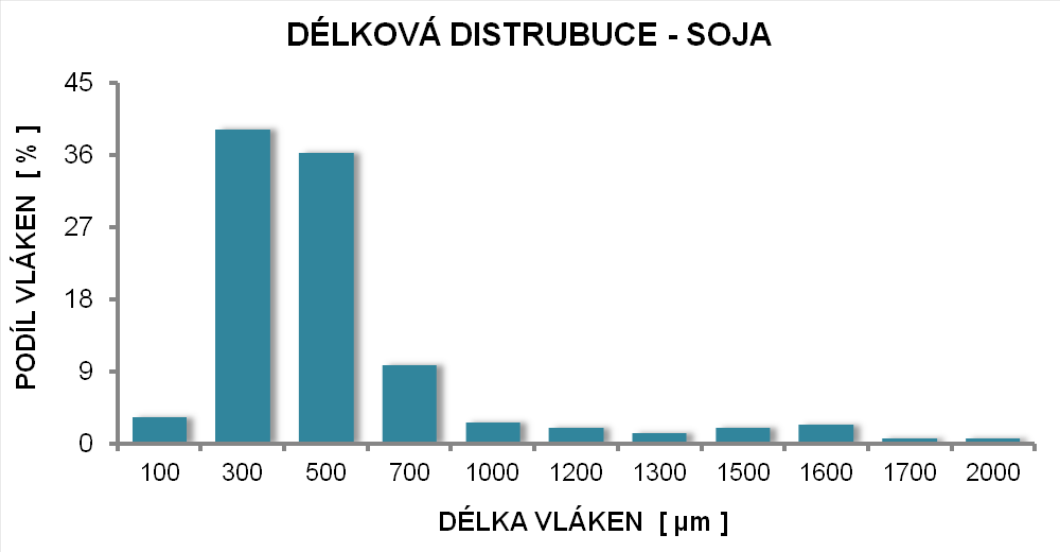
Obr. P 8 Délková distribuce vláken kapoku.



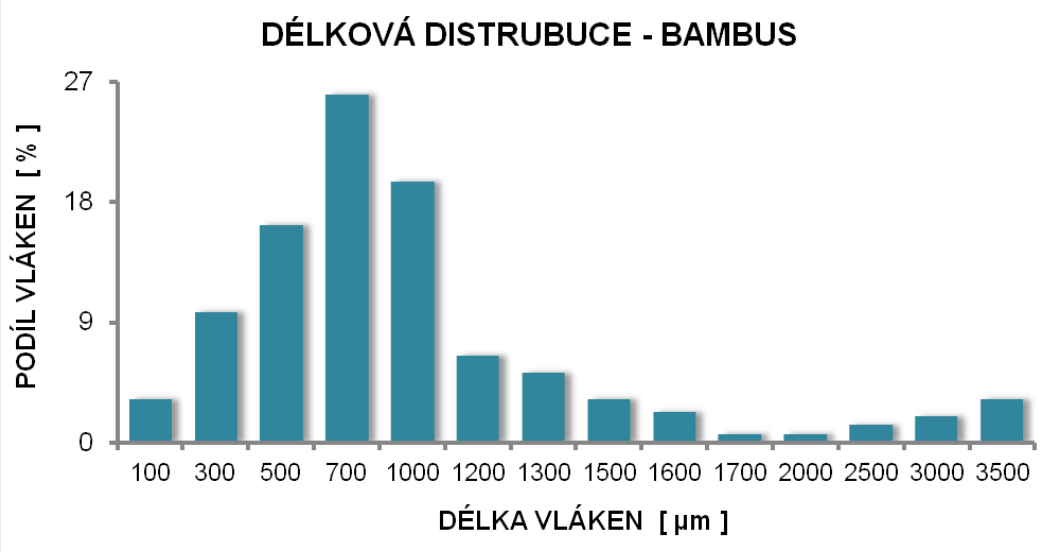
Obr. P 9 Délková distribuce vláken ramie.



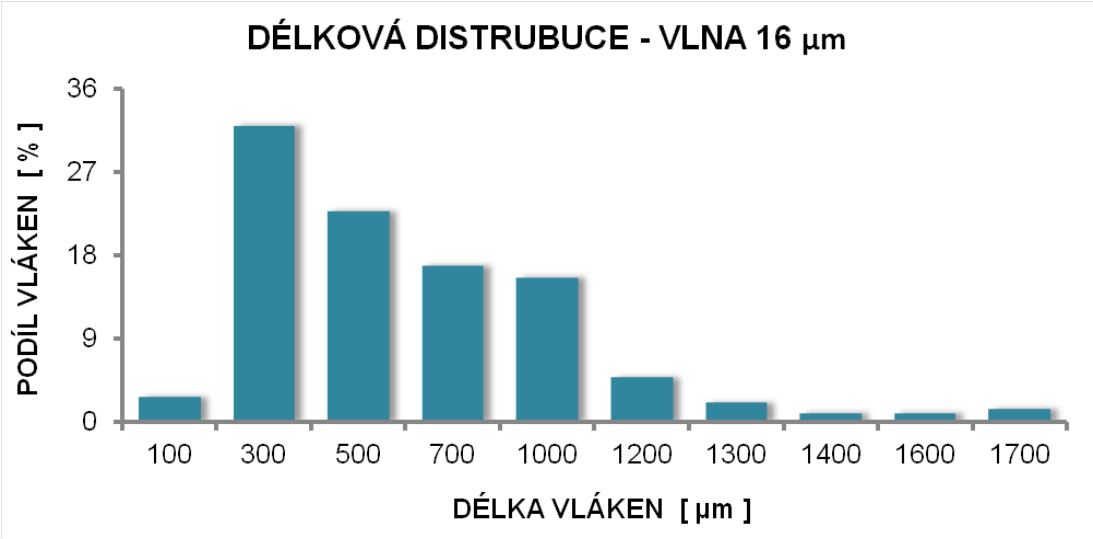
Obr. P 10 Délková distribuce vláken tencelu.



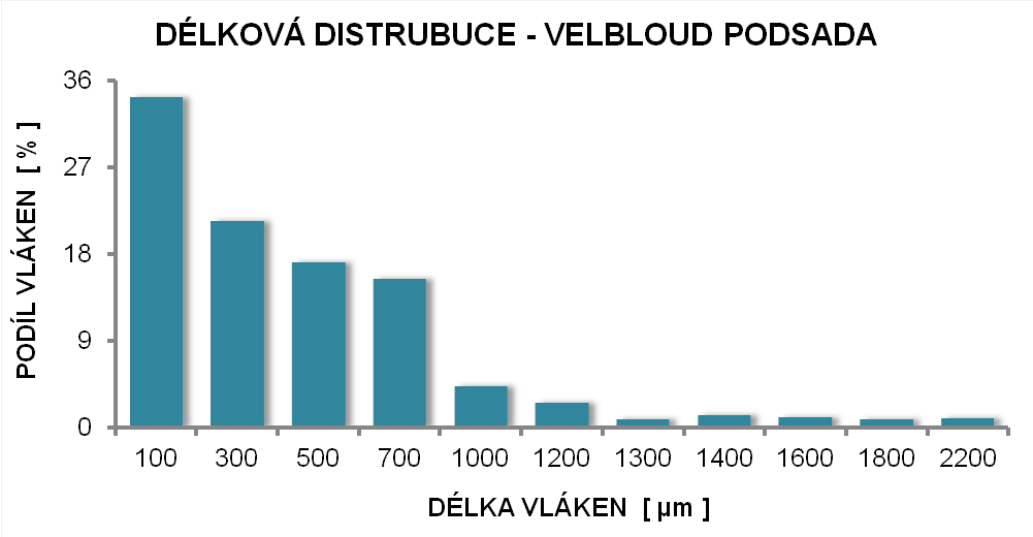
Obr. P 11 Délková distribuce vláken soji.



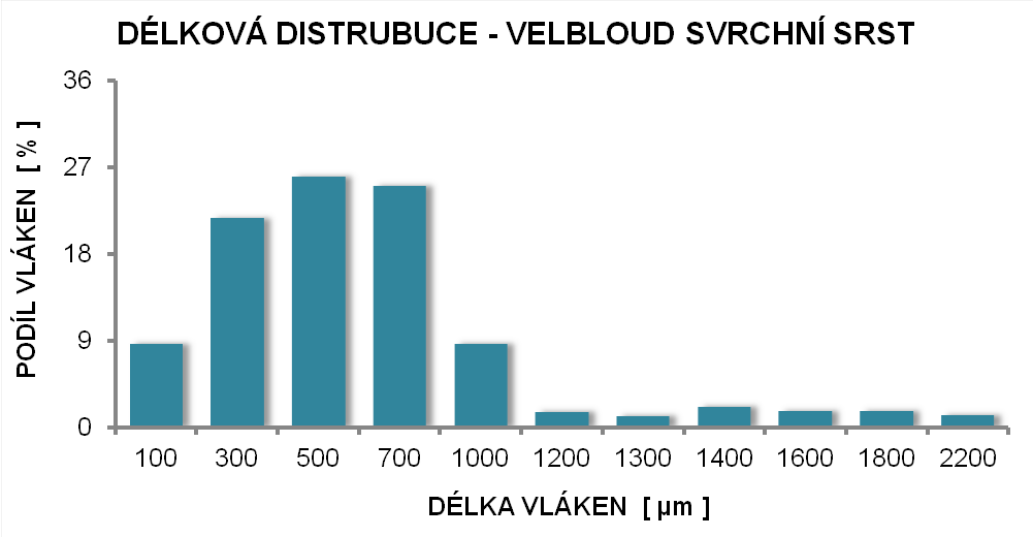
Obr. P 12 Délková distribuce vláken bambusu.



