

Chemické úpravy celulózy pro použití v polymerních kompozitech

Erika Šnévajsová

Bakalářská práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Erika ŠNĚVAJSOVÁ

Osobní číslo: T08710

Studijní program: B 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Chemie a technologie materiálů

Téma práce: Chemické úpravy celulózy pro použití v polymerních kompozitech

Zásady pro vypracování:

Vypracujte bakalářskou práci odpovídající této struktuře:

1. Obecný úvod, zdroje a charakteristika celulózy
2. Průmyslové zpracování celulózy
3. Stručný přehled možných chemických modifikací
4. Stručný úvod do problematiky polymerních kompozitů
5. Potenciál a využití v praxi

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Jayamol, G. et al. A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites. Polymer Engineering and Science, vol. 41, pp.1471-1485.
2. Heinze, T. et al. Unconventional Methods in Cellulose Functionalization. Progress in Polymer Science, vol. 26, pp. 1689-1762.
3. Belgacem, M.N. et al. The Surface Modification of Cellulose Fibres for Use as Reinforcing Elements in Composite Materials. Composite Interfaces, vol. 12, pp. 41-75.
4. Uschanov, P. et al. Heterogeneous Modification of Various Celluloses with Fatty Acids. Cellulose, vol. 18, pp. 393-404.
5. Mleziva, J. Šňupárek J. Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití. Brno 2000. ISBN 80-85920-72-7.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Miroslav Janíček

Ústav inženýrství polymerů


Datum zadání bakalářské práce:

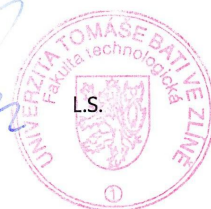
10. února 2012

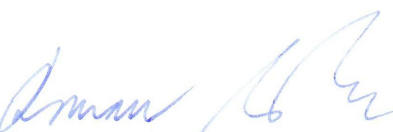
Termín odevzdání bakalářské práce:

1. června 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předložená bakalářská práce se zabývá různými modifikacemi celulózových vláken k docílení kompatibility s polymerní matricí za vzniku polymerních kompozitů s dobrými mechanickými vlastnostmi. První část práce nabízí stručný přehled o celulóze, jejím získávání ze dřeva a jejích derivátech. Druhá část zahrnuje problematiku povrchů celulózových vláken a matrice, práce popisuje několik možných úprav, které vedou ke zlepšení přilnavosti a ke zvýšení důležitých vlastností výsledného kompozitu.

Klíčová slova: Celulóza, celulózová vlákna, polymerní matrice, polymerní kompozity, modifikace, pevnost v tahu, modul pružnosti, roubování, spojovací činidlo.

ABSTRACT

The present thesis deals with the various modifications of cellulosic fibres to attain compatibility with the polymer matrix to form a polymer composites with good mechanical properties. The first part offers a brief overview of the cellulose, the extraction of wood and its derivatives. The second part covers a surface of cellulosic fibres and matrix, describes several possible modifications that lead to improvement of adhesion and increase important properties of the resulting composite.

Keywords: Cellulose, cellulose fibres, polymer matrix, polymer composites, modifications, tensile strength, elongation modulus, grafting, coupling agent.

Ráda bych poděkovala všem, kteří jakkoliv přispěli při zpracování mé bakalářské práce. Velké poděkování patří panu Ing. Miroslavu Janíčkovi, vedoucímu bakalářské práce, za jeho cenné rady a připomínky během psaní práce, za jeho ochotu a především trpělivost.

Dále děkuji mé rodině, zejména mámě, díky které jsem mohla studovat tuto vysokou školu, za její finanční a hlavně psychickou podporu.

Motto:

Naděje nutí trosečníka k mocným tempům, třebaže ještě nevidí břeh.

(Ovidius Naso Publius)

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně

.....

OBSAH

ÚVOD	10
1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA CELULÓZY	12
1.1 MOLEKULOVÁ STRUKTURA CELULÓZY	12
1.1.1 Chemické vlastnosti	14
1.1.2 Fyzikální vlastnosti	14
1.1.2.1 Hustota	14
1.1.2.2 Optické vlastnosti	14
1.1.2.3 Povrchové a elektrické vlastnosti	15
1.1.2.4 Mechanická pevnost celulóзовých vláken	15
1.1.2.5 Sorpce a botnění celulózy vodou	15
2 PRŮMYSLOVÉ ZPRACOVÁNÍ CELULÓZY ZE DŘEVA	17
2.1 TECHNICKÁ CELULÓZA, VÝROBA BUNIČINY	17
2.1.1 Natronový způsob	17
2.1.2 Sulfíťový způsob	17
2.1.3 Sulfátový způsob	18
2.2 MECHANICKÁ CELULÓZA, VÝROBA DŘEVOVINY	19
3 STRUČNÝ PŘEHLED MOŽNÝCH CHEMICKÝCH MODIFIKACÍ CELULÓZY	20
3.1 ESTERY CELULÓZY	20
3.1.1 Nitrát celulózy (CN)	20
3.1.2 Acetát celulózy (CA)	21
3.1.3 Acetobutyřát celulózy (CAB)	23
3.1.4 Xantoghenát celulózy	23
3.2 ETHERY CELULÓZY	24
4 CHEMICKÉ MODIFIKACE CELULÓZY PRO POLYMERNÍ KOMPOZITY	25
4.1 ROUBOVÁNÍ (GRAFTOVÁNÍ)	26
4.1.1 Roubování polymerizovatelnými molekulami	26
4.1.2 Roubování činidly nesoucí dvě totožné funkční skupiny	27
4.1.3 Přímá aktivace povrchu	27
4.1.4 Roubování organokovovými sloučeninami	28
4.2 HETEROGENNÍ MODIFIKACE CELULÓZY MASTNÝMI KYSELINAMI	28
4.3 POLYPROPYLENOVÉ KOMPOZITY VYZTUŽENÉ SISALOVÝM VLÁKNEM	29
4.3.1 Alkalická úprava	30
4.3.2 Úprava pomocí PPG – TDI	31
4.3.3 Úprava pomocí PMPPIC	32
4.3.4 Úprava pomocí anhydridu kyseliny maleinové (MA-PP)	33
4.3.5 Úprava pomocí chloridu kyseliny benzoové	34
4.3.6 Úprava manganistanem draselným	34
4.3.7 Porovnání účinnosti modifikací	35

4.4	ROUBOVÁNÍ MIKROFIBRIL PŘÍRODNÍ CELULÓZY	36
4.5	SILANOVÁ ÚPRAVA	37
4.5.1	Modifikace celulóza-silan v LDPE matrici.....	38
4.6	VLIV ROUBOVANÝCH IONTOVÝCH SKUPIN NA POVRCHU CELULÓZOVÝCH VLÁKEN	41
4.7	ÚPRAVA POVRCHU CELULÓZOVÝCH VLÁKEN V KOMPOZITU NA BÁZI POLYPROPYLENU	44
	ZÁVĚR	45
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	46
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	49
	SEZNAM OBRÁZKŮ	51
	SEZNAM TABULEK	52

ÚVOD

V současné době existuje přes 15 tisíc různých materiálů, které se nabízejí ve stovkách modifikací. Nejvíce rozvíjející se skupinou nových materiálů jsou polymery a na jejich bázi vytvořené kompozity. Polymerní materiály, neboli pryskyřice či plasty, se začaly využívat ve velkém množství v 50. letech, kdy jejich existenci značně podpořil rozvoj petrochemického průmyslu. Od té doby se plasty staly nedílnou součástí v mnoha různých odvětvích přes využití jako obalového materiálu, domácích či zdravotnických produktů, až po konstrukční materiál v automobilovém, leteckém a kosmickém průmyslu. Avšak jejich struktura se mnohdy stává jakousi hranicí v jejich použitelnosti především díky nevýhodám, jako je nedostačující tuhost, pevnost a tepelná odolnost. Proto se začala do pryskyřice či plasty přidávat tak zvaná výztuž ve formě vláken, která vynahradila nedostatky polymeru a díky tomu mohla vzniknout nová, zcela unikátní skupina materiálů známá pod pojmem kompozity, která kombinuje dobré mechanické vlastnosti se snadnou zpracovatelností plasty. Vlákná mohou být různého původu, jako například nejznámější skleněná, uhlíková a polymerní. Pro speciální účely mohou být využita i vlákna kovová, proteinová a celulózová, o čemž pojednává tato bakalářská práce. [1]

Celulóza je nejrozšířenější makromolekulární látkou v přírodě, je tvořena glukózovými jednotkami, které tvoří dlouhé, nerozvětvené řetězce. Pro různé aplikace se izoluje ze dřeva odstraněním ligninu, hemicelulózy a ostatních doprovodných složek. Představuje hlavní složku buničiny, z níž se vyrábí papír, a rostlinných vláken z bavlny, konopí a lnu. Deriváty celulózy jsou pro průmysl stejně tak významné jako sama celulóza. [2]

Použití celulózových vláken pro polymerní kompozity nese řadu výhod, kdy nejzajímavější výhodou je jejich obnovitelný zdroj v přírodě. Z ekonomického hlediska jde o levný a dostupný materiál, z mechanických vlastností mají přednost vysoká pevnost v tahu a vysoký modul pružnosti.

Spojení povrchu celulózových vláken a matrice polymeru je však omezené z toho důvodu, že celulóza má polární charakter a je hydrofilní, zatímco matrice je v mnoha případech nepolární. Povrchy tak nejsou dostatečně kompatibilní, což má za následek pokles mechanických vlastností.

Cílem bakalářské práce je poskytnout náhled k různým úpravám celulózových vláken s konkrétním účelem, a to zlepšení mezifázového rozhraní po zamíchání do polymerní mat-

rice, čímž následně vznikají kompozitní materiály, kterým je v posledních letech věnována velká pozornost.

1 OBECNÁ CHARAKTERISTIKA CELULÓZY

Celulóza se svým chemickým složením patří mezi lineární polysacharidy. Je to jediná vysokomolekulární látka se sumárním vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$, která se vyskytuje v obrovském množství a její spotřeba je úměrná výskytu. Její monomerní jednotky jsou vzájemně spojeny β -glykosidickými vazbami v poloze 1,4.

Celulóza v čisté formě není rozpustná v žádném rozpouštědle, není termoplastická a tavitelná, při vyšších teplotách dochází k tepelné degradaci.

Vzhledem k tomu, že celulóza je obsažena prakticky ve všech rostlinách jako hlavní stavební materiál, zdálo by se, že její zdroje jsou skoro neomezené. Záleží ovšem na tom, v jaké formě nebo čistotě je celulóza v rostlině obsažena a v jakém množství je tento zdroj k dispozici. Postupným výběrem se došlo ke dvěma hlavním zdrojům celulózy, a to k bavlně a dřevu. I když je možno celulózu vyrábět i z jiných rostlin, jako například z rákosu, jsou další zdroje v zanedbatelné menšině. [3]

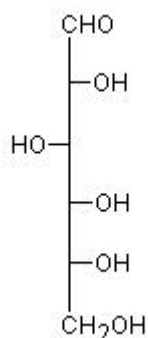
Podíl celulózy ve dřevě je asi 40 až 50 %, zbytek tvoří lignin 20 až 30 %, hemicelulózy 20 až 30 %, doprovodné složky, mezi které patří organické a anorganické látky a také voda, jejíž obsah závisí například na ročním období nebo stupni vyschnutí dřeva. Vhodným výběrem pro výrobu celulózy je rychle rostoucí dřevo.

V bavlně se celulóza vyskytuje téměř v čisté podobě, kdy může přesahovat i 94 %. U ostatních zdrojů je většinou doprovázena hemicelulózou, ligninem, tříslovinami, pektiny, pryskyřicemi a jinými látkami.

Polymerní kompozity z derivátů celulózy mají nejdelší historii. V současnosti jejich rozvoj není tak rychlý, jako u jiných plastů. Přesto, že deriváty celulózy coby do růstu objemu výroby stagnují, nadále si mezi polymery udržují důležité místo. [4]

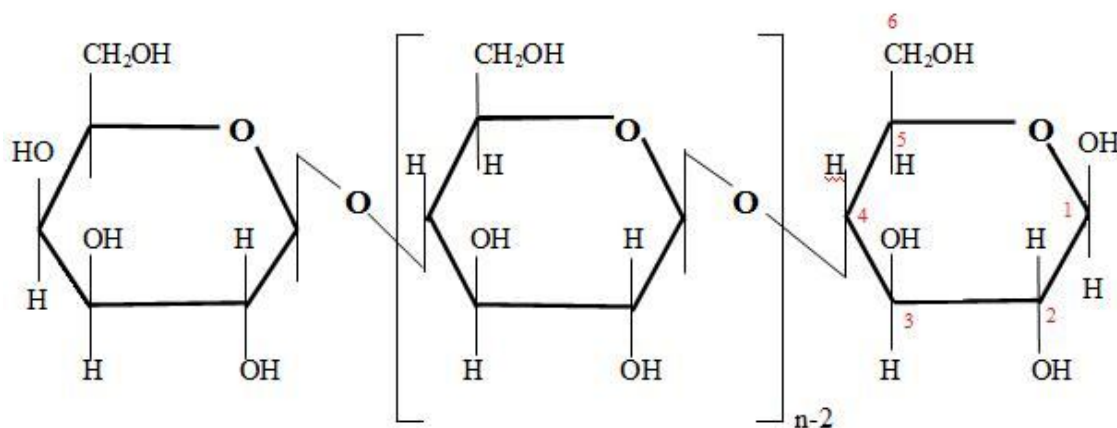
1.1 Molekulová struktura celulózy

Základní stavební jednotkou celulózového řetězce je D-glukóza, což je biochemicky nejvýznamnější monosacharid. Patří mezi enantiomery glukózy, její aldehydická struktura v projekčním znázornění podle Fischera je patrná z obrázku 1.



