

Kompozity připravované ze syntetických polymerů s přírodními vlákny

Zbyněk Šiler

Bakalářská práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Zbyněk Šiler**
Osobní číslo: **T12638**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Kompozity připravované ze syntetických polymerů s přírodními vlákny**

Zásady pro vypracování:

Cílem práce bude vypracovat rešerši o využití přírodních vláken pro přípravu kompozitů s běžnými syntetickými polymery a zhodnocení jejich fyzikálně-mechanických vlastností oproti kompozitům plněným minerálními plnivými.



Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

WOOL, Richard P. **Bio-based polymers and composites**. Amsterdam: Elsevier Academic Press, c2005, 620 s. ISBN 01-276-3952-7.

BARONE, J.R. **Polyethylene/keratin fiber composites with varying polyethylene crystallinity**. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2005, 36(11), 1518-1524.

ALUIGI, Annalisa, Claudia VINEIS, Alessio VARESANO, Giorgio MAZZUCHETTI, Franco FERRERO a Claudio TONIN. **Structure and properties of keratin/PEO blend nanofibres**. *European Polymer Journal*. 2008, 44(8), 2465-2475.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Ondřej Krejčí, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

16. ledna 2015

Termín odevzdání bakalářské práce:

25. května 2015

Ve Zlíně dne 2. března 2015


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



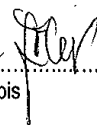

Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ/DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské/diplomové 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 bakalářská/diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou/diplomovou 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⁾;
- 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;
- podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – bakalářskou/diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské/diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské/diplomové práce využít ke komerčním účelům.

Ve Zlíně 22/5/2015

BYNĚK JIŘEK 
.....
Jméno, příjmení, podpis

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, § 47b 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 vzdělávacího 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 dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odprá-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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

V první části mé bakalářské práce jsem nastudoval a následně sepsal rešerši kompozitních materiálů, z hlediska jejich struktury, matričních složek a vláken, které jsou obsaženy v těchto materiálech. Kombinací jejich vlastností, dosahující výborných chemických a fyzikálních vlastností, jako je houževnatost, odolnost vůči chemikáliím či pevnost v tahu, dávají kompozitům nenahraditelnou úlohu v aplikacích, kde potřebujeme velkou pevnost, ale zároveň je nezbytné eliminovat velkou hmotnost existujících alternativních materiálů. V další části mé práce jsem se zaměřil na prostudování moderních trendů, týkajících se vývoje a popisu klíčových charakteristik biopolymerů, z nichž některé vykazují vlastnosti řízené biodegradace, což je pro lidstvo příslibem do budoucna, že naše planeta nebude jen jedno velké smetiště pomalu rozpadajících se produktů ze syntetických polymerů. Závěrečná kapitola mé práce je věnována sloučeninám syntetických polymerů s přírodními vlákny, kde jsem na vybraných zástupcích popsal jejich specifické vlastnosti a možnosti uplatnění.

Klíčová slova: Kompozit, matrice, vlákno, biopolymer, přírodní vlákno

ABSTRACT

First part of my thesis is dedicated to conclusion of my study which has been focused on composite materials with respect on their structure, properties, including a key characteristics, classification and way of their possible application. The combination of their characteristics which are achieving excellent chemical and physical properties such as toughness, chemical resistance and tensile strength, provide composites irreplaceable role in applications where has to be applied a high strength, but also it is necessary to take into account fact that composites are the key materials bringing significant weight decrease in applications. In the next part of my thesis I focused on the study of modern trends related to the development of biopolymers with intention to find more information linked to the controlled biodegradation. I hope that it could be a promise for the future of humanity and Earth will not be just one big junkyard with slowly disintegrating products of synthetic polymers. Last chapter is devoted to compounds of synthetic polymers with natural fibers, including specific characteristics of their applications.

Keywords: Composite, matrix, fiber, biopolymer, natural fiber

PROHLÁŠENÍ A PODĚKOVÁNÍ:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma Kompozity připravované ze syntetických polymerů s přírodními vlákny vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených na seznamu, který tvoří přílohu této práce.

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

Velmi děkuji za trpělivé a inspirativní vedení, panu Ing. Ondřeji Krejčímu, které mě provázelo při zpracování této práce.

Datum 18/5/2015

Zbyněk Šiler

OBSAH

ÚVOD	8
1. KOMPOZITY	10
1.1 DEFINICE KOMPOZITŮ	10
1.2 DRUHY KOMPOZITŮ.....	11
1.3 CHARAKTERISTIKA VLÁKNITÝCH KOMPOZITŮ.....	12
1.3.1 Vlastnosti vláknitých kompozitů.....	13
1.3.2 Druhy vláken v kompozitech	14
1.4 MATRICE	15
1.4.1 Termoplasty.....	16
1.4.2 Reaktoplasty	17
1.4.3 Faktory ovlivňující fyzikálně-chemické vlastnosti polymerů	18
2. PŘÍRODNÍ BIOPOLYMERY	19
2.1 KYSELINA POLYMLÉČNÁ A ŠKROB.....	19
2.2 KOLAGEN	25
2.3 KERATIN	26
3. SYNTETICKÉ POLYMERY S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY	29
3.1 KOMPOZITY NA BÁZI POLYPROPYLENU A KRÁTKÝCH VLÁKEN VLNY.....	29
3.2 KOMPOZITY POLYETYLENU S KERATINOVÝMI VLÁKNY A RŮZNOU ÚROVNÍ KRYSTALINITY	30
3.3 KOMPOZITY S VÝZTUŽÍ KRÁTKÝCH VLÁKEN VLNY A JEJICH VLIV NA ODOLNOST PROTI HOŘENÍ	31
3.4 CELULÓZOVÁ VLÁKNA VYZTUŽENÁ POLYETYLENEM S VYSOKOU HUSTOTOU	31
3.5 POLYETYLEN VYZTUŽENÝ KERATINOVÝMI VLÁKNY Z KUŘECÍHO PEŘÍ.....	32
ZÁVĚR	33
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	34
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	36
SEZNAM OBRÁZKŮ	37
SEZNAM TABULEK	38