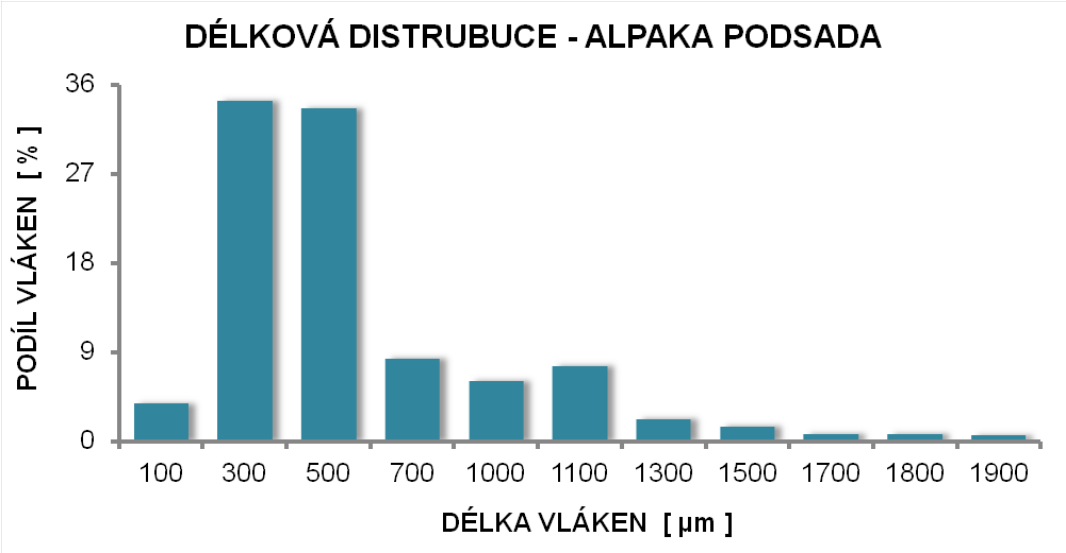
Obr. P 13 Délková distribuce vláken vlny 16 µm.



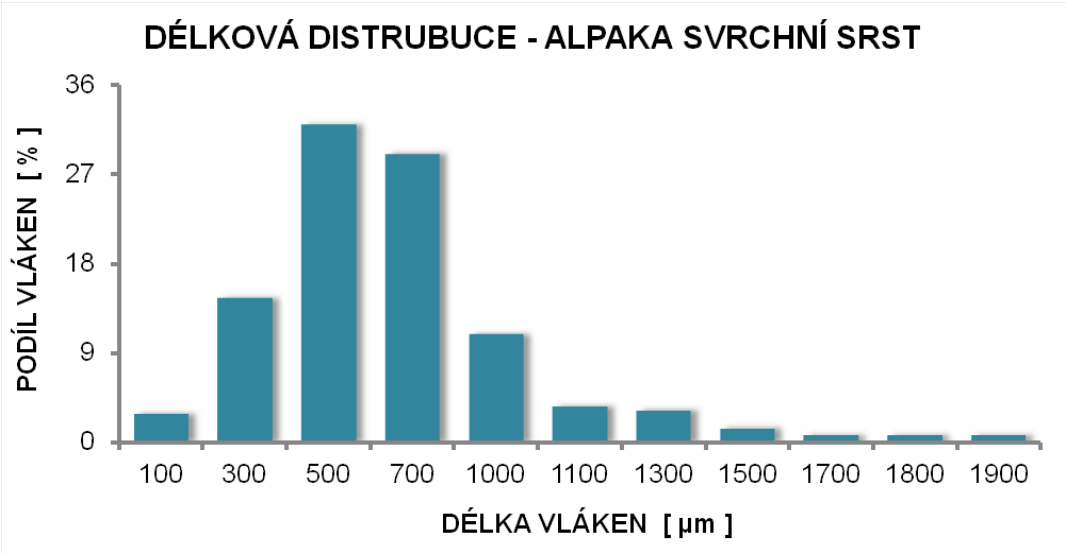
Obr. P 14 Délková distribuce vláken z velbloudí podsady.



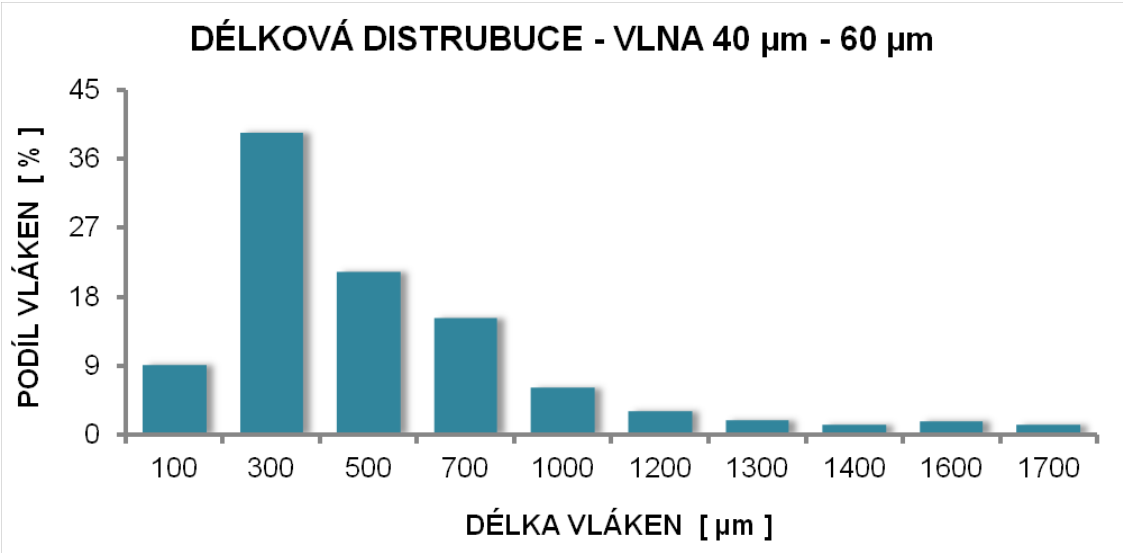
Obr. P 15 Délková distribuce vláken z velbloudí svrchní srsti.



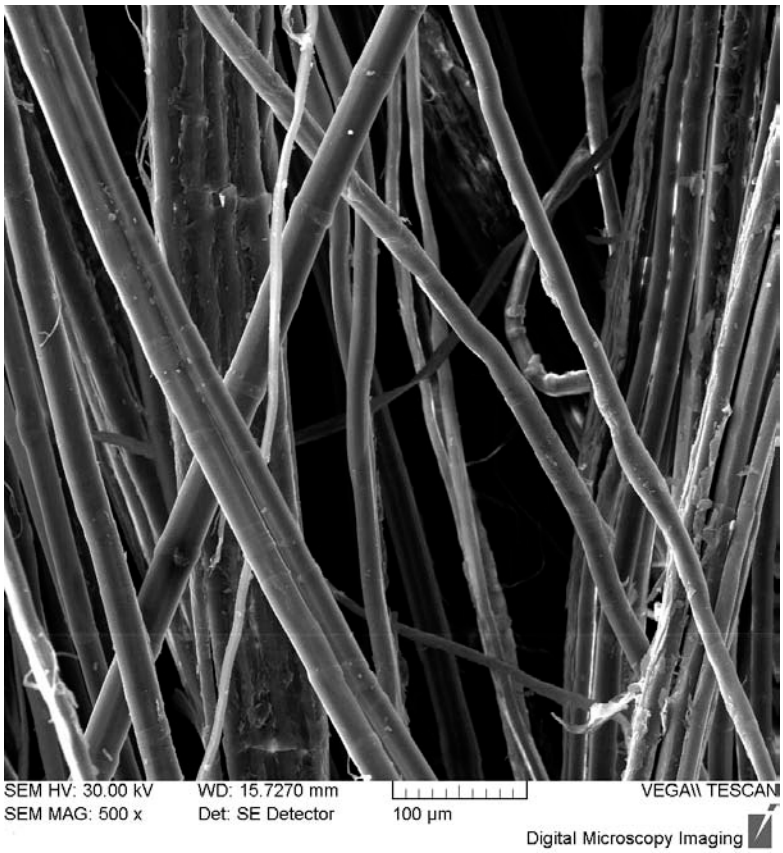
Obr. P 16 Délková distribuce vláken z podsady alpaky.



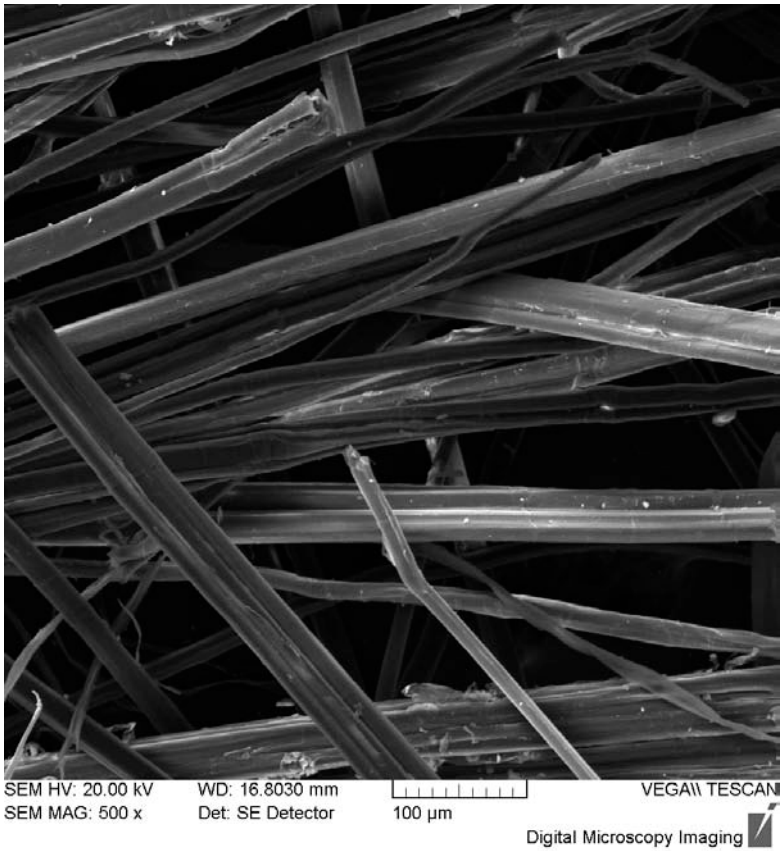
Obr. P 17 Délková distribuce vláken ze svrchní srsti alpaky.