Obrázek 1: D-glukóza ve Fischerově projekci [5]

D-glukóza se nachází v nejstabilnější C_1 konformaci. Vyšší stavební jednotkou je celobióza, disacharid skládající se ze dvou D-glukózových jednotek. Postupným prodlužováním řetězce vznikají oligosacharidy (celotrióza, celotetróza, atd.) a posléze polysacharidy, kdy makromolekulový řetězec celulózy (Obr. 2), který má polymerační stupeň „n“, obsahuje $n - 2$ glukózových zbytků (tj. $(n - 2) / 2$ zbytků celobiózových), z nichž má každý tři volné hydroxylové skupiny. Přírodní celulóza dosahuje stupně polymerizace až 14 000. [6]



Obrázek 2: Struktura celulózového řetězce

Nejreaktivnější je primární hydroxyl v poloze 6, méně reaktivní je hydroxyl v poloze 2 a nejméně v poloze 3. Molekulová hmotnost závisí na původu a způsobu izolace, tedy získávání celulózy z přírodních zdrojů. Například molekulová hmotnost bavlníkové celulózy je $1,78$ až $2,43 \cdot 10^6$, sulfitové buničiny $0,6 \cdot 10^6$ a viskózních vláken kolem $0,23 \cdot 10^6$. [7]

1.1.1 Chemické vlastnosti

Každá monomerní jednotka celulózy obsahuje tři hydroxylové skupiny, jednu primární na šestém uhlíku a dvě sekundární na uhlíku druhém a třetím. Tyto skupiny reagují na chemická činidla různými způsoby. Glukózové jednotky tvořící celulózu jsou k sobě vázány glykosidickou vazbou, kterou je možno působením vhodných chemikálií roztrhnout na kratší řetězce. [7]

V roztocích alkalických louhů celulóza botná za vzniku alkaliceulózy, reakce probíhá na glukózové jednotce, kdy zreaguje alkálie s jednou hydroxylovou skupinou.

Při reakcích celulózy s organickými a anorganickými kyselinami vznikají estery většinou za přítomnosti silné minerální kyseliny. Teoreticky je možno esterifikovat všechny tři hydroxylové skupiny, v praxi se dosahuje úplné esterifikace použitím pouze některých kyselin za zvláštních podmínek, přičemž tyto produkty nemají paradoxně v praktickém použití význam.

Působením alkylačních činidel, kdy se reakce většinou provádí v alkalickém prostředí, tvoří celulóza příslušné étery. Jako alkylační činidla se nejčastěji používají alkylhalogenidy, alkylsulfáty nebo dialkylsulfáty. [3,7]

1.1.2 Fyzikální vlastnosti

1.1.2.1 Hustota

Celulóza jako pórovitý materiál pohlcuje část vody, proto se při stanovení hustoty pomocí vody získávají vyšší hodnoty. Pro přesnější hodnoty se používají nepolární kapaliny (toluen) nebo inertní plyny (hélium). Vladimír Novotný [8] ve své knize uvádí hustotu za použití inertních plynů, kdy bavlna čištěná má hustotu $1,546 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, bělená sulfitová buničina $1,537 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ a viskózová vlákna $1,520 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$.

1.1.2.2 Optické vlastnosti

Celulóza je opticky anizotropní, což znamená, že její optické vlastnosti jsou v různých směrech různé. Tato vlastnost se projevuje dvojlomem světla či rentgenových paprsků u krystalické celulózy. Roztoky celulózy mají schopnost stáčet rovinu polarizovaného světla a tato schopnost stoupá s odbouráváním dlouhých molekul. [3]

Celulózová vlákna mají dva indexy lomu. Rozdíl mezi indexem lomu v axiálním a příčném směru je mírou dvojlomu. Bavlna má axiální a příčné indexy lomu 1,578 a 1,532. Vlákna také fluoreskují v ultrafialovém světle, bavlna bílá s modrým nádechem a bělená sulfitová buničina bílá. [6]

1.1.2.3 Povrchové a elektrické vlastnosti

Celulózový vláknitý materiál při styku s vodou, vodnými či nevodnými roztoky získává elektrický náboj, který vzniká adsorpcí kationů nebo aniontů z kapalné fáze nebo je výsledkem disociace povrchových ionizovatelných skupin obsažených v celulózovém materiálu. Celulóza je obvykle nabitá záporně, což je pravděpodobně způsobeno tím, že celulózový materiál má kyselou povahu, tedy odštěpuje protony. Proti vrstvě elektrických nábojů na povrchu celulózy vytvářejí ionty v kapalné fázi druhou elektrickou vrstvu, která je nabitá opačně. [3]

1.1.2.4 Mechanická pevnost celulózových vláken

Při technickém použití celulózy je základním faktorem mechanická pevnost celulózových vláken. Dlouhé makromolekuly, které jsou uspořádané ve směru osy vlákna, kladou odpor proti přetržení. Celulóza obsahuje i amorfni části, proto je její pevnost výsledkem dvou složek, teoretické pevnosti dlouhých makromolekul a soudržnosti mezi molekulami v amorfni oblastech. Celulóza se při napínání chová tak, jako by obsahovala jednu pevnou a pružnou složku, která se po napnutí a následném uvolnění vrátí na původní délku, a druhou viskózní složku, kdy se celulóza chová jako vysoko viskózní kapalina a při namáhání dojde k trvalé deformaci. [8]

1.1.2.5 Sorpce a botnání celulózy vodou

Celulóza by měla být rozpustná ve vodě, díky obsahu hydroxylových skupin v řádech tisíců jednotek, které přirozeně přitahují vodu. Avšak krystalické úseky celulózových makromolekul vodu nepřijímají, protože molekulární síly mezi řetězci jsou silnější než síly přitažlivé mezi molekulami celulózy a vody. Tyto části se neúčastní přijímání vody, která se zachycuje jen v amorfni podílu vlákna a na povrchu orientovaných krystalických útvarů. Dochází tedy k nerovnoměrnému botnání vlákna a jeho krystalické oblasti se vzájemně posunují, kdy dochází ke zvětšujícímu se objemu pórů. Silného botnání celulózy se docílí použitím silných

alkálií nebo kyselin, kdy tato činidla naruší a uvolní krystalickou stavbu a voda začne vnikat i do krystalických oblastí celulózy. [6,9]

2 PRŮMYSLOVÉ ZPRACOVÁNÍ CELULÓZY ZE DŘEVA

Hlavní surovinou pro výrobu celulózy je dřevo. Jak již bylo zmíněno v předešlé kapitole, dřevo obsahuje asi 50 % celulózy, lignin 20 až 30 %, hemicelulózy 20 až 30 % a doprovodné složky. Lignin je polymer s rozvětvenou trojrozměrnou strukturou. Jednou z jeho funkcí je mechanické zpevnění buněčných stěn a také tvoří součást kapilár, které v rostlině vedou vodu a živiny. Hemicelulózy jsou makromolekulární látky, které vznikají z různých cukrů a podobně jako celulóza jsou vláknité. Ze dřeva se získává surová celulóza, která je surovinou pro papírenský a textilní průmysl. [10]

2.1 Technická celulóza, výroba buničiny

Princip výroby technické celulózy, neboli buničiny, je založen na odstranění všech látek ze dřeva, které celulózu doprovázejí. Nejdříve se dřevo naseká na štěpky, které se vaří v objemných autoklávech ve varném roztoku činidla. Doprovodné látky se účinkem činidla převedou do roztoku a filtrací se oddělí od nerozpustné celulózy. Podle použitých činidel se rozlišují tři způsoby výroby celulózy. [9]

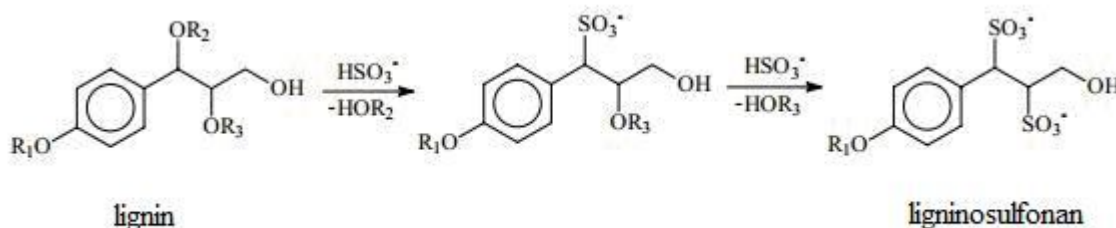
Celulóza vyráběná tímto způsobem představuje největší podíl na produkci i spotřebě celulózy v Evropě. Podle časopisu pro lesnickou vědu a praxi [11] se Západní Evropa na produkci podílí 77 % a na spotřebě 83 %, s plynulým nárůstem produkce 2 % a spotřeby 2,5 % ročně.

2.1.1 Natronový způsob

Při natronovém způsobu se používá roztok 10 až 20 % hydroxidu sodného NaOH, kdy vzniká natronová celulóza. Je to nejstarší způsob výroby a výsledkem je nahnědlá buničina, která se používá zejména na výrobu tuhých balících papírů, lepenkových krabic a na výrobu umělého viskózního hedvábí. [12]

2.1.2 Sulfitový způsob

Surovinou sulfitového způsobu výroby je smrkové dřevo. Varný roztok se skládá z hydrogensířičitanu vápenatého $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, syceného oxidu siřičitého SO_2 a vody. Z ligninu vznikají ve vodě rozpustné soli, které se nazývají ligninosulfonany, jak je schematicky znázorněno na obrázku 3.



Obrázek 3: Vznik ligninosulfonanů [13]

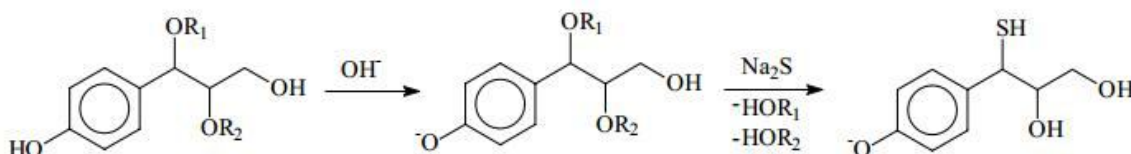
Sulfitový způsob výroby buničiny se připravuje ve věžích naplněným vápencem. Shora se zkrápí vodou a ze spodu se přivádí oxid siřičitý. Štěpky se vaří v kotlích s kyselinovzdornou vyzdívkou, doba varu je přibližně 6 až 12 hodin. Poměr štěpků k varným roztokům je objemově asi 1 : 4. Doprovodné látky, lignin a hemicelulózy, přecházejí do roztoku, uvolněná celulóza se izoluje, vypírá, čistí a třídí. Vyrobena celulóza je poměrně bílá, někdy se nemusí v dalších krocích bělit. Sulfitové výluhy se kvašením zpracovávají na technický alkohol a krmné droždí. Z 1 tuny štěpků se získá přibližně 400 kg celulózy.

V současné době se používá činidlo hydrogensířičitan hořečnatý $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$, kdy se jedná o bezodpadovou technologii. Odpadní louhy se odpaří a spálí, vzniklé oxidy, jako oxid hořečnatý MgO a oxid siřičitý SO_2 se znovu používají k výrobě hydrogensířičitanu.

Sulfitová celulóza má nižší pevnost než celulóza sulfátová, vzniká problém ve znečišťování vodních toků, nevýhodou je nižší výnos než při výrobě mechanické celulózy, výhodami však jsou soběstačná výroba, odolnost vůči žloutnutí a jednoduchý způsob bělení. [12,14]

2.1.3 Sulfátový způsob

Surovinou pro sulfátový způsob výroby je listnaté a jehličnaté dřevo. Varnými roztoky jsou roztoky hydroxidu sodného NaOH spolu se sulfidem sodným Na_2S . U ligninu nejprve dochází k neutralizaci kyselých hydroxylových skupin ($-\text{OH}$) a pak k hydrolýze za vzniku vodě rozpustných sodných solí, jak je schematicky znázorněno na obrázku 4. [13]



Obrázek 4: Vznik sodných solí [13]

Reakční doba sulfátového způsobu je přibližně 3 až 6 hodin, získaná celulóza je tmavší a má vyšší pevnost než v předchozím případě. Z ekologického hlediska je tento způsob lepší, protože odpadní roztoky se regenerují na výchozí suroviny. Z 1 tuny štěpků se získá přibližně 350 kg celulózy.

Sulfátová celulóza má nižší výnos než v případě mechanické celulózy, v porovnání se sulfátovým způsobem je obtížnější bělení. Výhodou je větší pevnost, je odolná vůči žloutnutí a k výrobě je možno použít všechny druhy dřeva. [14]

2.2 Mechanická celulóza, výroba dřevoviny

Při mechanickém způsobu výroby se dřevo podrobuje působením horké vody, následně dochází k obrušování a rozmělnění do kašovitě podoby. Vzniklá hmota má shodné složení se dřevem a nazývá se dřevovina.

Mechanická celulóza má vynikající výtěžnost (více než 90 % dřeva) a dobré tiskové vlastnosti. Nevýhodou je nízká pevnost a nažloutlost papíru, proto se mechanická celulóza používá zejména na výrobky, kde není vyžadovaná vysoká životnost, jako je papír na noviny nebo prodejní katalogy. [14]

3 STRUČNÝ PŘEHLED MOŽNÝCH CHEMICKÝCH MODIFIKACÍ CELULÓZY

Anglický chemik Alexander Parkes (1813 - 1890) byl jedním z vynálezců prvního termoplastu, který uvedl pod názvem Parkesin. [15] Později byl tento materiál označen jako Celloid, plast vzniklý reakcí nitrocelulózy a změkčovadla (nejčastěji kafru).