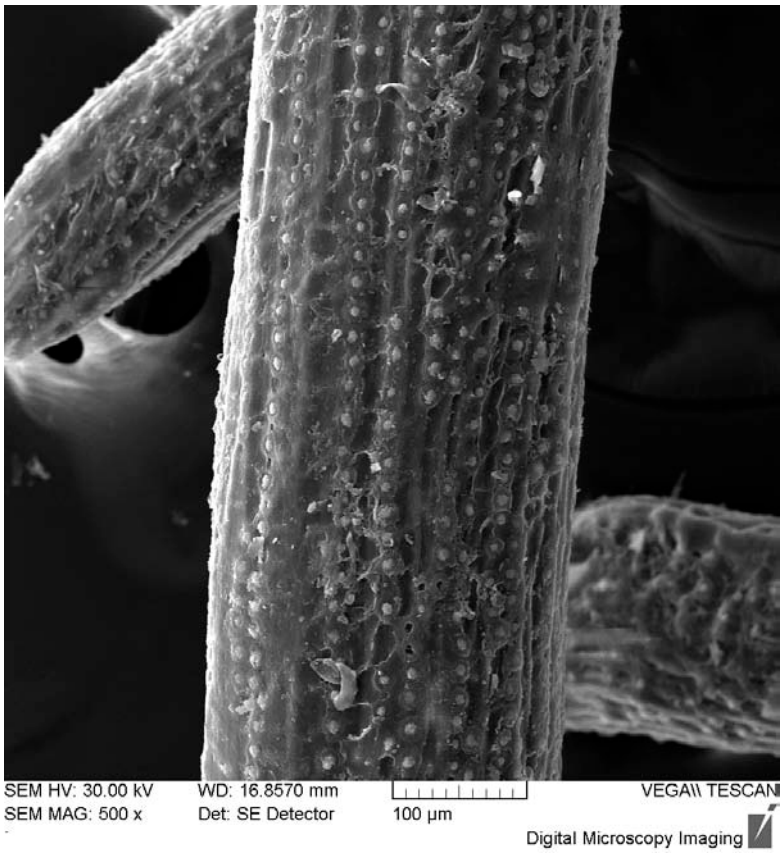
Obr. P 18 Délková distribuce vláken z ovčí vlny 40 µm – 60 µm.



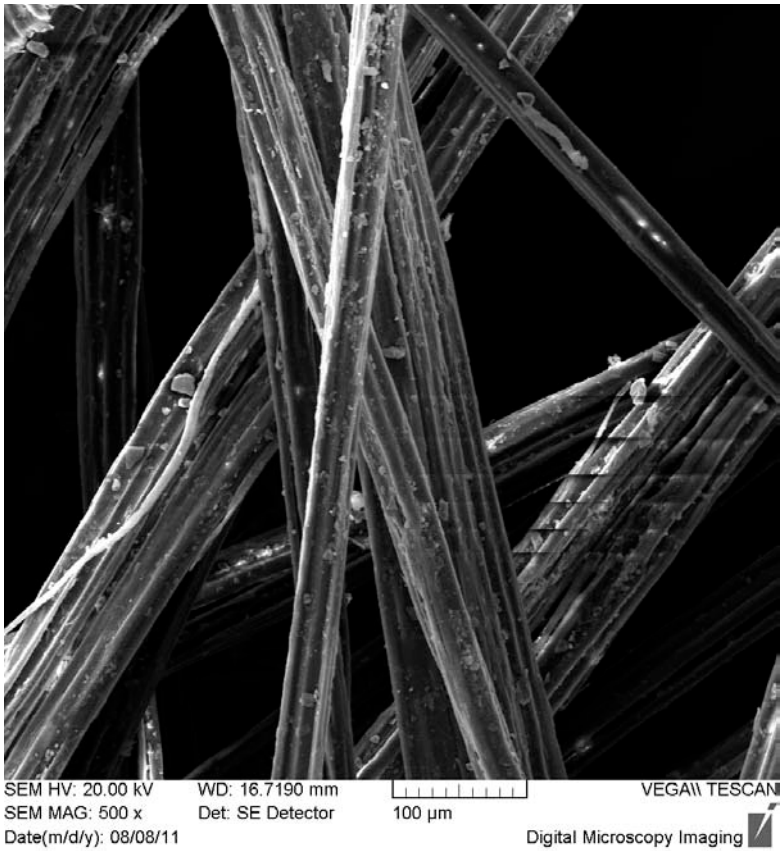
Obr. P 19 SEM snímek vláken lnu.



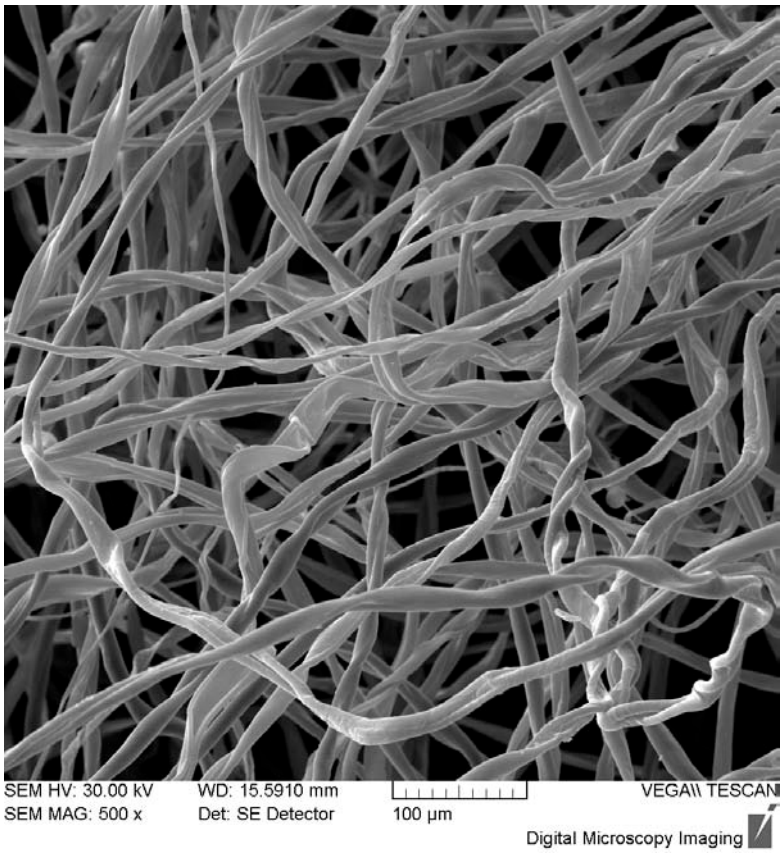
Obr. P 20 SEM snímek vláken konopí.



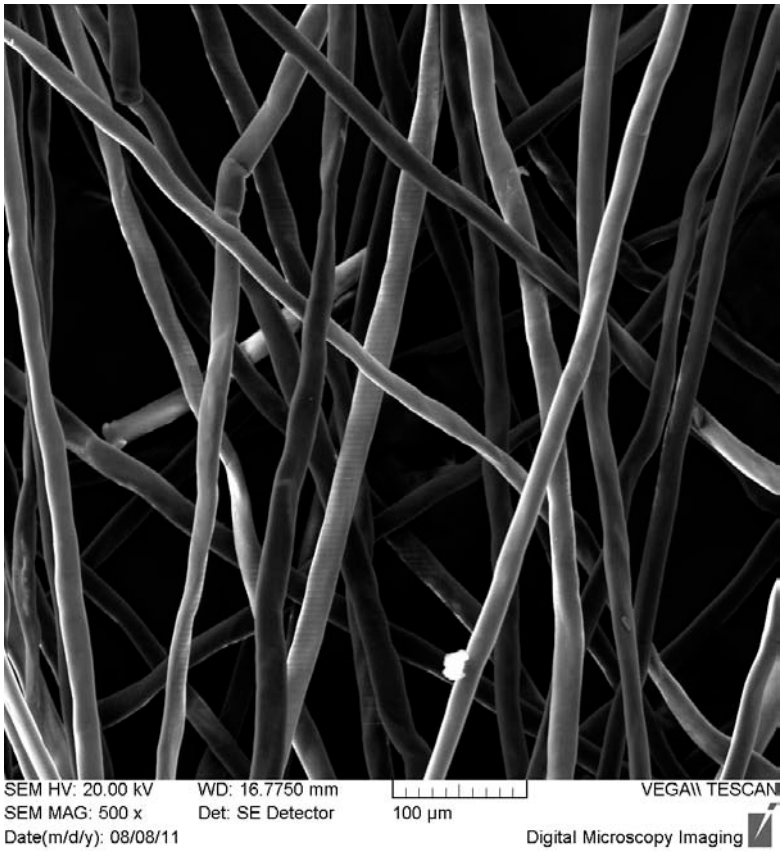
Obr. P 21 SEM snímek vláken kokosu.



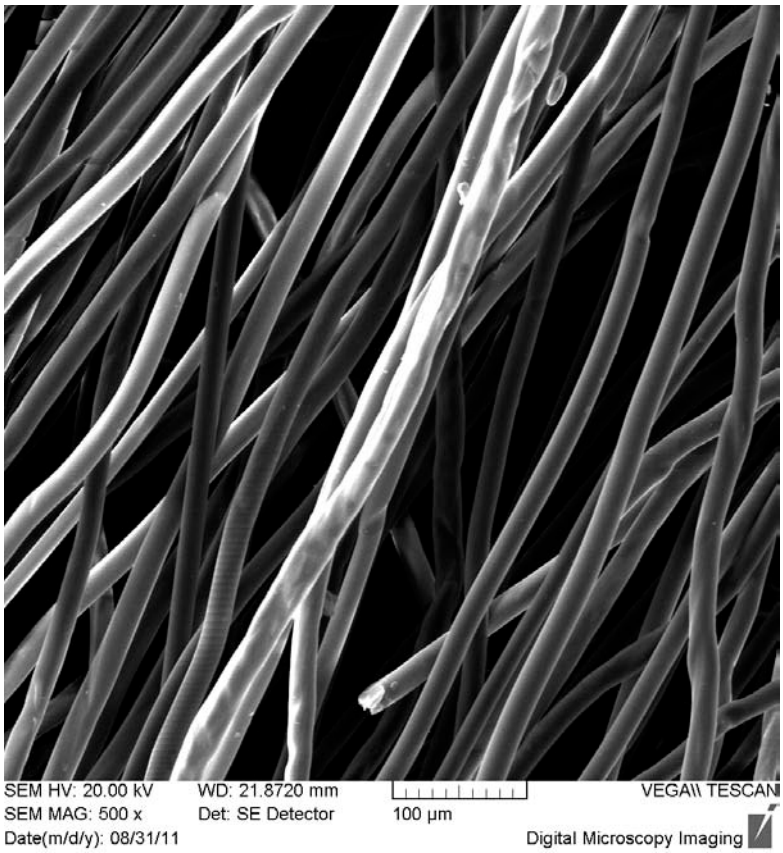
Obr. P 22 SEM snímek vláken juty.