Nitrocelulóza a další deriváty celulózy co do růstu objemu výroby stagnují, nezaujímají tak význačné postavení jako ostatní plastické hmoty. Největší nevýhodou všech derivátů je jejich vyšší cena ve srovnání s jinými polymery, vyráběnými ve velkém množství. Přesto, že základní surovina pochází z obnovitelných zdrojů, výroba celulózy nese řadu komplikací včetně finanční náročnosti. Jejich použití je však v některých odvětvích prakticky nepostradatelné, jejich význam spočívá ve výhodných vlastnostech, jako je velká houževnatost, příjemný omak, snadná barvitelnost, velmi dobrá soudržnost s kovy a jejich poměrně malý elektrostatický náboj. [3,4]

Deriváty celulózy, jako například acetylcelulóza, slouží k výrobě celofánu, objev nitrocelulózy přinesl rozsáhlé využití pro výrobu výbušnin, fotografických filmů, laků na nehty, hydroxyethylcelulóza našla své uplatnění jako zahušťovadlo v šamponech a mýdlech díky schopnosti rozpouštění ve vodě. Další deriváty nachází široké využití technických i spotřebních výrobků. [16]

3.1 Estery celulózy

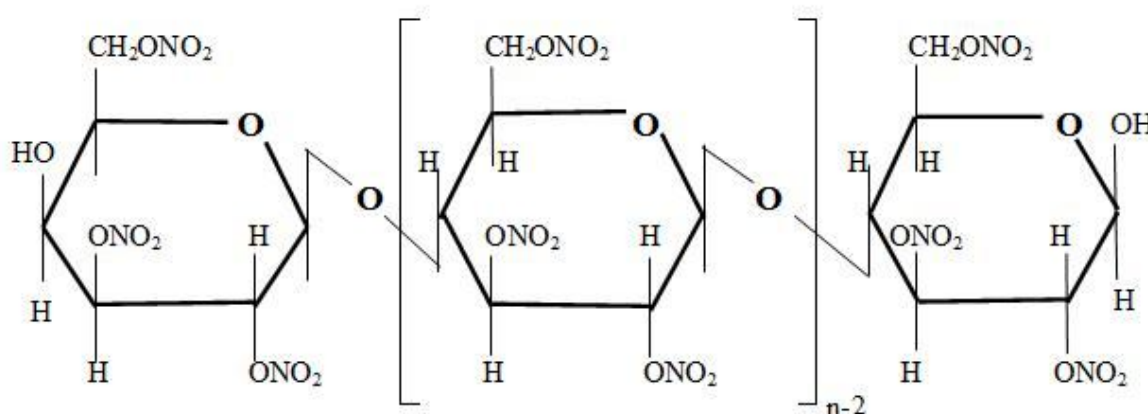
Celulóza tvoří estery s anorganickými a organickými kyselinami působením na hydroxylové skupiny. [7]

Estery celulózy se řadí mezi nejvýznamnější a nejpoužívanější deriváty, jejich výhodnými vlastnostmi jsou dobrá průhlednost, odolnost vůči trhlinám pod napětím, příjemný omak a lze je snadno kombinovat s jinými látkami a přísadami. Tyto vlastnosti způsobují, že estery jsou těžko zastupitelné v řadě aplikačních odvětví. [4]

3.1.1 Nitrát celulózy (CN)

Nitrocelulóza vzniká esterifikací (nitrací) celulózy použitím kyseliny dusičné a kyseliny sírové (nitrační směs). Při úplné esterifikaci všech hydroxylových skupin se získává produkt o

obsahu dusíku 14,14 %, pro běžně používané nitrocelulózy se používá obsah dusíku nižší 10,5 až 12,5 %, pro výbušniny až 13,5 %. [4] Struktura nitrátu celulózy je chemicky znázorněna na obrázku 5.



Obrázek 5: Struktura nitrátu celulózy

Stupeň nitrace lze regulovat složením nitrační směsi při dané teplotě a době reakce. Vlastní esterifikace celulózy nitrační směsí probíhá jako rovnovážná reakce v heterogenní fázi a vznikající produkt si zachovává původní vláknitou strukturu, protože vznikající ester se v reakčním prostředí nerozpouští.

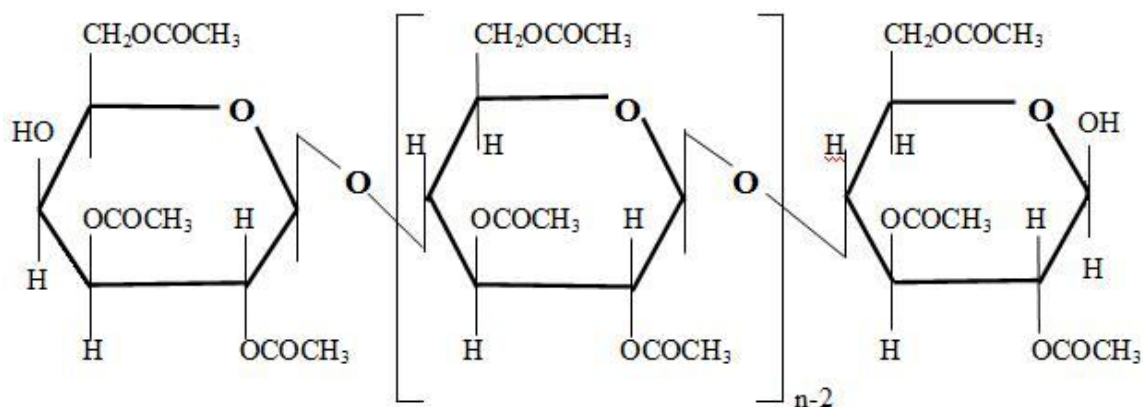
Vlastnosti nitrátu celulózy jsou dány obsahem dusíku a molekulovou hmotností. Se stoupajícím obsahem dusíku klesá rozpustnost v etanolu a nitráty s nižší molekulovou hmotností a nižší viskozitou se používají zejména pro výrobu laků, vysoko viskózní typy se používají hlavně pro výrobu fólií.

V oblasti plastů slouží nitráty celulózy hlavně k výrobě již zmiňovaného celuloиду, termoplastu, jehož výhodou je velmi dobrá barvitelnost, možnost vzorování a snadná opracovatelnost. Mezi nevýhody se řadí vysoká hořlavost a pracnost výroby. Používá se k výrobě hřebenu, toaletních potřeb, míčků pro stolní tenis atd. Význam a rozsah prvního plastu z celulózy se s postupem času stále snižuje. [4]

3.1.2 Acetát celulózy (CA)

Příprava acetátu celulózy je obtížnější a nákladnější než u nitrátu. Celulóza se esterifikuje směsí kyseliny octové CH₃COOH a acethydridu (CH₃CO)₂O za přítomnosti kyseliny síro-

vé H_2SO_4 působící jako katalyzátor. Podle obsahu vázané kyseliny octové, jež výrazně ovlivňuje rozpustnost, vodě vzdornost a zpracovatelnost, se vyrábí několik typů acetátu celulózy. Struktura acetátu celulózy je znázorněná na obrázku 6.



Obrázek 6: Struktura acetátu celulózy

Plně esterifikovaný produkt, triacetát celulózy, je křehký, má nejlepší vodě vzdornost a díky elektrické pevnosti a tepelné odolnosti je vhodným materiálem pro výrobu elektroizolačních fólií. [4] Částečně acetylovaný produkt, diacetát celulózy, je už rozpustný ve větším počtu běžných rozpouštědel, je méně křehký, zvyšuje se jeho hygroskopičnost a v praxi má širší využití. [17] V menším rozsahu se acetát zpracovává na acetylceloid, což je termoplast připravený celulooidovým postupem za přídavku rozpouštědla (aceton) a změkčovadel. Oproti klasickému celuloиду z nitrátu je méně hořlavý a hůře zpracovatelný.

I přes to, že tento produkt má dobré mechanické i fyzikální vlastnosti, existují u acetátu některé nevýhody:

- Výše substituované estery, s obsahem vázané kyseliny octové kolem 60 % jsou špatně rozpustné a obtížně se změkčují.
- Níže esterifikované typy jsou hůře vodě odolné a pro některé aplikace nepoužitelné.
- Pro vstřikování a vytlačování je potřeba acetáty silně měkčit, což vede ke snižování rozměrové stálosti.

Kvůli daným nevýhodám se zavedla výroba propionátu (CP) a směsných esterů, acetopropionátu (CAP) a hlavně acetobutyrátu (CAB). [3]

3.1.3 Acetobutyrát celulózy (CAB)

Acetobutyrát celulózy se vyrábí ve dvou hlavních typech:

- Pro výrobu fólií a filmových podložek se používá typ s obsahem vázané kyseliny octové kolem 40 % a vázané kyseliny máselné 20 %.
- Pro vstřikování a vytlačování se používá typ s obsahem vázané kyseliny octové 20 až 25 % a vázané kyseliny máselné 40 až 45 %. U tohoto typu se acetobutyrát dělí ještě na silně hydrolyzované a slabě hydrolyzované.

Výhody spočívají v houževnatosti a dobré rozměrové stálosti daného produktu, jež v praxi vedou k využití v nátěrovém průmyslu, výrobě magnetofonů, brýlových obrouček, telefonů, světelných reklam atd. [4] Firma Elkamet [17] využívá acetobutyrát celulózy pro technické aplikace a světla, kde jsou zvýšené požadavky na chemickou odolnost a odolnost proti vzniku trhlin v pnutí.

3.1.4 Xantogenát celulózy

Při výrobě xantogenátu se nejdříve připravuje meziprodukt alkalixelulóza, jež se získává máčením celulózy v hydroxidu sodném. Po vylisování a rozvláknění se alkalixelulóza podrobuje xantogenaci, tedy esterifikaci působením sirouhlíku CS_2 . Xantogenát je oranžově zbarvená hmota, která má ještě původní vláknitý charakter celulózy. Oranžové zbarvení je způsobeno vedlejšími produkty, zejména thiouhličitanu.

Xantogenát celulózy se rozpouští v hydroxidu sodném, vzniká hustá, medově zlatá kapalina, která je značně viskózní, nazývá se viskóza. Po zrání a filtraci se viskóza zvláknuje v lázni z kyseliny sírové H_2SO_4 , síranu zinečnatého $ZnSO_4$ a síranu sodného Na_2SO_4 a prochází tryskami, jejichž velikostí se určuje jemnost hotového viskózového vlákna. Vlákno se v plastickém stavu dluží, případně chemicky upravuje nebo stříhá na určitou délku. Vedle základního typu vlákna se vyrábí i různé modifikované druhy. Výhodou modifikované viskózy je, že se vyrábí až s dvojnásobnou pevností oproti čistému viskózovému vláknu, které v suchém stavu dosahuje jen asi 80 až 90 % pevnosti bavlny a za mokra klesá na polovinu, kdežto modifikovaná viskóza klesá v mokřím stavu jen asi o 25 %. Výroba viskózy tvoří zhruba 11 % celkové výroby umělých vláken, je však velmi energeticky náročná, protože dochází ke spotřebě asi 65 % energie potřebné v průběhu celého životního cyklu viskózové oděvu. [8,18,19]

V podstatě stejným způsobem jako viskózní vlákna se z xantogenátu celulózy vyrábí transparentní fólie, která je známá pod všeobecným názvem celofán a slouží především jako obalový materiál.

3.2 Ethers celulózy

Ethers celulózy jsou méně významné než estery v oboru plastických hmot. Uplatňují se hlavně při výrobě lepidel, zahušřovadel a různých pomocných prostředků. Z chemického hlediska jsou stabilnější než estery. Etherová vazba je tak pevná, že se nehydrolyzuje ani v tak kyselém prostředí, ve kterém dochází k úplnému rozštěpení základního řetězce makromolekuly. Podle stupně substituce a druhu substituentu jsou ethers celulózy děleny na základě rozpustnosti v polárních a nepolárních rozpouštědlech. [3,4]

Pro plastické účely je význam etherů hlavně v tom, že jsou chemicky vysoce odolné, vodě vzdorné, dobře rozpustné v řadě rozpouštědel a nepotřebují většinou tolik rozpouštědel jako je tomu u esterů. Nevýhodou ovšem je vysoká cena, a proto nedosáhly takového rozšíření jako právě estery celulózy. [3]

4 CHEMICKÉ MODIFIKACE CELULÓZY PRO POLYMERNÍ KOMPOZITY

Pod pojmem kompozitní materiály se rozumí heterogenní materiály složené ze dvou nebo více fází, které se od sebe liší mechanickými, fyzikálními i chemickými vlastnostmi. Jedna fáze v kompozitu je spojitá a nazývá se matrice. Druhá fáze je nespojitá, neboli výztuž, která má oproti matici výrazně vyšší mechanické vlastnosti (modul pružnosti, pevnost, tvrdost, atd.). Rozhraní mezi maticí a výztuží se nazývá mezifáze, která má zásadní vliv na mechanické vlastnosti kompozitu, protože umožňuje přenos vnějšího napětí v povrchu materiálu na vlákna, která mají mnohem větší pevnost než polymerní matrice.