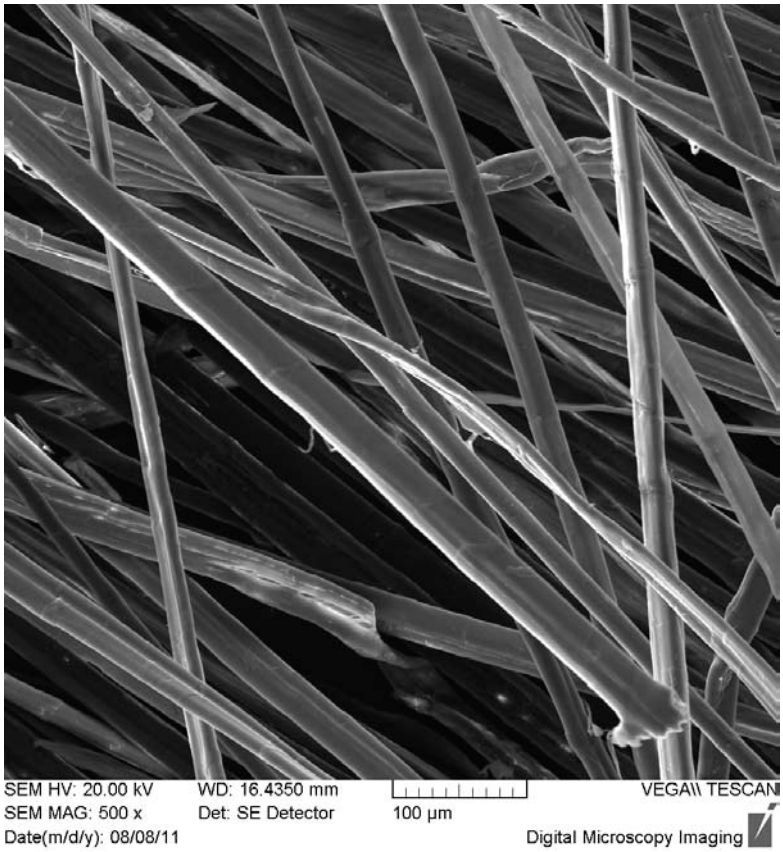
Obr. P 23 SEM snímek vláken bavlny.



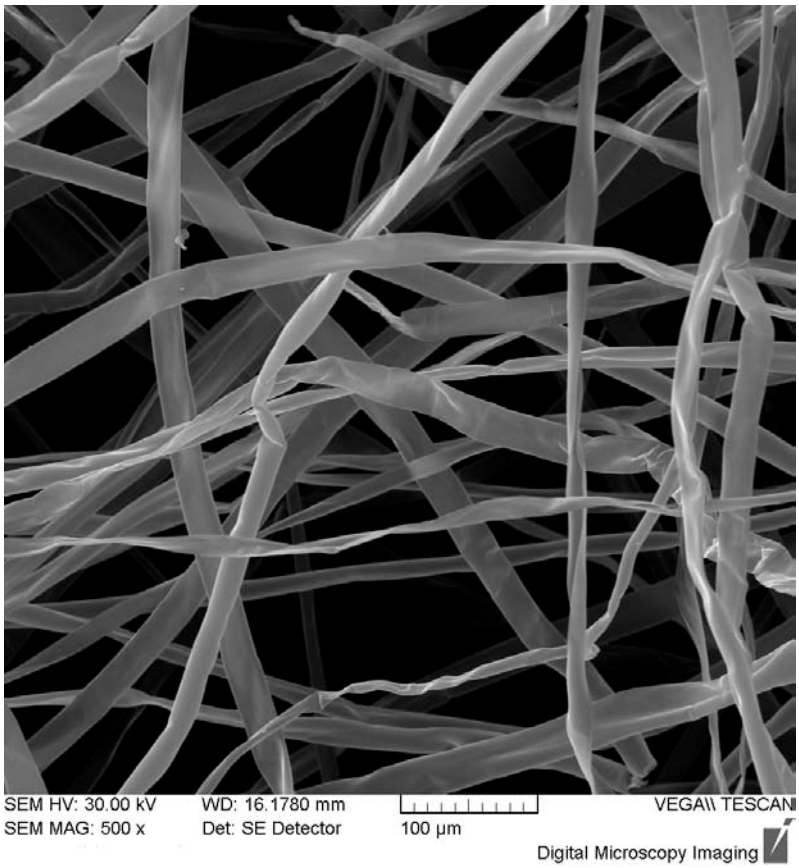
Obr. P 24 SEM snímek vláken z mořských řas.



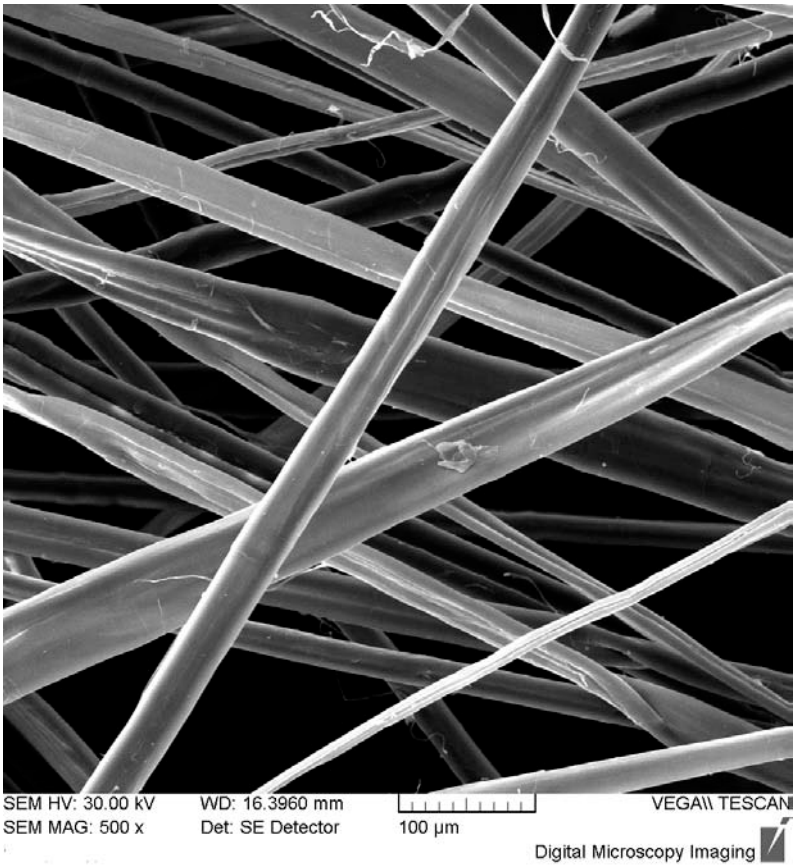
Obr. P 25 SEM snímek vláken z kukuřice.



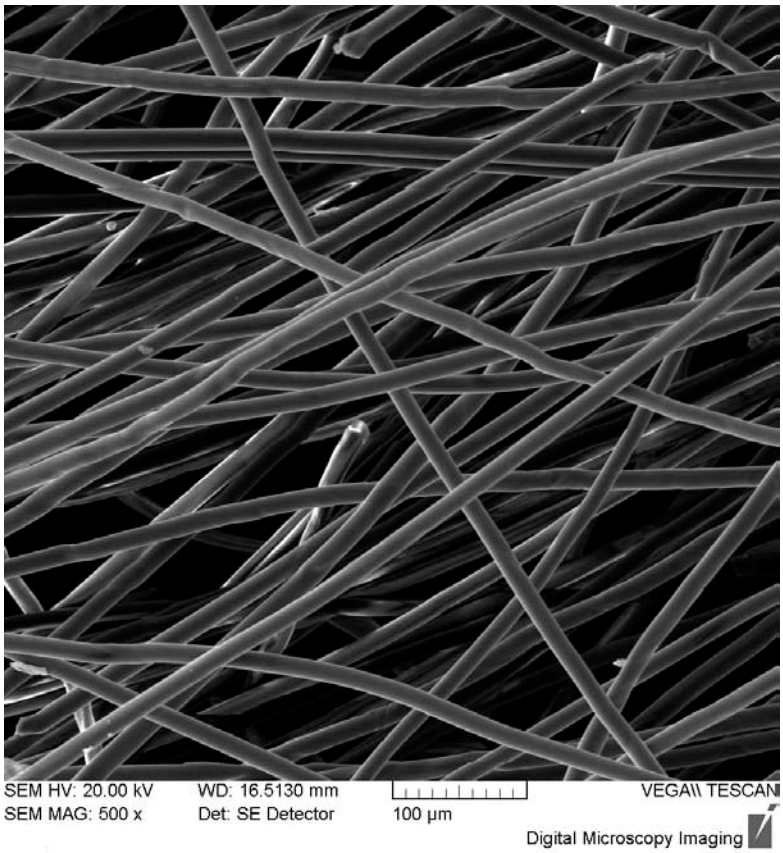
Obr. P 26 SEM snímek vláken banánu.