Podle povahy matrice se kompozity dělí do následujících skupin:

- s kovovou maticí
- s polymerní maticí
- s keramickou maticí

Polymery v kompozitech mají funkci pojivové matrice a jejich úkolem je chránit výztuž před mechanickým a chemickým poškozením. Důležitým faktorem je dobrá kompatibilita s výztuží. V technologii vláknových kompozitních materiálů polymerní matici nejčastěji tvoří reaktoplasty (epoxidy, nenasycené polyestery, vinylestery a fenolické pryskyřice) nebo sesítované elastomery (styren-butadien, akrylonitril-butadien). V malé míře se používají termoplasty, jejichž nevýhodou je velká viskozita taveniny, což vede ke vzniku defektu při smáčení výztuže. Vlastnosti polymerních kompozitů lze řídit v širokém rozmezí hodnot v závislosti na druhu matrice, výztuže, objemového podílu výztuže a jejím prostorovým uspořádáním. [19-21]

Velmi dobré mechanické vlastnosti mají struktury s dlouho-vláknovou výztuží. Největším přínosem pro oblast kompozitů jsou uhlíková vlákna pro jejich široké spektrum mechanických vlastností. Cena uhlíkových vláken stále klesá a po technicko-ekonomické stránce se tak stávají vedle skleněných vláken stále žádanějším vyztužujícím materiálem. Kompozity s přírodními vlákny, jako je len, konopí, sláma či dřevo, se vyrábí s cílem šetrnosti k životnímu prostředí. Kromě toho mají přírodní vlákna minimální abrazivní účinky, což zvyšuje životnost zpracovatelských zařízení. Nevýhodou je navlhavost, menší rozměrová stabilita a degradace oxidací. [22] Pro lepší soudržnost vláken a polymerní matrice je nutné

nepolární matrici modifikovat polární složkou. Využívání přírodních celulóзовých vláken, jako vyztužovací prvky v polymerních kompozitech, získalo značnou pozornost pro již zmiňovanou recyklovatelnost. I když Youngův modul (modul pružnosti v tahu) je dvakrát až třikrát menší než u skleněných vláken, mají celulóзовá vlákna řadu výhod, jako například nízká hustota, což vede k získání lehčích kompozitů, jde o biologicky obnovitelný zdroj, všeobecná dostupnost při nízkých nákladech a v různých formách (dřevo, jednoleté rostliny, dřevařské zbytky, atd.). Jejich omezení spočívá v tom, že celulóзовá vlákna jsou polární a hydrofilní, což je činí špatně kompatibilní s polymerní matricí, která je nepolární a podléhá ztrátě mechanických vlastností při absorpci vlhkosti. Ve snaze vyhnout se omezením, byly předloženy povrchové úpravy tak, aby se povrch stal hydrofobním a vytvářel optimální adhezi (přilnavost). Pro technické využívání celulózy jsou nejdůležitější její hydroxylové skupiny a také její deriváty, kdy acetáty se řadí mezi nejpoužívanější průmyslové materiály. [23]

4.1 Roubování (graftování)

Chemické roubování přímou kondenzací zajišťuje kompatibilitu povrchu s hydrofobními částmi, tedy jednoduché propojení s molekulárními nebo makromolekulárními činiteli nesoucí jednu nebo několik reaktivních hydroxylových skupin, a kopolymeraci s matricí.

Belgacem, a kol. [23] použil pro modifikaci různé druhy celulózy zahrnující lignocelulóзовá vlákna ze dřevin a jednoletých rostlin, celulóзовá vlákna získaná delignifikací (odstraňováním ligninu) z přírodních vláken, roztoky regenerovaných vláken, filmy celofánu, semikrystalické prášky, listy papíru z různých druhů buničín a filtrační papír z čisté celulózy. Tyto materiály pak rouboval čtyřmi různými metodami.

4.1.1 Roubování polymerizovatelnými molekulami

Roubování využívá činidel s malou molekulovou hmotností s jednou funkční skupinou schopnou reagovat s hydroxylovými skupinami celulózy na povrchu a s druhou funkční skupinou, jež slouží jako zdroj následné kovalentní vazby s polymerní matricí. Tento postup je vhodný pro matrice získané polyadací a polykondenzací. Spojovací činidlo obsahuje na koncích řetězce buď izokyanátovou a vinylovou skupinu (Obr. 7), nebo funkční skupinu Si-OH a NH₂. [23]

4.1.4 Roubování organokovovými sloučeninami

Tento postup je obdobný jako u roubování polymerizovatelnými molekulami s rozdílem, že druhá reakce se týká monomerních nebo polymerních alkoholů nebo aminů (nejlépe opatřené polymerizovatelnými funkčními skupinami).

Belgacem, a kol. [23] upravil celulózová vlákna pomocí triethylhliníku a triethylbóru v bezvodém alkanovém prostředí. Po odfiltrování přebytku činidla a propírání substrátu v rozpouštědle následovala druhá reakce přidáním jednoho či více alkoholů nebo aminů. Jedna nebo dvě vazby kov-uhlík reagovaly s povrchovými hydroxylovými skupinami celulózy a třetí kov-uhlík vazba se párovala s alkoholovou nebo aminovou skupinou přidaného činidla, kdy zajistila trvalou úpravu povrchu celulózových vláken.

4.2 Heterogenní modifikace celulózy mastnými kyselinami

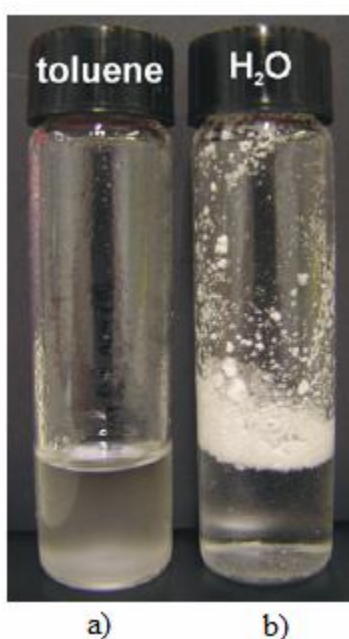
Úprava celulózy může být provedena přes homogenní nebo heterogenní postupy. V homogenním postupu je použito rozpouštědlo, které rozpouští celulózu, způsobuje degradaci supramolekulární struktury celulózy a zlepšuje přístupnost hydroxylových skupin. Problémem u homogenního postupu je velmi špatná rozpustnost celulózy ve většině organických rozpouštědel. U heterogenního postupu je celulóza v pevné nebo nabotnalé fázi a její struktura je více chráněna. Postup modifikace není složitý, jelikož nedochází k výskytu kovalentní vazby mezi celulózou a povrchově aktivním činidlem, které je připojeno k hydroxylovým skupinám celulózy. Pokud se modifikace provádí dlouhými řetězci, je možné vytvořit souvislou fázi celulózy uvnitř polymerní matrice. Dlouhými řetězci mohou být polymery nebo mastné kyseliny. Příprava polymerních kompozitů pomocí mastných kyselin je výhodná díky biologické rozložitelnosti a obnovitelnosti. Heterogenní postup je ekologicky neškodný a výsledkem je snížení absorpce vlhkosti hydrofilní celulózy. Nejčastější reakce heterogenního postupu jsou esterifikace a silylace. [24]

Praktickou ukázkou modifikace povrchu celulózy mastnými kyselinami publikoval Uschanov, a kol. [24], který použil 3 druhy celulózy:

- mikrokrytalická celulóza (MCC) připravená z bavlněných linterů, průměrná velikost částic činila 20 μ m
- whisker (monokrystalické vlákno)

- regenerovaná celulóza

Celulóza (MCC, whisker, regenerovaná) byla smíchána se směsí pyridinu a p-toluensulfonylchloridu a následně byla přidána karboxylová kyselina (kyselina olejová, dekanová, linolová a mastné kyseliny talového oleje). Směs se udržovala po dobu jedné nebo čtyř hodin při teplotě 50°C. Výsledným produktem byl bělavý prášek mastný na omak. Esterifikace s nepolárními mastnými kyselinami změnila polární charakter celulóзовých částic. Důkazem je obrázek 8, kdy jsou celulóзовé částice rozptýleny v nepolárním organickém rozpouštědle.



Obrázek 8: Celulóзовé částice v a) toluenu a b) ve vodě [24]

Infračervená spektra modifikovaných celulóз prokázala, že všechny uvedené druhy lze modifikovat mastnými kyselinami. Poloha píku příslušné esterové vazby (okolo 1740cm⁻¹) přitom závisí jak na použité kyselině, tak i stupni substituce.

Největší reaktivita se projevila u regenerované celulóзы a nejhorší tepelnou stabilitu prokázalo monokrystalické vlákno. Změny ohledně skelného přechodu nebyly zaznamenány. [24]

4.3 Polypropylenové kompozity vyztužené sisalovým vláknem

Textilní vlákno sisal získané z listů agáve sisalové [25] je vhodným vláknem pro výztuž polymerní matrice, kdy výsledné kompozity jsou z ekonomického hlediska poměrně levné. Za účelem zlepšení smáčivosti a adheze se používá spojovací činidlo nebo kompatibilizátor,

který je schopen vytvořit chemické vazby mezi matricí a vláknem, což vede k fázovému rozhraní nebo mezifázovému vysokému přilnutí. Nedostatek mezifázových interakcí vede k vnitřnímu pnutí, pórovitosti a degradaci.

Joseph, a kol. [26] ve svém experimentu použil izotaktický polypropylen a vlákna sisalu pro různé druhy úprav. Jejich mechanické a fyzikální vlastnosti uvádí Tab.1.

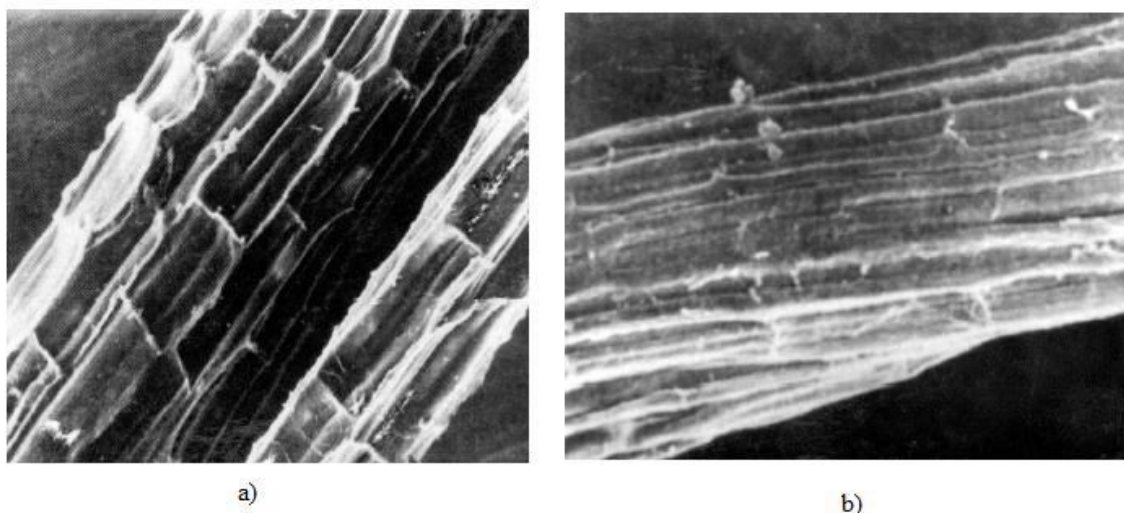
Vlastnosti	PP	Vlákna sisal
Index toku taveniny(g/10 min)	3	–
Hustota (kg/m ³)	0,9	1,45
Obsah celulózy (%)	–	85 – 88
Obsah ligninu (%)	–	4 – 5
Pevnost v tahu (MPa)	35	400 – 700
Modul pružnosti (MPa)	498	9000 – 20 000
Prodloužení při přetržení (%)	10,33	5 – 14

Tabulka 1: Fyzikální a mechanické vlastnosti použitých materiálů [26]

4.3.1 Alkalická úprava

Nasekaná vlákna byla smíchána s 10% roztokem hydroxidu sodného po dobu jedné hodiny. Potom se vlákna promývala vodou, aby se odstranil přebytečný hydroxid sodný, který ulpěl na vláknech.

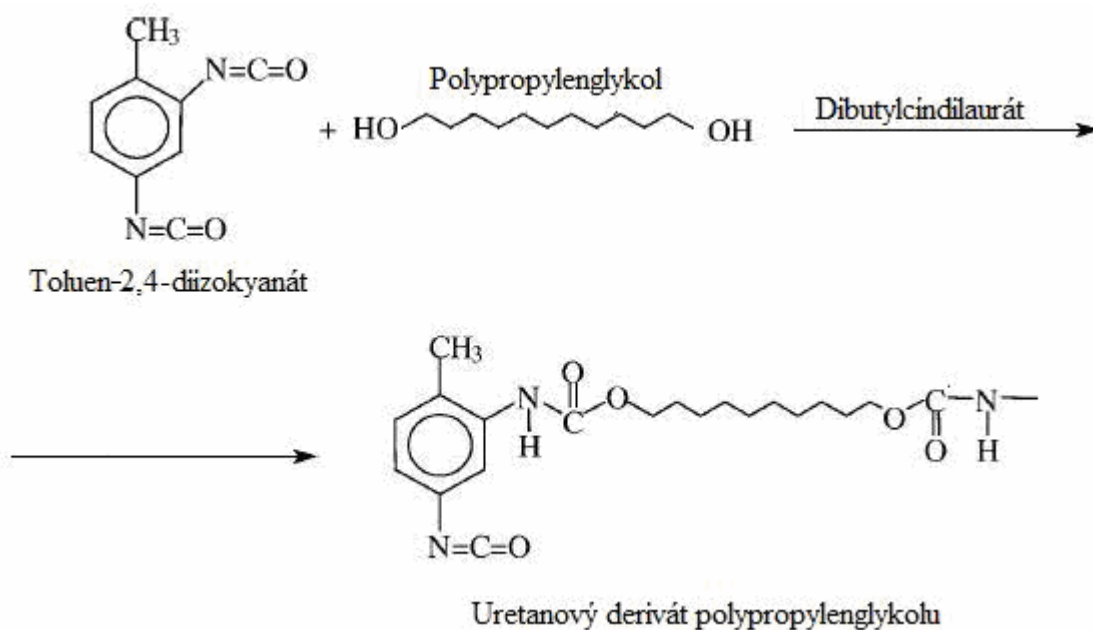
Kompozity s alkalicky upravenými vlákny vykázaly velmi dobré tahové vlastnosti v porovnání s vlákny neupravenými. Je to způsobeno tím, že alkálie zlepšují přilnavost povrchu a odstraněním přírodních a umělých nečistot ho vytvářejí drsným, jak je vidět na obrázku 9, kde jsou pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) pořízeny mikrosnímky s a) povrchem sisalových vláken před alkalickou úpravou a b) povrchem po úpravě vláken. [26]