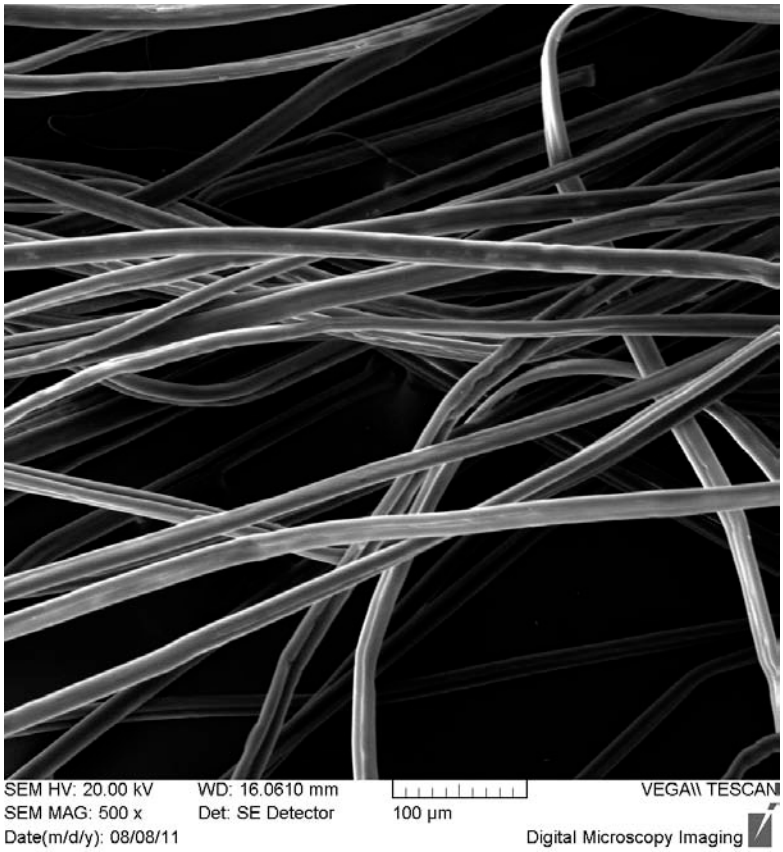
Obr. P 27 SEM snímek vláken kapoku.



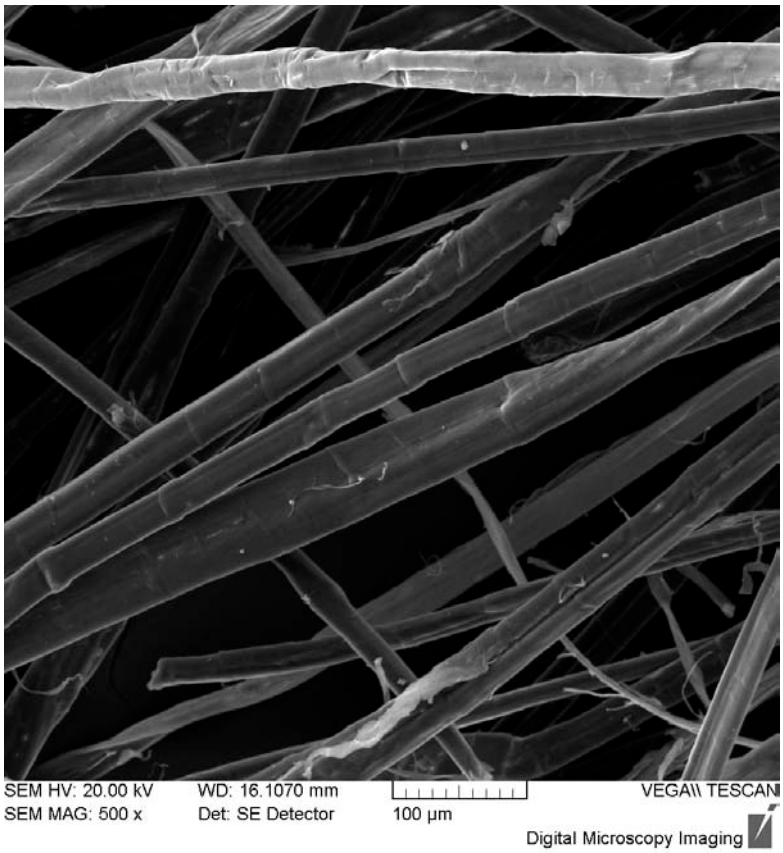
Obr. P 28 SEM snímek vláken ramie.



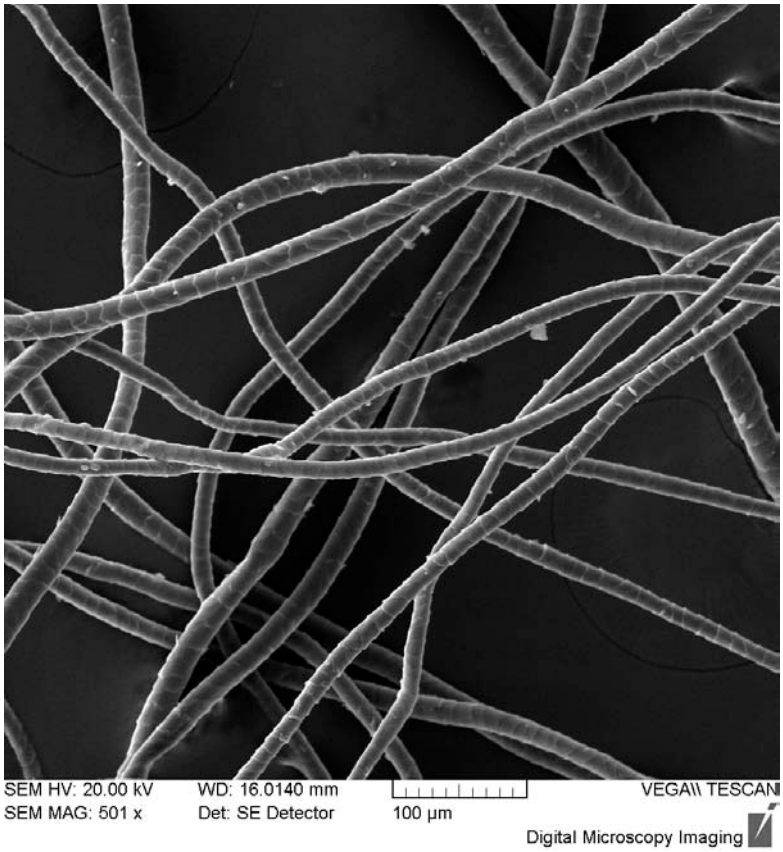
Obr. P 29 SEM snímek vláken tencelu.



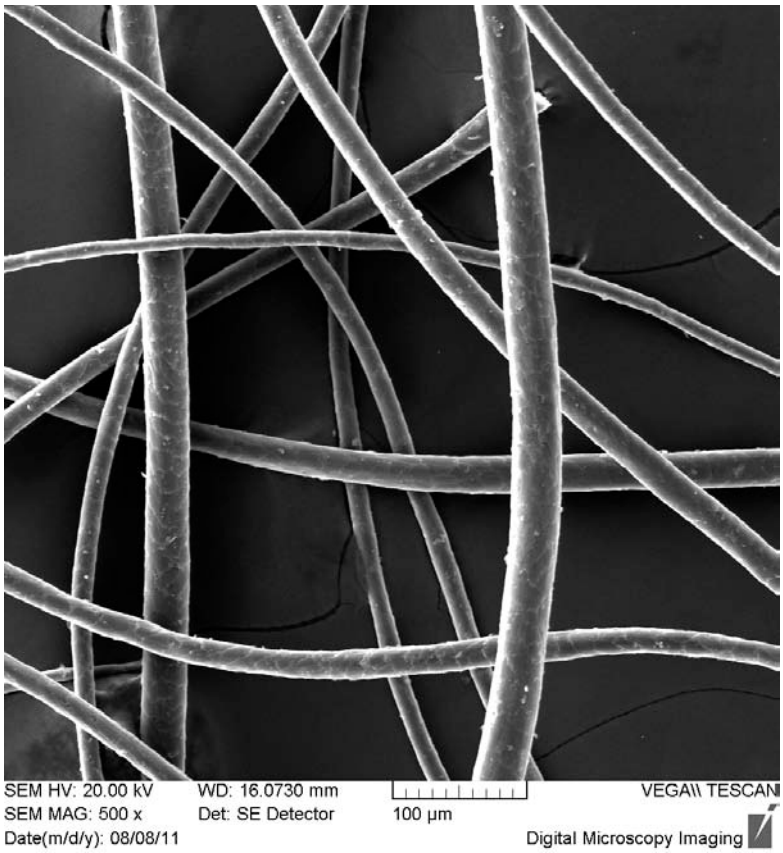
Obr. P 30 SEM snímek vláken soji.



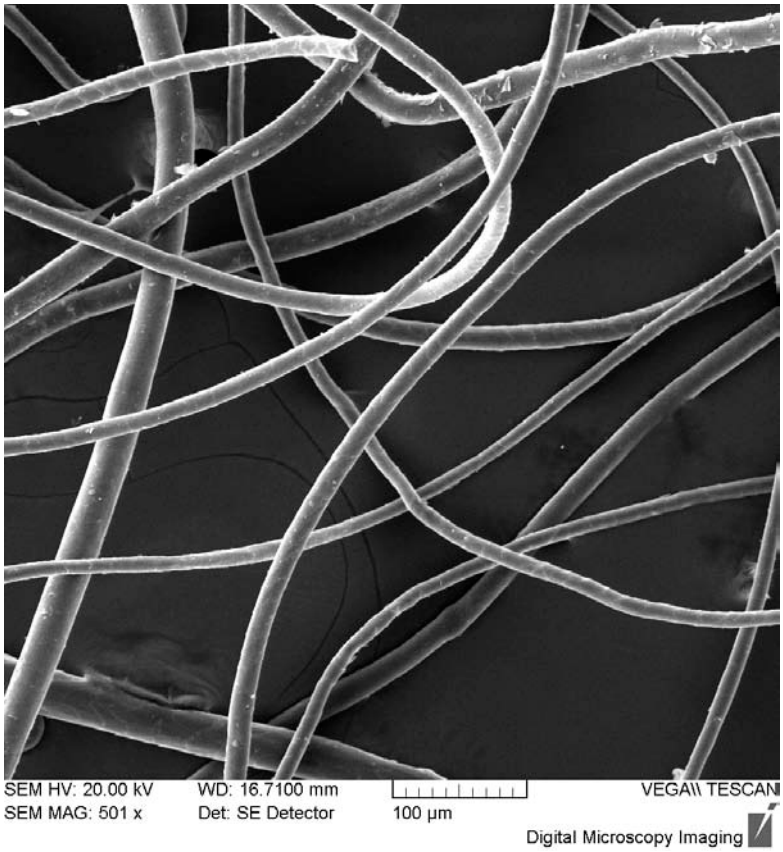
Obr. P 31 SEM snímek vláken bambusu.



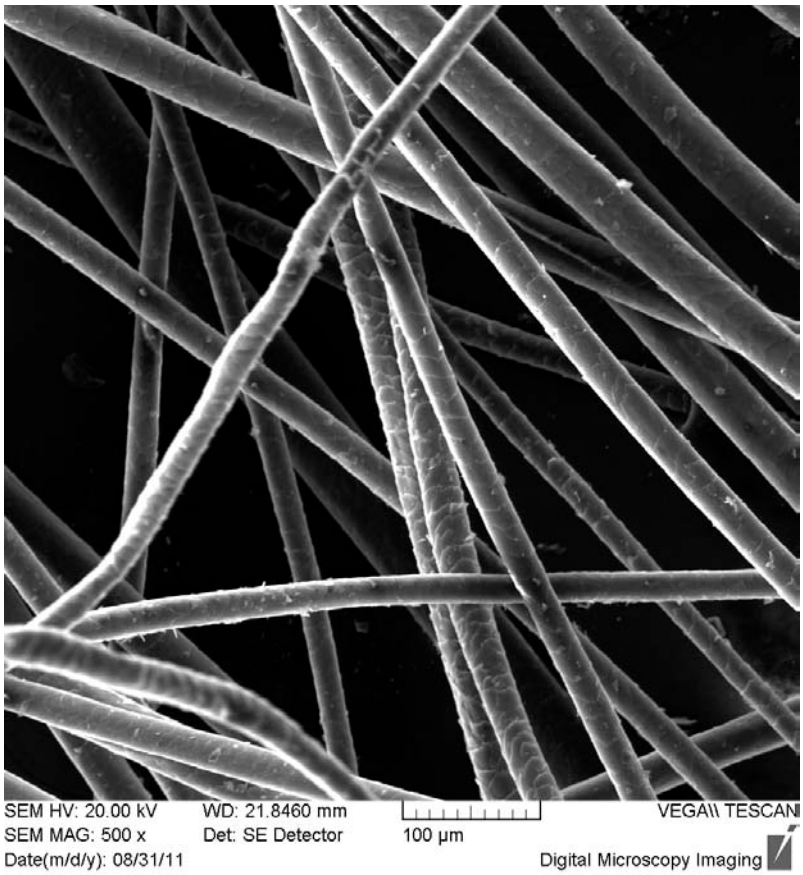
Obr. P 32 SEM snímek vláken ovčí vlny 16 µm.



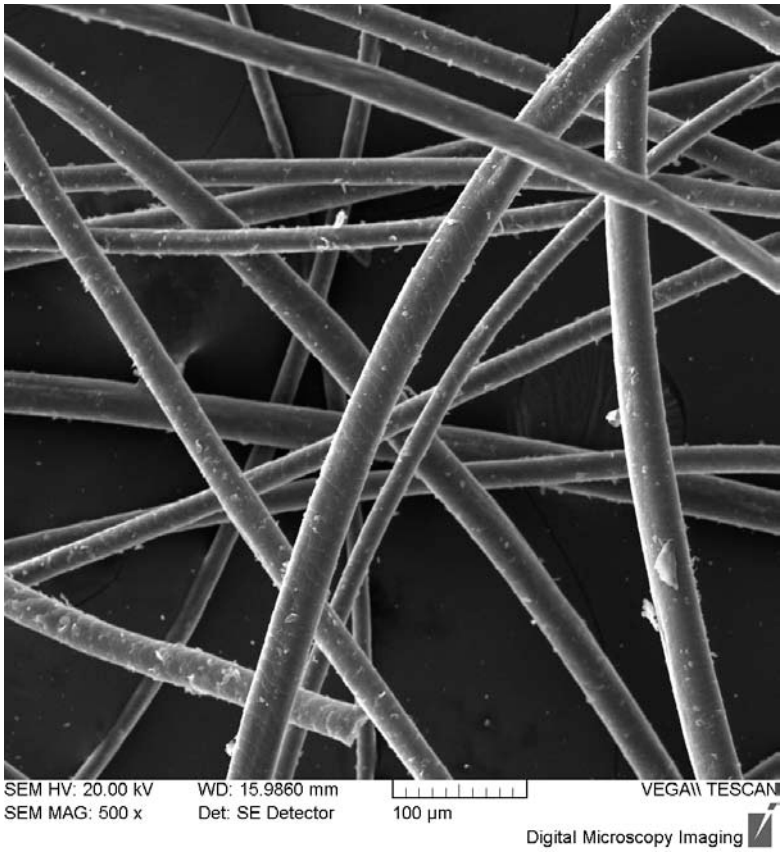
Obr. P 33 SEM snímek vláken z velbloudí podsady.



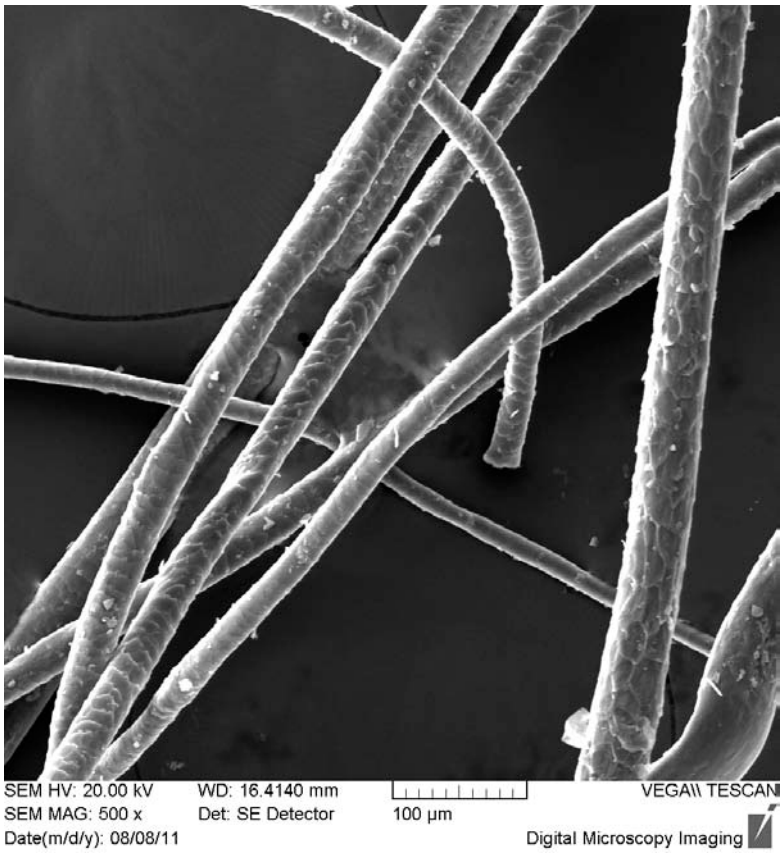
Obr. P 34 SEM snímek vláken ze svrchní velbloudí srsti.



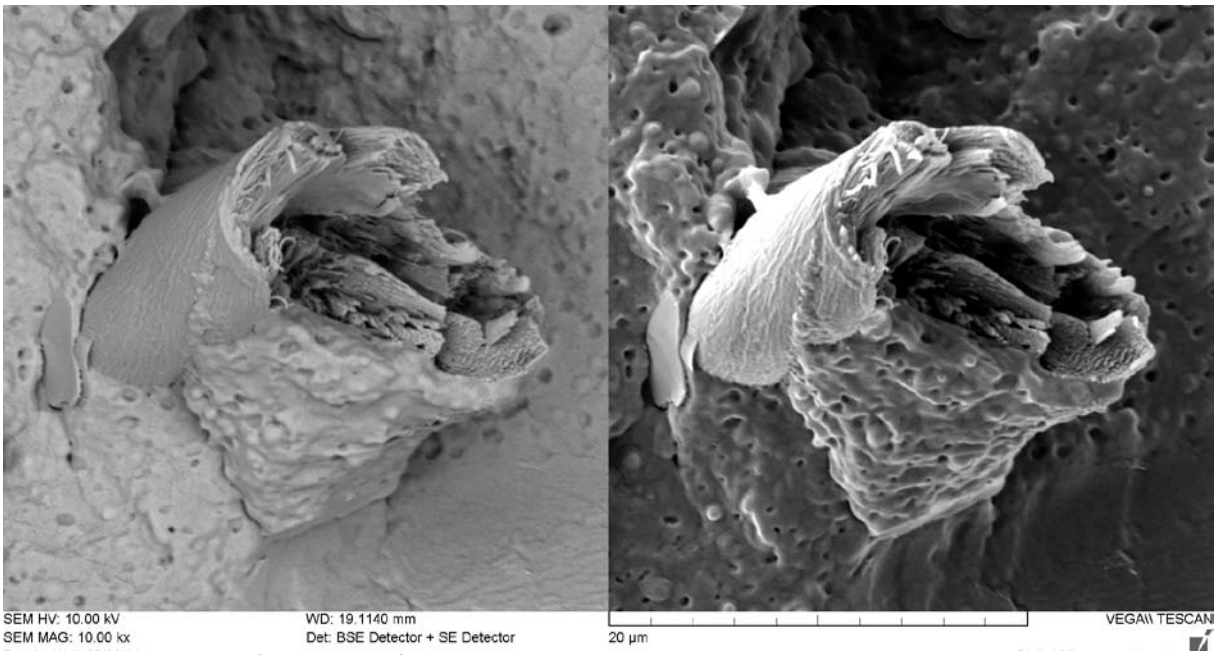
Obr. P 35 SEM snímek z podsady alpaky.