Obrázek 9: SEM fotografie před (a) a po (b) alkalické úpravě [26]

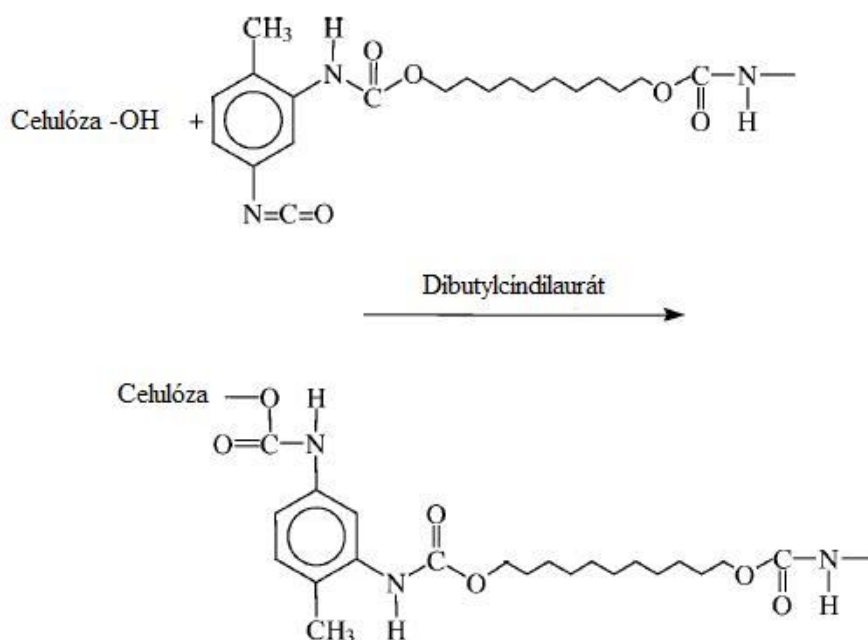
4.3.2 Úprava pomocí PPG – TDI

Joseph, a kol. [26] dále v textu uvádí syntézu uretanového derivátu PPG za použití polypropylenglykolu (PPG) a toluen-2,4-diizokyanátu (TDI), který obsahuje volnou izokyanátovou skupinu v molárním poměru 1 : 5. Obrázek 10 znázorňuje reakci za vzniku produktu (Ureťanový derivát PPG), jehož izokyanátová skupina na konci řetězce je dále vhodná pro další reakce.



Obrázek 10: Reakce TDI a PPG převzatá z [26] za vzniku ureťanového derivátu PPG

Uretanový derivát PPG byl po kapkách přidáván k neupraveným nebo alkalicky upraveným vláknům rozptýlených v chloroformu. Následně probíhala reakce po dobu jedné hodiny a získaná modifikovaná vlákna byla přečištěna extrakcí acetonem v Soxhletově aparatuře po dobu osmi hodin. Vlákna byla vysušena při teplotě 80°C. Obrázek 11 znázorňuje možnou reakci volné izokyanátové skupiny uretanového derivátu PPG s celulózovým vláknem. Hydroxylové skupiny ve vlákně jsou poměrně nereaktivní, protože tvoří silné vodíkové vazby. Alkalická úprava může zrušit propojení vodíku v hydroxylových skupinách, čímž se zvyšuje jejich reaktivita a umožňují tak reakci mezi alkalicky upravovanými vlákny a izokyanátovou skupinou. [26]



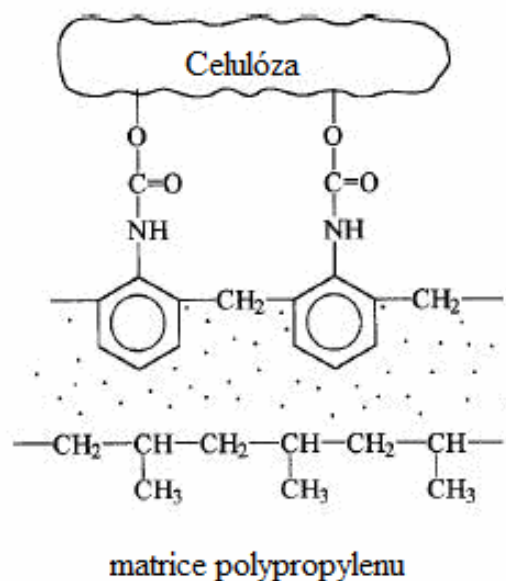
Obrázek 11: Reakce [26] volné izokyanátové skupiny s celulózovým vláknem

V důsledku dlouhého řetězce uretanového derivátu má celulózové vlákno hydrofobní charakter, je kompatibilní a vysoce dispergované v matrici polypropylenu, kdy vytváří silné mezifázové pouto mezi vláknem a matricí.

4.3.3 Úprava pomocí PMPPIC

Polymerní kompozity upravené poly-[methyl poly (fenyl izokyanátem)] (PMPPIC) vykazují dobré mechanické vlastnosti a objemovou stabilitu. Izokyanátová skupina v PMPPIC je velmi reaktivní s hydroxylovou skupinou celulózy a ligninu, což vede ke vzniku uretanové vazby prostřednictvím silné kovalentní vazby. Výsledný kompozit má maximální pevnost v tahu a maximální modul pružnosti při 10% koncentraci izokyanátu, poté pevnost začne

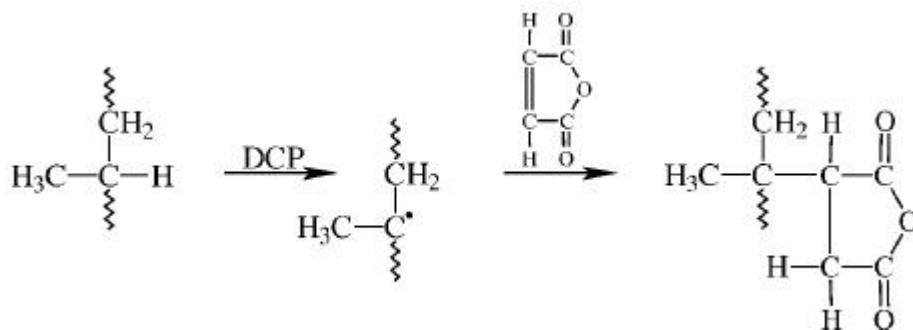
klesat, modul zůstává konstantní. Při vyšších koncentracích izokyanátu má tendenci snižovat tahové vlastnosti kompozitu. Obrázek 12 znázorňuje možnou chemickou strukturu vázání PMPPIC v mezifázové oblasti sisalových vláken a polypropylenu. V důsledku spojení se snižuje hydrofilní charakter vláken, a čím více je schopen PMPPIC se šířit do hloubky matrice polypropylenu, tím více dochází ke spletenému stavu, což přispívá ke zvýšení mechanických vlastností kompozitu. [26]



Obrázek 12: Chemická struktura upraveného vlákna a matrice PP [26]

4.3.4 Úprava pomocí anhydridu kyseliny maleinové (MA-PP)

Skupiny maleinanhydridu jsou naroubovány na řetězec polypropylenu, jak je uvedeno na obrázku 13.

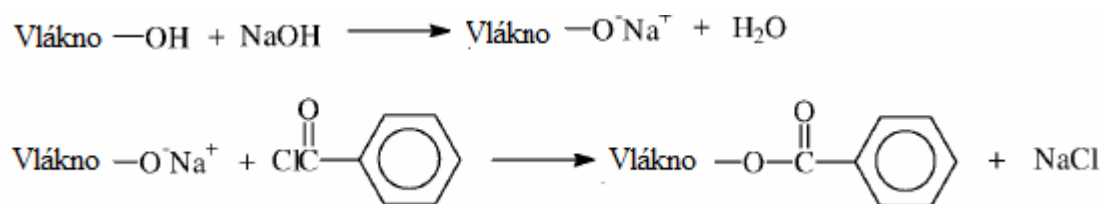


Obrázek 13: Roubování maleinanhydridu na polypropylen [26]

Při zvýšení koncentrace maleinanhydridu dochází ke zvýšení pevnosti a modulu pružnosti. Maximální zlepšení je v koncentraci 9 %, poté modul v tahu zůstává konstantní, pevnost pomalu klesá. Zvýšení pevnosti v tahu je dosaženo díky esterifikaci mezi hydroxylovými skupinami sisalového vlákna a anhydridovou částí MA-PP, která způsobuje snížení povrchového napětí, způsobuje lepší přenos napětí a zvyšuje mezifázovou adhezi mezi polypropylenem a vláknem.

4.3.5 Úprava pomocí chloridu kyseliny benzoové

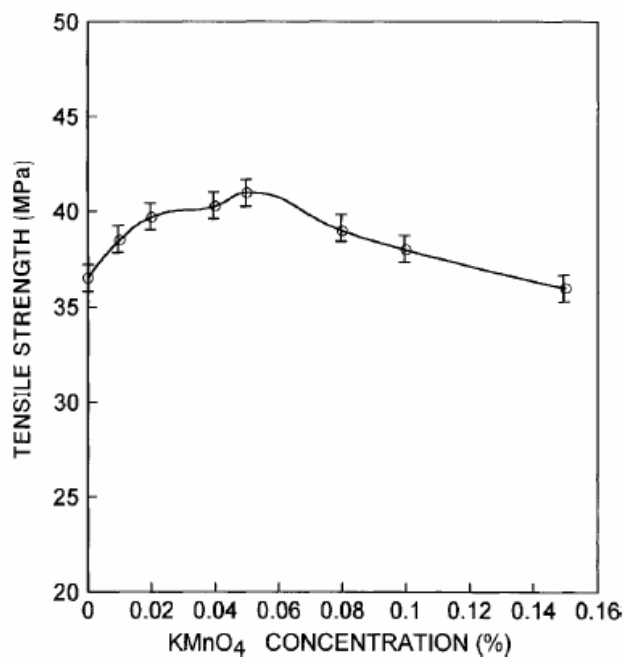
V důsledku úprav chloridem kyseliny benzoové dochází ke snížení hydrofilního charakteru vláken. Zlepšení modulu pružnosti se dosáhlo u PP kompozitů s 20 až 30% obsahem sisalových vláken. Je obtížné najít správnou míru reakce, protože některé z komponent vláken jsou extrahovatelné s hydroxidem sodným. Joseph, a kol. [26] použil poměr 1,5 g benzyl chloridu na jeden gram vlákna (reakce viz. Obr. 14), což se obešlo bez výrazného zhoršení fyzikálních vlastností vlákna.



Obrázek 14: Reakce vlákna s NaOH a benzyl chloridem [26]

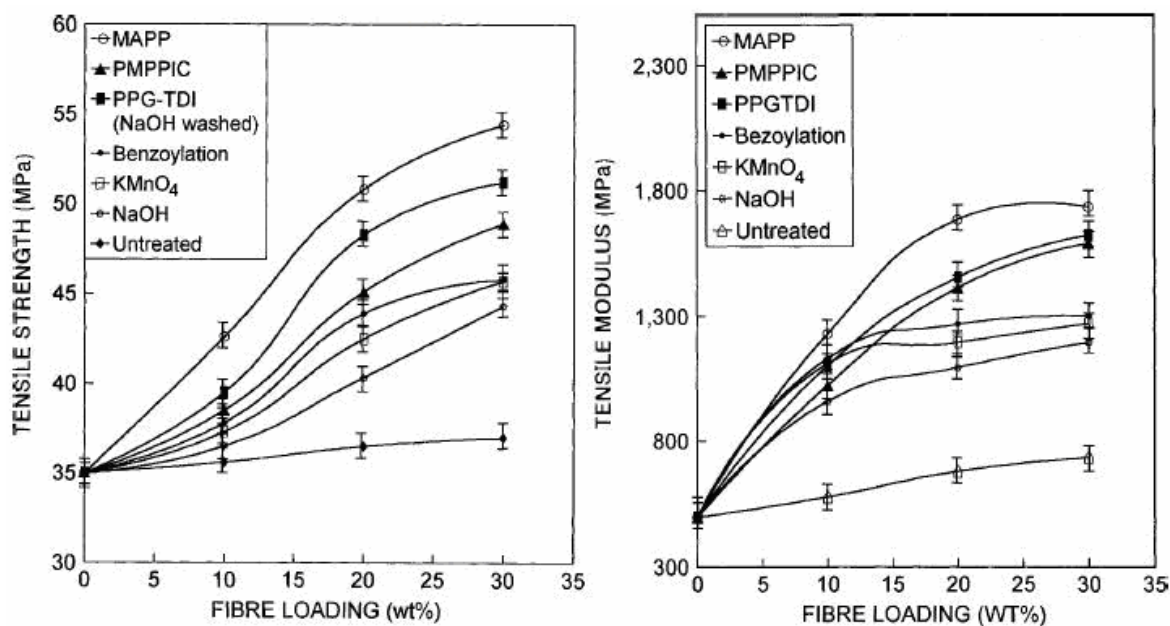
4.3.6 Úprava manganistanem draselným

Sisalová vlákna byla máčena v roztoku manganistanu draselného KMnO_4 a acetonu v různých koncentracích po dobu dvou minut. Zlepšení tahových vlastností bylo dosaženo při koncentraci 0,05 %, vyšší koncentrace vykazuje prudký pokles a dochází k degradaci celulózových vláken. Na obrázku 15 lze vidět změny pevnosti v tahu kompozitu z polypropylenu a sisalových vláken, kdy obsah vláken činil 20 %. [26]



Obrázek 15: Změny pevnosti v tahu při různých koncentracích KMnO₄ (x400) [26]

4.3.7 Porovnání účinnosti modifikací



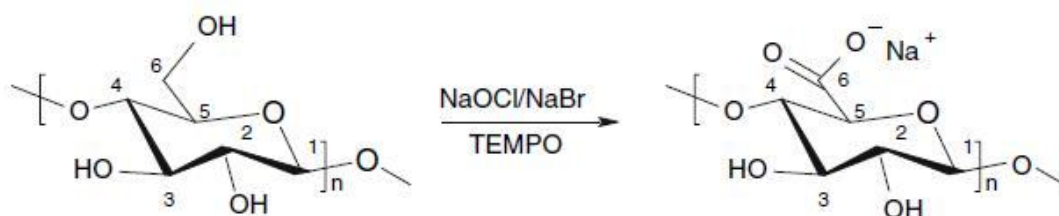
Obrázek 16: Porovnání pevnosti v tahu a modulu pružnosti různých modifikací [26]

Všechny zmiňované úpravy zlepšily mechanické vlastnosti kompozitů v různé míře. Z obrázku 16 je vidět, že úprava pomocí maleinanhydridu a izokyanátové skupiny dosáhla vyšších hodnot pevnosti v tahu a modulu v porovnání s ostatními chemicky upravenými vlákny.

Efektivita úprav se liší v pořadí $\text{NaOH} < \text{KMnO}_4 < \text{benzolace} < \text{PMPPIC} < \text{PPG-TDI} < \text{MAPP}$. [26]

4.4 Roubování mikrofibril přírodní celulózy

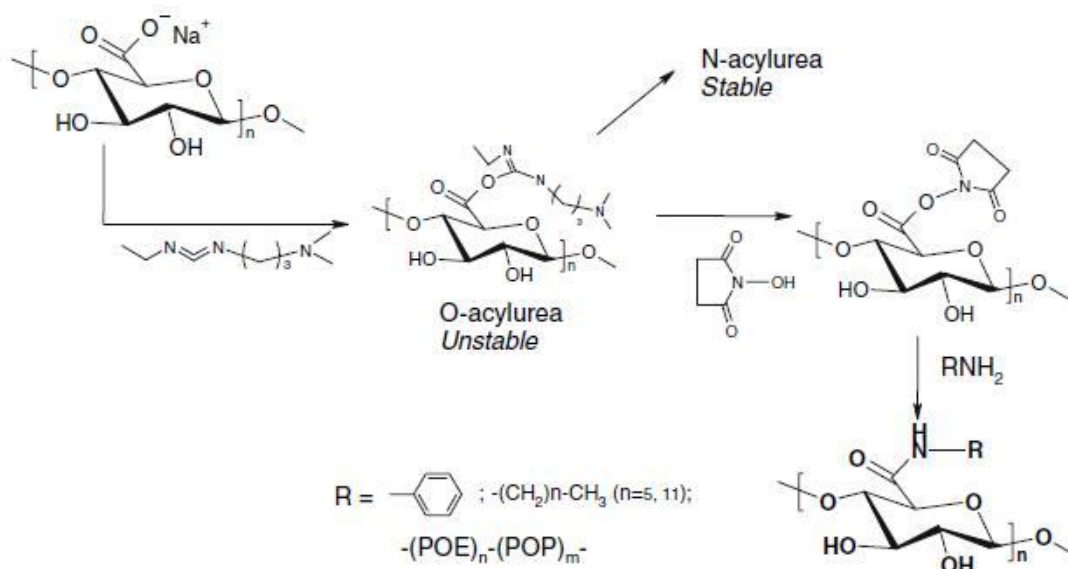
Úprava celulózy byla Lasseguettovou [27] experimentálně provedena oxidací za přítomnosti aminu. Nejprve byla přírodní celulóza oxidována s katalytickým množstvím 2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxylu (TEMPO) a bromidem sodným NaBr ve vodném prostředí a za mírného míchání byl ke směsi přidáván 13% roztok chlornanu sodného NaOCl. Schéma reakce je znázorněno na obrázku 17, kdy se primární hydroxylové skupiny zoxidovaly na karboxylové skupiny.



Obrázek 17: Oxidace celulózy sloučeninou bromidem sodným [27]

Po filtraci byla transparentní směs smíchána s vhodnými aminy a při stabilním pH 7,5 až 8 byla přidána směs karbodiimidu (EDAC) a 1-hydroxy-2,5-pyrolidindionu (NHS), EDAC ve směsi sloužil jako katalyzátor a NHS byl použit, aby rušil tvorbu N-acyl močoviny. Vhodným aminem pro roubování byl například benzylamin, hexylamin, dodecylamin a amin s molární hmotností 2070 a 2005 g/mol (M2070 a M2005). U všech sloučenin byl výsledným produktem průhledný gel, u sloučenin celulózy s dodecylaminem a M2005 šlo o gel bílý. [27]

Amidové materiály mají nízkou polaritu. Všechna vlákna upravená tímto postupem byla stálá v toluenu a nestálá ve vodě, kde vlákna koagulovala a sedimentovala. Nicméně po přidání toluenu začal gel do toluenu migrovat. Vlákna preferovala mezifázové rozhraní, dlouhý řetězec (dodecylamin, M2070) roztoku v toluenu tvořil zakalení. Hydrofobní skupiny vstoupily do fáze toluenu, hydrofilní skupiny do vodné fáze. Byla tak vytvořena nová metoda, kdy se získal hydrofobní charakter celulózy. Reakční schéma roubování pomocí aminů je uvedeno na obrázku 18, kde R- může být fenylová skupina, uhlovodíková skupina hexanu nebo dodekanu, polyoxoethylen (POE) nebo polyoxopropylen (POP). [27]



Obrázek 18: Roubování aminů na oxidované celulóze [27]

4.5 Silanová úprava

Bifunkční molekuly silanu slouží jako spojovací činidlo mezi polymerem a celulózou, kdy vytváří chemickou vazbu s povrchem celulózy přes siloxan, zatímco organofunkční skupina tvoří vazbu s polymerem. Vlastnosti výsledného kompozitu ovlivňuje řada faktorů, jako například silanová struktura, organofunkční skupiny, kyselost, podmínky sušení, chemické složení povrchu vláken, atd.

Obecný vzorec silanu je $R\text{-Si-X}_3$, kde R je skupina, která reaguje s polymerem (vinyl, γ -aminopropyl, γ -methacrelaxypropyn, atd.). X je skupina (chloro-, methoxy-, ethoxy-, atd.), která reaguje s hydroxylovými skupinami na povrchu celulózy. Silan je hydrolyzován na odpovídající silanol a do tohoto vodného roztoku jsou ponořena vlákna. Molekuly silanolu vytvoří vodíkové vazby s hydroxylovými skupinami vázanými na povrch vlákna. Při zpracování vláken probíhá kondenzace mezi silanem a hydroxylovými skupinami na povrchu celulózových vláken, kdy se vytvoří polysiloxanová vrstva s R- skupinami směřujícími do vlákna. Vrstva je hydrolyticky nestabilní a rovnováha mezi jejím vznikem a rozpadem je dána koncentrací vody v systému. Při zvýšení koncentrace vody je siloxanová vazba hydrolyzována a následkem toho dochází k přerušení spojení mezi vláknem a maticí. Při odstranění vody dochází pouze k částečné obnově. [21,28]

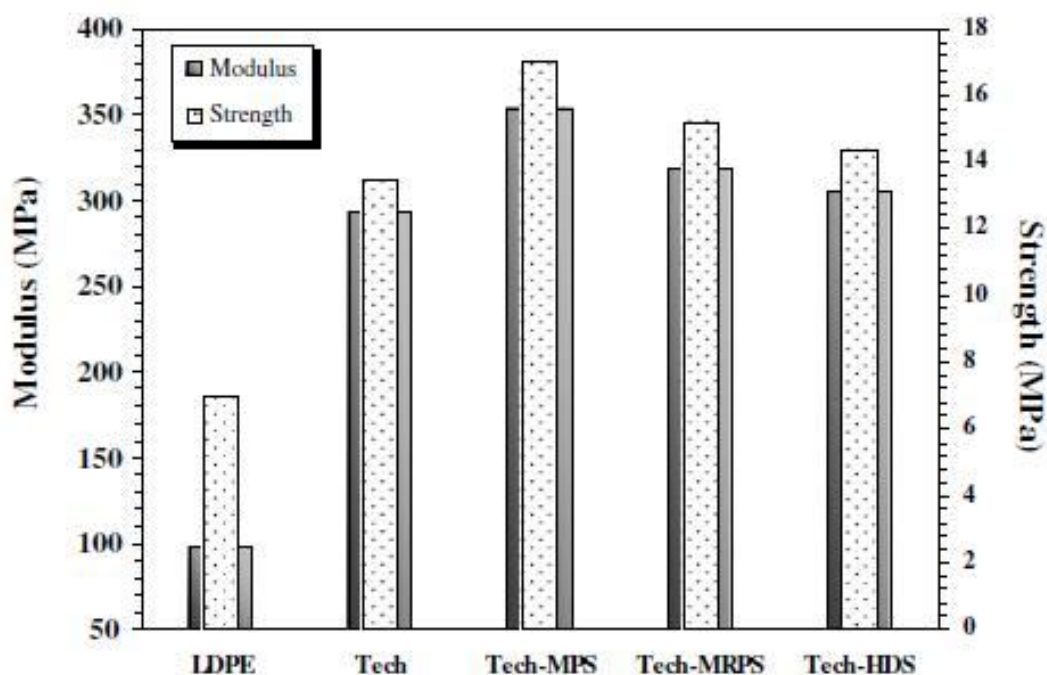
4.5.1 Modifikace celulóza-silan v LDPE matrici

Abdelmouleh, a kol. [29] se zabýval interakcí mezi silanovým spojovacím činidlem a celulóзовým povrchem v závislosti na některých faktorech (pH, počáteční množství silanu, kontaktní čas adheze, schopnost ukotvení na povrchu, atd.). Pro experiment byly použity různé druhy celulózy.

- komerční mikrokrystalická vlákna (značena jako Tech-50) s průměrnou délkou okolo 50 μm
- Vlákna pod označením Tech-2500 (2,5 mm)
- Bělená buničina (500 μm)
- Bělená vlákna z měkkého borovicového dřeva (3,5 mm)
- Vlákna pod obchodním označením Avicel (70 μm)

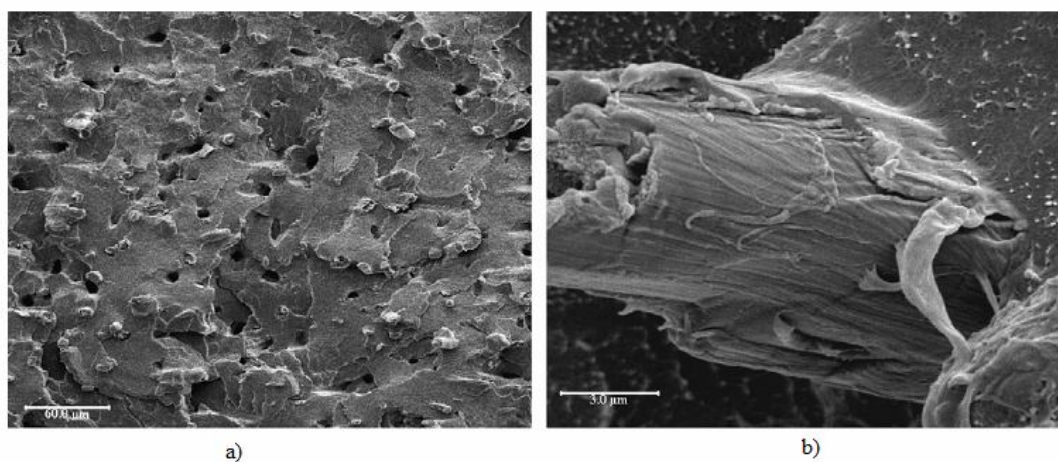
Polymerní matrici byl polyethylen s nízkou hustotou komerčně značen jako LDPE.

Vliv povrchové úpravy celulóзовých vláken s průměrnou délkou vlákna 2,5 mm (Tech-2500) na mechanické vlastnosti je znázorněn na obrázku 19. Spojovacím činidlem byl 3-(trimethoxysilyl)propylmethakrylát (MPS), hexadecyltrimethylsilan (HDS) a γ -merkaptopropyltrimethoxysilan (MRPS). Na obrázku 19 je znázorněno zvýšení Youngova modulu a pevnosti v tahu LDPE, kdy modifikace Tech-MPS prokázala největší změny, v pevnosti v tahu o 26 % a modulu pružnosti v tahu o 17 %.