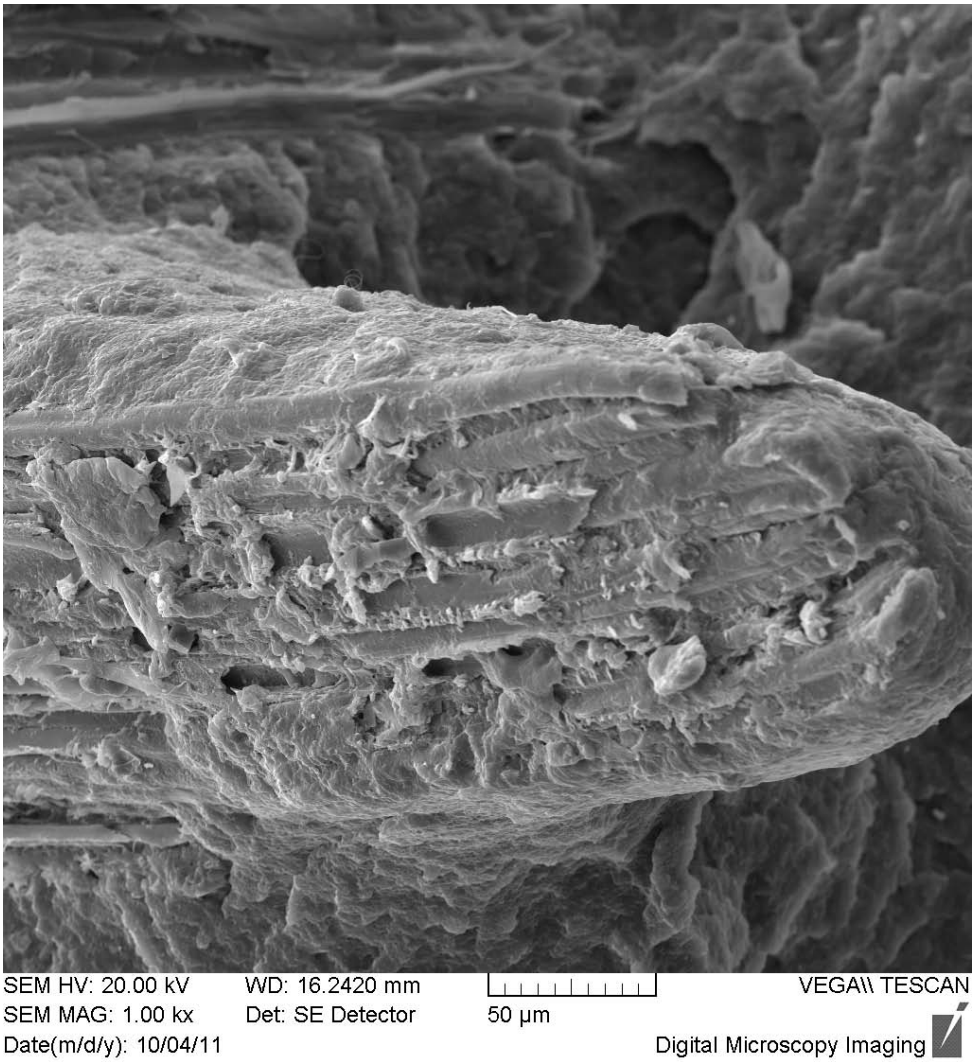
Obr. P 36 SEM snímek vláken ze svrchní srsti alpaky.



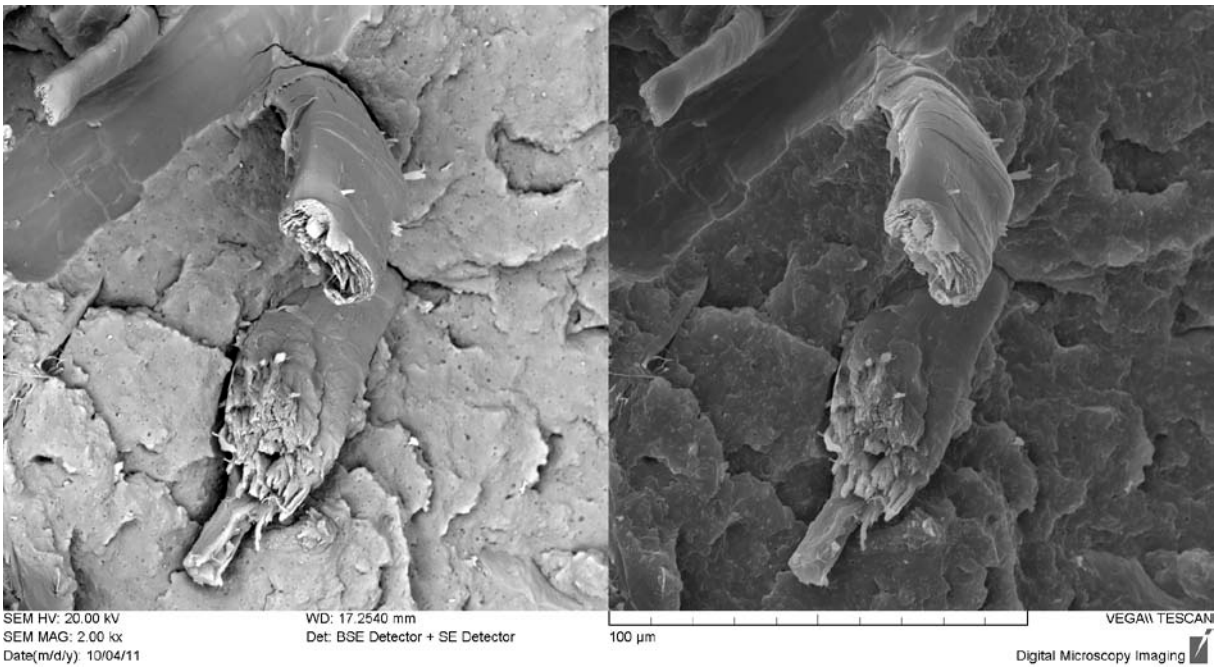
Obr. P 37 SEM snímek vláken ovčí vlny 40 µm – 60 µm-



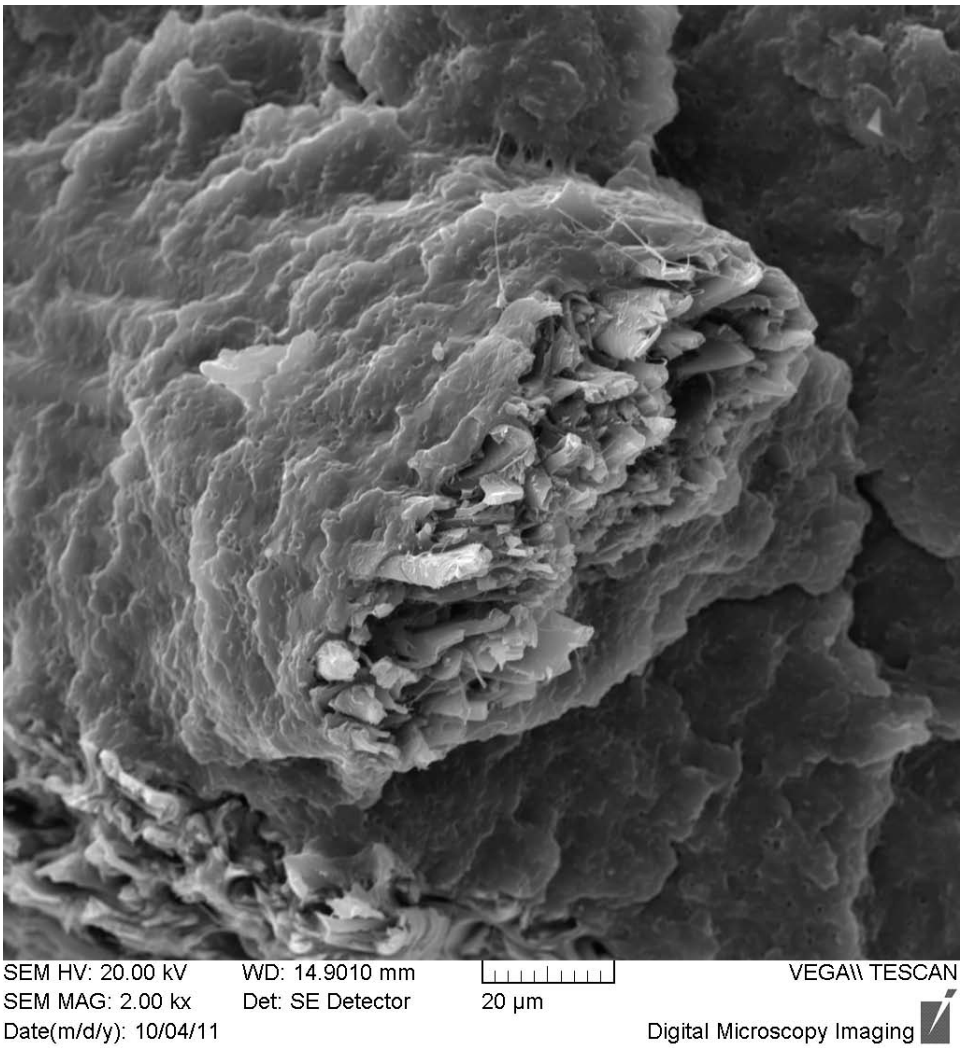
Obr. P 38 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 20 hm. % BAVLNA + 1,5 hm. % SMART.



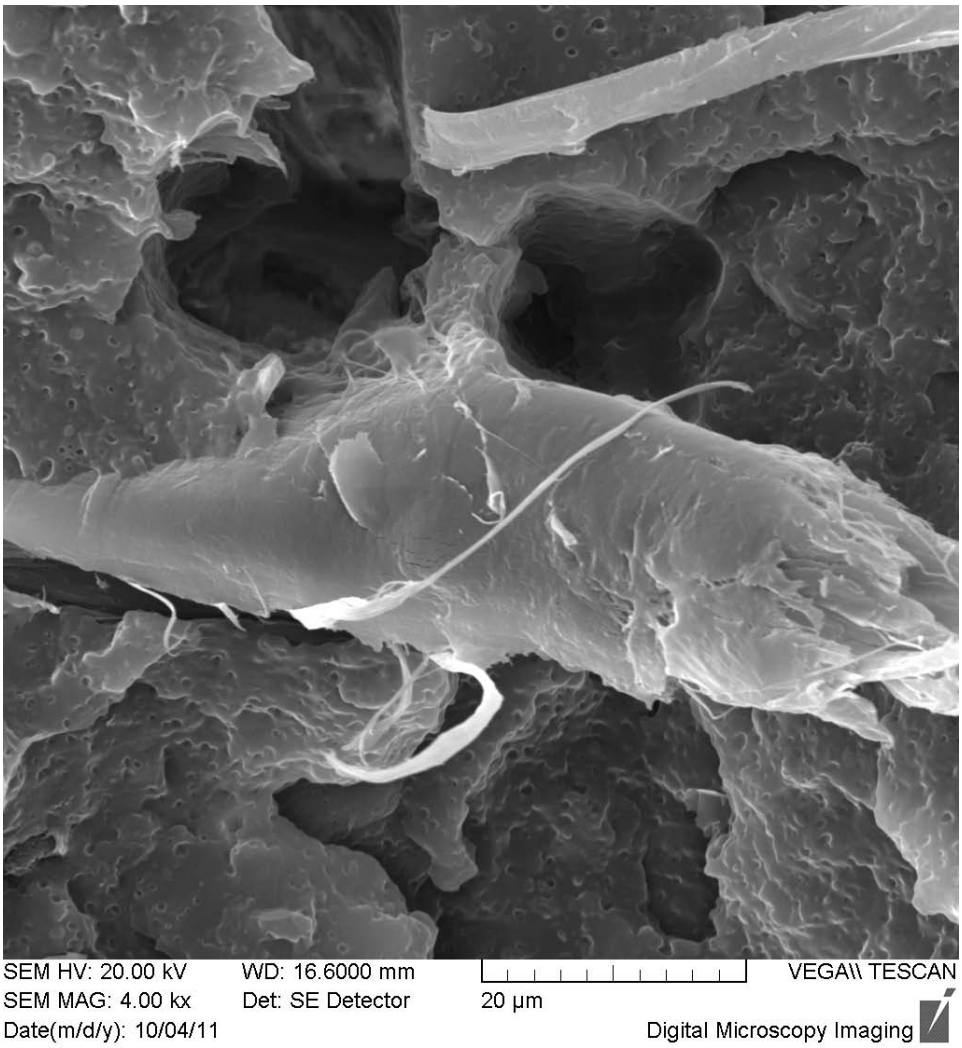
Obr. P 39 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 20 hm. % BAMBUS + 1,5 hm. % SMART.