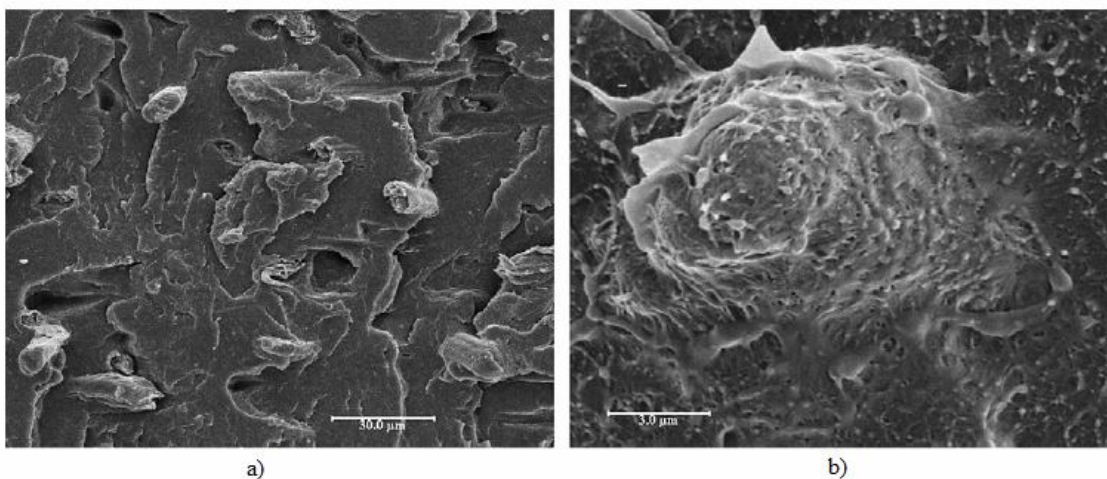
Obrázek 19: Youngův modul a pevnost v tahu LDPE vyztuženého vlákny 50hm% Tech-2500 a s třemi různými silanovými úpravami [29]

Snímky SEM (Obr. 20) ukazují povrch LDPE kompozitu s výztuží Tech-2500 vláken (50 %) před silanovou úpravou ve dvou různých zvětšeních, kdy je velmi dobře vidět špatná mezifázová adheze mezi vlákny a matricí. Vlákna jsou vytažená z povrchu, což vede k vytvoření pórů. Jejich povrch se zdá být čistý, neporušený a bez jakéhokoliv přilnutého polymeru.



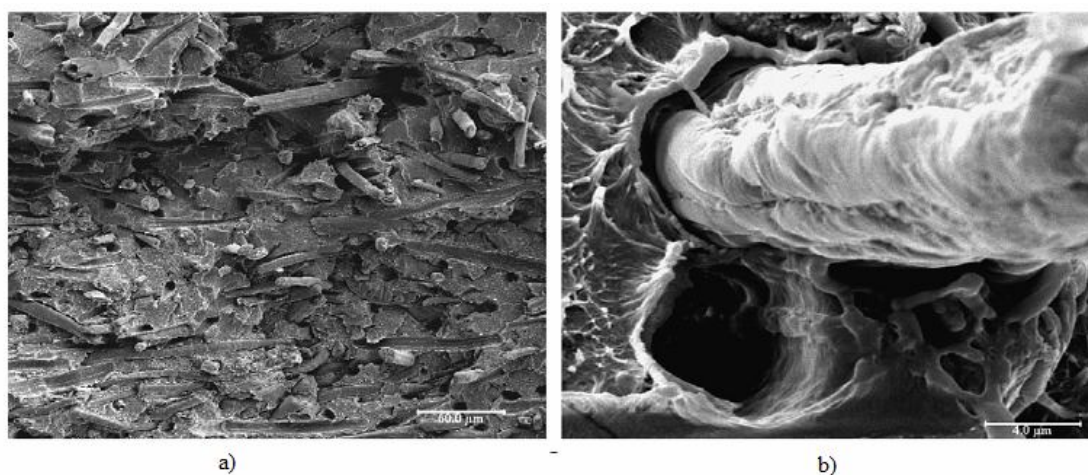
Obrázek 20: SEM mikrosnímky LDPE s neupravenou vláknovou výztuží, kdy vložená úsečka představuje a) 60,0 μ m a b) 3,0 μ m [29]

Při použití silanového spojovacího činidla MPS (Obr. 21) je zřejmé, že zalomení vláken je blíže k povrchu. Nevzniká pórovitý povrch, mezi dvěma fázemi je patrná soudržnost a vlákna se zdají být obalená matricí. Mikrosnímky ukazují přímý důkaz o zlepšení adheze pomocí reaktivního silanu.



Obrázek 21: SEM mikrosnímky LDPE s upravenými vlákny pomocí MPS, kdy vložená úsečka představuje a) 30,0 µm a b) 3,0 µm [29]

Úprava pomocí HDS (Obr. 22) neprokázala žádné výrazné změny. V mezifázové oblasti nedochází ke zlepšení adheze a vytažení vláken z povrchu dokazuje absenci jakéhokoliv fyzikálního propojení mezi oběma složkami.



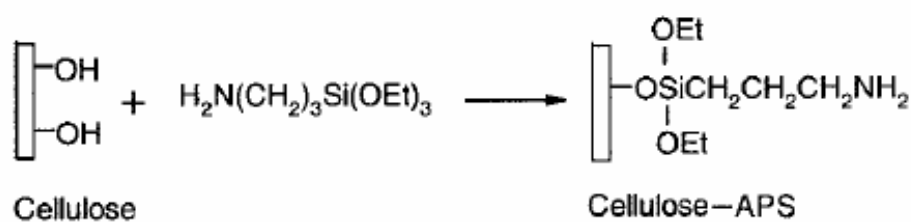
Obrázek 22: SEM mikrosnímky LDPE s upravenými vlákny pomocí HDS, kdy vložená úsečka představuje a) 60,0 µm a b) 4,0 µm [29]

4.6 Vliv roubovaných iontových skupin na povrchu celulóзовých vláken

Na základě Lewisovy teorie kyselin vede rovnováha mezi donory a akceptory ke zlepšení přilnavosti fázového rozhraní. Důležitým faktorem je acidobazická interakce, na které závisí pevnost mezi vláknem a polymerní maticí a tudíž i výsledné vlastnosti kompozitu. [30]

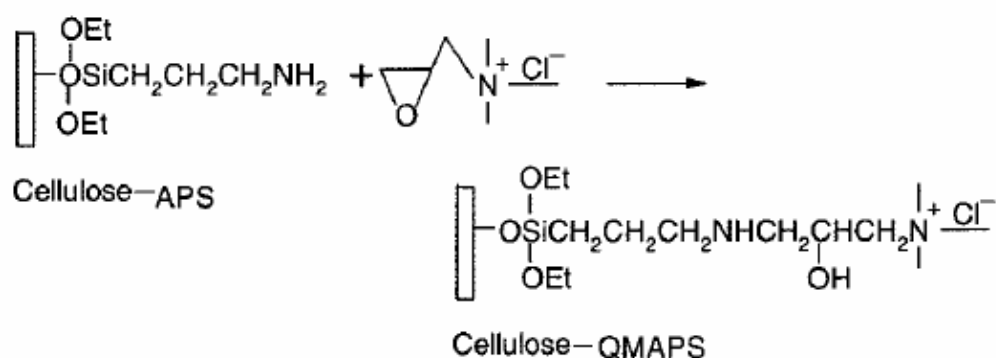
Cai, a kol. [30] zkoumal účinnost iontových skupin celulóзовých vláken a polymerní matrice na výsledných vlastnostech. Byly vyzkoušeny dva druhy chemických úprav vláken, jednak úprava pomocí spojovacího činidla, kdy byl použit 3-aminopropyltriethoxysilan (APS), a nebo následovala další úprava, a to pomocí sloučeniny (2,3,-epoxypropyl) trimethylammonium chloridu (EPTMAC), kdy se na povrch vláken naroubovaly kvartérní amoniové skupiny. Pro tyto úpravy byla použita sulfátová bělená buničina s obsahem 99 % celulózy a dva druhy polymerní matrice, polystyren (PS) komerčně nazýván Styrlon a Surlyn, což je kopolymer ethylenu a methakrylové kyseliny (PE-co-MA). Sulfonací byl z PS získán sulfonovaný PS (SPS) a sodná sůl sulfonovaného PS (SPSNa).

V první fázi byla vlákna smíchána s toluenem a spojovacím činidlem APS (1 až 4 hm%), kdy schéma naroubování APS na povrch vláken znázorňuje obrázek 23. Po reakci došlo k odpaření toluenu. Silanem upravená vlákna byla promyta toluenem v Soxhletově extraktoru po dobu 24 hodin a potom byla směs sušena do konstantní hmotnosti.



Obrázek 23: Reakce celulóзовého vlákna a spojovacího činidla APS [30]

Ve druhé fázi se na vlákna naroubovaly kvartérní amoniové skupiny (QMAPS) použitím EPTMAC v hexanu za přítomnosti triethylaminu (Obr. 24). Vlákna byla opět promyta toluenem v Soxhletově extraktoru, nezreagovaný EPTMAC a zbytky chemikálií se vymyly a vlákna se nakonec sušila při 50°C až do dosažení konstantní hmotnosti. [30]



Obrázek 24: Reakce APS upraveného vlákna s EPTMAC [30]

Upravená i neupravená celulósová vlákna relativně posílila výsledné vlastnosti termoplastických kompozitů z polystyrenu a kopolymeru PE-co-MA. Pro porovnání hodnot pevnost v tahu a modulu pružnosti je uvedena tabulka 2, kde lepší výsledky ukázaly kompozity s roubovanými celulósovými vlákny než s vlákny bez modifikace. Kompozity obsahující SPS prokázaly mnohem lepší mechanické vlastnosti než u SPSNa. Mezi upravenými vlákny APS a QMAPS nedošlo k výrazným rozdílům, i když se očekávalo zlepšení v případě kvartérních amoniových skupin naroubovaných na povrch vlákna. Pro porovnání hodnot, zcela rozdílné výsledky Cai, a kol. [30] naměřil u kompozitů ze Surlynu vyztuženými modifikovanými a nemodifikovanými vlákny. [30]

Vzorek	Pevnost v tahu (MPa)	Zvětšení (%) v porovnání s čistou maticí polymeru	Modul pružnosti (MPa)
Sulfátové vlákno	690	-	3×10^4
PS	$31,2 \pm 1,6$	-	$1948,8 \pm 81,8$
SPS	$29,6 \pm 5,8$	-	$1938,3 \pm 62,9$
PS-SPS-Cel	$29,8 \pm 6,1$	- 4,5	$2247,3 \pm 283,2$
PS-SPS-Cel (APS)	$36,0 \pm 5,4$	15,4	$2477,0 \pm 161,7$
PS-SPS-Cel (QMAPS)	$35,9 \pm 2,4$	15,1	$2485,6 \pm 85,2$
PS-SPSNa-Cel (APS)	$29,4 \pm 3,5$	- 5,7	$2396,0 \pm 109,1$
PS-SPSNa-Cel (QMAPS)	$32,9 \pm 3,5$	5,4	$2439,6 \pm 117,1$
PE-co-MA	$13,47 \pm 0,09$	-	$275,8 \pm 4,6$
PE-co-MA-C	$18,6 \pm 0,7$	38,2	$557,4 \pm 76,7$
PE-co-MA (APS)	$20,9 \pm 1,0$	55,0	$501,7 \pm 24,7$
PE-co-MA (QMAPS)	$22,3 \pm 0,6$	65,5	$592,5 \pm 32,4$

Tabulka 2: Experimentální hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti kompozitů s různě upravenými celulóзовými vlákny (20 %) [30]

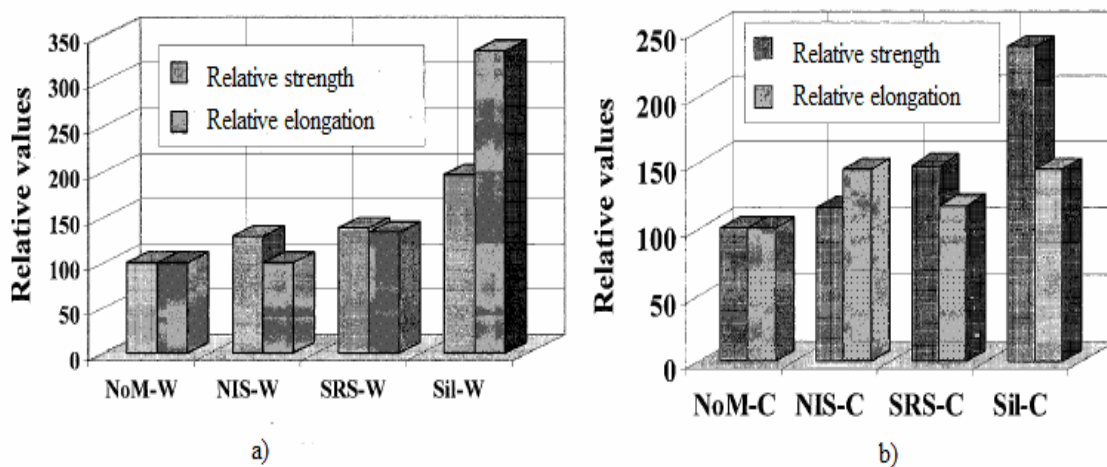
Přesto, že modifikovaná celulóзовá vlákna jsou pro výztuž v polymeru lepší než ta neupravená, očekávaly se výrazně lepší výsledky. Hlavně u SPS obsahujícího silně aktivní sulfonované skupiny, které vytvářejí dobré vazby na fázovém rozhraní, se předpokládalo, že by mohl být kompatibilní s vlákny a vytvářet tak homogenní kompozity. Neúspěch se vysvětluje částečnou degradací SPS při tání nebo míchání z důvodu nestabilních vlastností při vysokých teplotách. I po redukci sulfonovaných skupin podobné hodnoty přetrvávaly a měly za následek špatnou přilnavost povrchu mezi vlákny a maticí. [30]

4.7 Úprava povrchu celulóзовých vláken v kompozitu na bázi polypropylenu

Anna, a kol. [31] modifikoval vlákna z přírodní bavlny (délky 30 mm) a vlákna ve formě štěpků z borovice (1,2 mm) za přítomnosti neiontového, reaktivního povrchově aktivního činidla a pomocí silylace, aby došlo ke zlepšení adheze, tepelné stability a mechanických vlastností kompozitů na bázi polypropylenu.

Jako neiontové povrchově aktivní činidlo (NIS) byl použit glycerol monostearát ve formě bílého prášku, na silikon obsahující reaktivní činidlo (SRS) byl použit glycerol monooleátriethoxy silan připraven z 1 molu glycerolu monostearátu (za přítomnosti dibutylcindilaurátu) a 1 molu tetraethoxy silanu. Vedle toho byla připravena celulóza modifikovaná pomocí silylace tetraethoxy silanem za přítomnosti dibutylcindilaurátu (Sil).