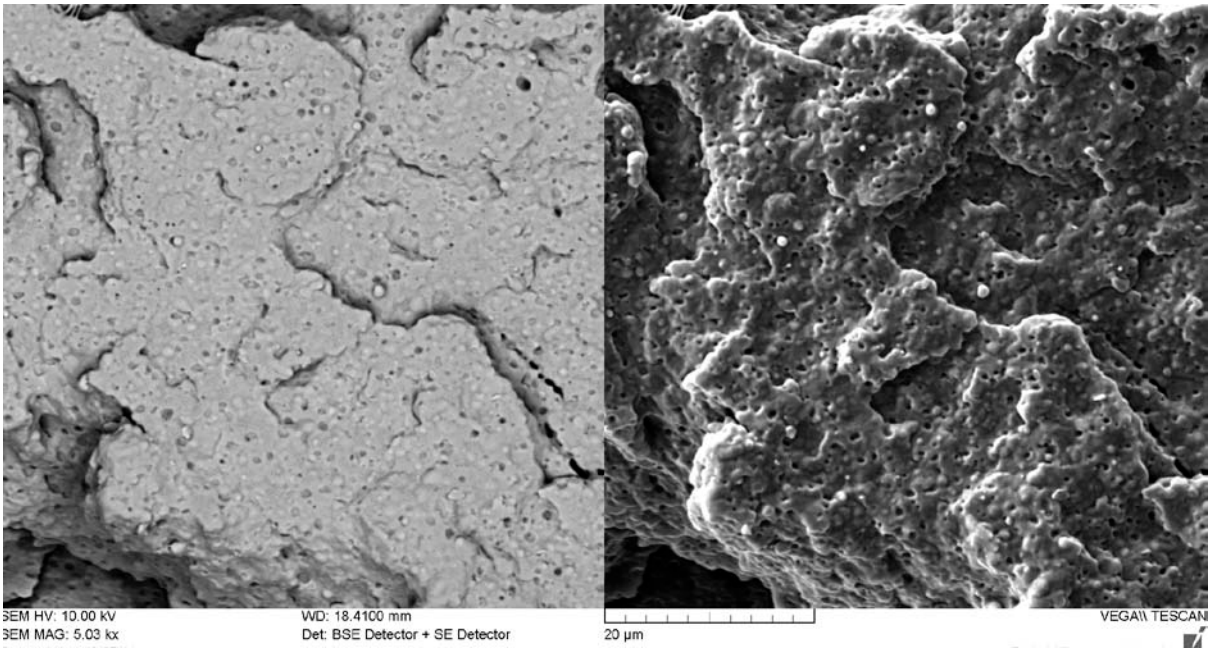
Obr. P 40 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 20 hm. % LEN.



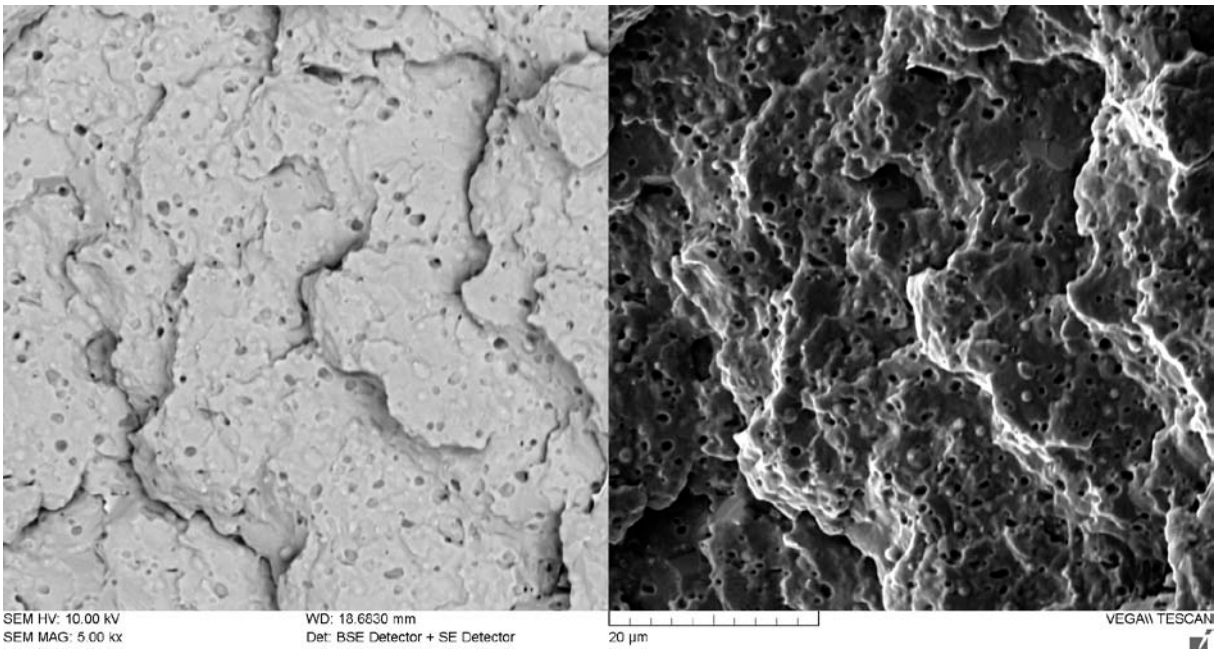
Obr. P 41 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 30 hm. % KOKOS + 4 hm. % FUSBOND.



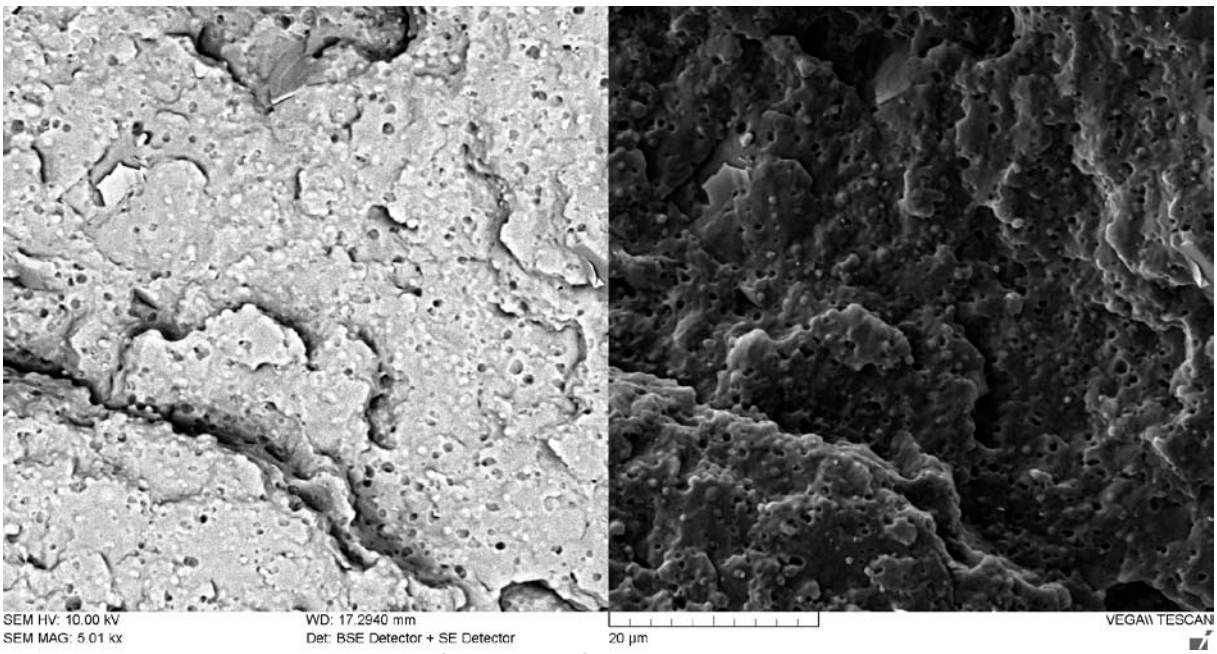
Obr. P 42 SEM snímek lomové plochy kompozitu PP + 30 hm. % KONOPÍ + 3 hm. % STRUKTOL.



Obr. P 43 SEM snímek lomové plochy PP + 1,5 hm. % SMART.



Obr. P 44 SEM snímek lomové plochy PP + 4 hm. % FUSABOND.



Obr. P 45 SEM snímek lomové plochy PP + 3 hm. % STRUKTOL

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 doktorské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li dizertační 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.

Dizertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací se svým školitelem dizertační práce.

Declaration

I have been notified of the fact that Copyright Act No. 121/2000 Coll. applies to my dissertation in full, in particular Section 60, School Work.

I am fully aware that 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 licence 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 to the full amount.

I compiled the dissertation on my own with the use of the acknowledged sources and on the basis of consultation with the head of the dissertation.

Datum / Date: 20. 5. 2012

Podpis/Signature