Porovnání relativních hodnot pevnosti v tahu a tažnosti (prodloužení při přetržení) PP kompozitů z vláken ve formě štěpků (W) a vláken z přírodní bavlny (C) je patrné z obrázku 25.



Obrázek 25: Relativní hodnoty PP kompozitů s výztuží neupravených a upravených vláken
a) štěpky z borovice a b) přírodní bavlna [31]

V porovnání s nemodifikovanými vlákny (NoM-W a NoM-C) se hodnoty úprav pomocí NIS a SRS prokázaly jako zanedbatelné. Nejzajímavější efekt ukázala modifikace vláken z bavlny pomocí silylace (Sil-C), kdy se jejich pevnost zvýšila o 150 % a tažnost pouze o 50 %. Vysvětlením zvýšených hodnot je délka vláken, čím jsou vlákna delší, tím více brání prodloužení, a to vede ke snížení modulu pružnosti. [31]

ZÁVĚR

Celulóza je z hlediska materiálového perspektivní zejména díky hojnému výskytu v přírodě. Mezi hlavní zdroje, jež se řadí mezi obnovitelné, patří zejména části rostlin a dřevo. Celulózu je možno získat různými metodami poskytující materiál odpovídající kvality.

Pro výrobu kompozitních materiálů na bázi polymeru a celulózových vláken je potřeba překonat značná omezení co se týče mezifázového rozhraní mezi povrchem celulózy a polymerní matrice. Vlákná celulózy jsou – jakožto biologický materiál, hydrofilní, zatímco běžné plasty jsou obvykle silně hydrofobní. Zvýšení mechanických vlastností a zlepšení adheze polymerního materiálu lze docílit různými úpravami celulózových vláken.

Takovou úpravou jsou zejména roubování molekul, které jsou schopny reagovat s matricí a zlepšit tak adhezi. Další možností je chemická úprava povrchu hydrofobizací pomocí mastných kyselin, které esterifikují hydroxylové skupiny celulózy, nebo pomocí silanizace.

Modifikací povrchu bylo v mnoha případech, které jsou v práci vyjmenovány, dosaženo zlepšení mezifázové soudržnosti a tedy vylepšení mechanických vlastností. Některé v práci uvedené modifikace však prozatím nebyly otestovány – tedy modifikovaná celulóza nebyla zamíchána do polymerní matrice, poskytující prostor pro další výzkum.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] JANČÁŘ, J. Úvod do materiálového inženýrství kompozitů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 1999.
- [2] Celulóza. URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Celulóza>> [cit. 2012-3-25]
- [3] KOMÁREK, J., a kol. Deriváty celulózy. Praha: SNTL, 1966.
- [4] MLEZIVA, J.; ŠŇUPÁREK, J. Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [5] Glukóza. URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Glukóza>> [cit. 2012-3-25]
- [6] VACKOVÁ, K. Úprava povrchových vlastností celulózových derivátů fyzikálními a chemickými postupy. Zlín, 2008. 48 s. Bakalářská práce na Technologické fakultě Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí bakalářské práce prof. Ing. Lubomír Lapčík Dr.Sc, Dr.h.c.
- [7] NOVOTNÝ, V. Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2.ročník SPŠ papírenských. Praha: SNTL, 1974, s. 38.
- [8] NOVOTNÝ, V. Chemie dřeva a pomocné papírenské přípravky pro 2.ročník SPŠ papírenských. Praha: SNTL, 1974, s. 12-14.
- [9] SLÁVIK, I. Celulóza a jej chemické spracovanie. Bratislava: Slovenská akademia vied, 1953.
- [10] MURTINGER, K. Dřevo a jeho spalování [online]. 2006-10-5 [cit. 2012-3-26]. Dostupné z URL: <<http://www.topenidrevem.cz/index.php?page=clanek&rid=f89972212f03810374d3fbda301677fd&cid=4524cab599676>>
- [11] SIMANOV, V. Produkce a spotřeba celulózy, papíru a kartónu. Lesnická práce [online]. 2006, roč. 85, č. 07/06. [cit. 2012-3-27]. Dostupné z URL: <<http://www.silvarium.cz/lesnicka-prace-c-07-06/produkce-a-spotreba-celulozy-papiru-a-kartonu>>
- [12] Zpracování polysacharidů. URL: <<http://chemie.gymnachod.cz/>> [cit. 2012-4-3]

- [13] Uhlíkaté suroviny a jejich zpracování. URL: <<http://www.upce.cz/fcht/uocht/spektrum/ktol-csuroviny.pdf>> [cit. 2012-4-11]
- [14] Výroba papíru. URL: <<http://www.eldecor.cz/?id=velkoobchod/vyroba-papiru>> [cit. 2012-4-12]
- [15] Alexander Parkes. URL: <http://en.wikipedia.org/wiki/Alexander_Parkes> [cit. 2012-4-12]
- [16] ŠVACHOVÁ, V. Modifikace celulózy pro medicínální účely. Brno, 2010. 53 s. Bakalářská práce na Přírodovědecké fakultě Univerzity Masarykovy. Vedoucí bakalářské práce RNDr. Milan Alberti, Csc.
- [17] Profily pro osvětlovací techniku: nauka o materiálu. URL: <http://elkamet.cz/elektroprofile_materialkunde.php> [cit. 2012-4-21]
- [18] Viskózová vlákna. URL: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Viskózová_vlákna> [cit. 2012-4-21]
- [19] JANOVEC, J., a kol. Perspektivní materiály. Praha: České vysoké učení technické, 2001. ISBN 8001023419.
- [20] Kompozity. URL: <<http://delta.fme.vutbr.cz/mikromechanika/kompozityA4.pdf>> [cit. 2012-4-25]
- [21] JANEČEK, P. Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/POLYESTER kompozitu. Brno, 2008. 73 s. Diplomová práce na Chemické fakultě Vysokého učení technického. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [22] MM průmyslové centrum: Technologie zpracování pryže/plastů [online]. Praha: MM publishing, s. r. o., 2005, roč. 2005, č. 1. [cit. 2012-5-1]. Dostupné z URL: <<http://www.mmspektrum.com/clanek/plasty-a-kompozity-naplnuji-materialove-pozadavky-moderniho-strojirens.html>>. ISSN 1212-2572.
- [23] BELGACEM, M.N., a kol. The Surface Modification of Cellulose Fibres for Use as Reinforcing Elements in Composite Materials. Composite Interfaces [online]. 2005, roč. 12, č. 1-2, s. 41-75. [cit. 2012-5-1]. Dostupné z URL: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/1568554053542188>>

- [24] USCHANOV, P., a kol. Heterogeneous Modification of Various Celluloses with Fatty Acids. *Cellulose* [online]. 2011, roč. 18, s. 393-404. [cit. 2012-5-1]. Dostupné z URL: < <http://www.springerlink.com/content/216k7754565ur370/>>
- [25] Sisal. URL: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Sisal>> [cit. 2012-5-5]
- [26] JOSEPH, P., V., a kol. Short Sisal Fiber Reinforced Polypropylene Composites: the Role of Interface Modification on Ultimate Properties. *Composite Interfaces* [online]. 2002, roč. 9, č. 2, s. 171-205. [cit. 2012-5-5]. Dostupné z URL: < <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/156855402760116094>>
- [27] LASSEUGUETTE, E. Grafting onto Microfibrils of Native Cellulose. *Cellulose* [online]. 2008, roč. 15, s. 571-580. [cit. 2012-5-5]. Dostupné z URL: < <http://www.springerlink.com/content/tgr7114857370p15/>>
- [28] GEORGE, J., a kol. A Review on Interface Modification and Characterization of Natural Fiber Reinforced Plastic Composites. *Polymer Engineering and Science* [online]. 2001, roč. 41, č. 9, s. 1471-1485. [cit. 2012-5-5]. Dostupné z URL: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pen.10846/abstract>>
- [29] ABDELMOULEH, M., a kol. Short Natural-fibre Reinforced Polyethylene and Natural Rubber Composites: Effect of Silane Coupling Agents and Fibres Loading. *Composites science and technology* [online]. 2007, roč. 67, s.1627-1639. [cit. 2012-5-10]. Dostupné z URL: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S026635380600248X>>
- [30] CAI, X., a kol. Effect of Surface-Grafted Ionic Groups on the Performance of Cellulose-Fiber-Reinforced Thermoplastics Composites. *Journal of Polymer Science* [online]. 2003, roč. 41, s. 2022-2032. [cit. 2012-5-10]. Dostupné z URL: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/polb.10566/abstract>>
- [31] ANNA, P., a kol. Surface Treated Cellulose Fibres in Flame Retarded PP Composites. *Macromol. Symp.* [online]. 2003, roč. 202, s. 245-254. [cit. 2012-5-10]. Dostupné z URL: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/masy.200351221/abstract> >

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

APS	3- aminopropyltriethoxy silan
C	Celulózová vlákna z přírodní bavlny
CA	Acetát celulózy
CAB	Acetobutyrát celulózy
CAP	Acetopropionát celulózy
CP	Propionát celulózy
CN	Nitrát celulózy
EDAC	Karbodiimid
EPTMAC	(2,3,-epoxypropyl) trimethylammonium chlorid
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
M2005	Amin s molární hmotností 2005 g/mol
M2070	Amin s molární hmotností 2070 g/mol
MA-PP	Polypropylen po úpravě anhydridem kyseliny maleinové
MCC	Mikrokrystalická celulóza
MPS	3-(Trimethoxysilyl)propyl methakrylát
MRPS	γ -merkaptopropyltrimethoxy silan
NHS	1-hydroxy-2,5-pyrolidindion
NIS	Glycerol monostearát
NoM-C	Nemodifikovaná celulózová vlákna z přírodní bavlny
NoM-W	Nemodifikovaná celulózová vlákna ve formě štěpků

PE-co-MA	Kopolymer ethylenu a methakrylové kyseliny
PMPPIC	Poly-[methyl poly (fenyl izokyanát)]
POE	Polyoxoethylen
POP	Polyoxopropylen
PP	Polypropylen
PPG	Polypropylenglykol
PS	Polystyren
QMAPS	silonová úprava celulóзовých vláken (2,3,-epoxypropyl) trimethylammonium chloridem
SEM	Skenování elektronová mikroskopie
Sil	Silanovaná celulóзовá vlákna
Sil-C	Celulóзовá vlákna z přírodní bavlny modifikovaná pomocí silylace
Sil-W	Celulóзовá vlákna ve formě štěpků z borovice modifikovaná pomocí silylace
SPS	Sulfonovaný polystyren
SPSNa	Sodná sůl sulfonovaného polystyrenu
SRS	Glycerol monooleátriethoxy silan
TDI	Toluen-2,4-diizokyanát
Tech-50	Komerční mikrokrystalická vlákna s průměrnou délkou 50 μ m
Tech-2500	Komerční mikrokrystalická vlákna s průměrnou délkou 2,5 mm
TEMPO	2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: D-glukóza ve Fischerově projekci [5].....	13
Obrázek 2: Struktura celulóзовého řetězce	13
Obrázek 3: Vznik ligninosulfonanů [13]	18
Obrázek 4: Vznik sodných solí [13]	18
Obrázek 5: Struktura nitrátu celulózy.....	21
Obrázek 6: Struktura acetátu celulózy.....	22
Obrázek 7: Reakce celulóзовého vlákna s izokyanátovou a vinylovou skupinou [23]	27
Obrázek 8: Celulóзовé částice v a) toluenu a b) ve vodě [24].....	29
Obrázek 9: SEM fotografie před (a) a po (b) alkalické úpravě [26]	31
Obrázek 10: Reakce TDI a PPG převzatá z [26] za vzniku uretanového derivátu PPG	31
Obrázek 11: Reakce [26] volné izokyanátové skupiny s celulóзовým vláknem	32
Obrázek 12: Chemická struktura upraveného vlákna a matrice PP [26]	33
Obrázek 13: Roubování maleinanhydridu na polypropylen [26]	33
Obrázek 14: Reakce vlákna s NaOH a benzyl chloridem [26]	34
Obrázek 15: Změny pevnosti v tahu při různých koncentracích KMnO_4 (x400) [26]	35
Obrázek 16: Porovnání pevnosti v tahu a modulu pružnosti různých modifikací [26]	35
Obrázek 17: Oxidace celulózy sloučeninou bromidem sodným [27].....	36
Obrázek 18: Roubování aminů na oxidovanou celulózu [27]	37
Obrázek 19: Youngův modul a pevnost v tahu LDPE vyztuženého vlákny 50hm% Tech-2500 a s třemi různými silanovými úpravami [29].....	39
Obrázek 20: SEM mikrosnímky LDPE s neupravenou vláknovou výztuží, kdy vložená úsečka představuje a) 60,0 μm a b) 3,0 μm [29].....	39
Obrázek 21: SEM mikrosnímky LDPE s upravenými vlákny pomocí MPS, kdy vložená úsečka představuje a) 30,0 μm a b) 3,0 μm [29].....	40
Obrázek 22: SEM mikrosnímky LDPE s upravenými vlákny pomocí HDS, kdy vložená úsečka představuje a) 60,0 μm a b) 4,0 μm [29].....	40
Obrázek 23: Reakce celulóзовého vlákna a spojovacího činidla APS [30]	41
Obrázek 24: Reakce APS upraveného vlákna s EPTMAC [30]	42
Obrázek 25: Relativní hodnoty PP kompozitů s výztuží neupravených a upravených vláken a) štěpky z borovice a b) přírodní bavlna [31]	44

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Fyzikální a mechanické vlastnosti použitých materiálů [26]	30
Tabulka 2: Experimentální hodnoty pevnosti v tahu a modulu pružnosti kompozitů s různě upravenými celulóзовými vlákny (20 hm%) [30]	43