ÚVOD

„Dobry badatel je clovek, který vchází do knihovny a nemá nejmenší ponětí o tématu své práce, a pak z ní vychází a je mu do značné míry jasno.“ (Umberto Eco). Úvodním citátem bych chtěl charakterizovat i své snažení napsat tuto práci, která by stála nejen za přečtení. (1)

Úvod této bakalářské práce, je věnován seznámení s tématy, kterými jsem se zabýval. Na počátku jsem se pokusil o sestavení přehledu velmi zajímavé a rozmanité skupiny kompozitních materiálů. Dělení dané skupiny jsem koncipoval dle druhu matrice a vláken, včetně krátké charakteristiky výrobních procesů a příkladů užití v praxi.

Ve druhé části jsem se zaměřil na studium posledních trendů přírodních biopolymérů, které mě při postupném studiu zcela vtáhly do neuvěřitelného světa, co vše dokáží materiály, které se kolem nás běžně vyskytují. Zde bych chtěl zmínit makromolekulární vláknitou bílkovinu kolagen, který je dnes nejvíce skloňovaným názvem z hlediska prováděných experimentů a analýz, jak nejlépe využít jeho strukturu v aplikacích, které najdou své uplatnění na trhu. Vezmu-li v úvahu, že tato klíčová bílkovina ovlivňuje vzhled naší pokožky, kvalitu vlasů, nehtů i zubů a vděčíme jí za možnost každodenního pohybu.

Dalšími zástupci, do jejichž struktur a nevšedních vlastností, jsem měl možnost blíže nahlédnout, v průběhu hledání vhodných podkladů a následného studia, chci zmínit fascinující svět řízené degradability u kyseliny mléčné a škrobu, které se staly charakteristické, pro moderní trend dnešní společnosti, jak z hlediska ekologického, tak substitučního, a to pro aplikace, kde se dnes využívají klasické syntetické formy, které nás obklopují na každém kroku. Vzhledem k šetrným dopadům na životní prostředí očekávám podstatné zvýšení frekvence aktivit v hledání nových alternativ, jež budou založeny na biopolymerním výzkumu.

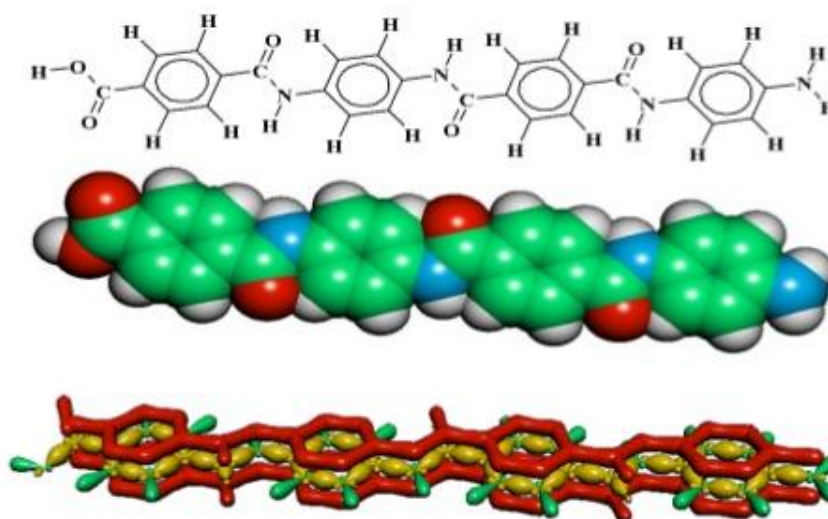
Většina látek na bázi minerálního oleje, jsou biologicky nerozložitelné anebo obvykle trvá několik desetiletí, dokonce i staletí, než dojde k rozložení těchto polymerních materiálů. Hodně energie a úsilí vynaložených na likvidaci skládek polymerních odpadů by bylo možné ušetřit za použití biologicky odbouratelných polymerních produktů. Kromě tlaku na minimalizaci vlivů k životnímu prostředí, musíme vzít v úvahu fakt, že dochází ke zmenšování zásob ropných zdrojů, což je taktéž jedním z hnacích elementů, kdy se lidstvo zaměřuje na výzkum alternativních prostředků pro syntetické polymerní materiály. V poslední kapitole své práce jsem se pokusil charakterizovat několik zástupců syntetic-

kých polymerů, které v kombinaci s přírodními vlákny dodávají výsledným kompozitům specifické vlastnosti, jako je například nehořlavost či mechanické zatížení vybraných aplikací.

1. KOMPOZITY

1.1 Definice kompozitů

Kompozity nazýváme materiály, ve kterých dochází ke kombinaci dvou nebo více komponent, které vykazují odlišné fyzikální a chemické vlastnosti (např. kov – polymer, polymer – keramika) a v kombinaci těchto složek vykazují mnohem lepší vlastnosti než jednotlivé složky. Obvykle jedna ze součástí dodává výrobku pevnost a druhá slouží jako pojivo. Jako typické zástupce je nutno zmínit pryskyřici v kombinaci se skleněnými vlákny nebo vlákny kevlarovými, jejichž pevnost a houževnatost je dána periodicky se opakující složkou benzenu a CONH (peptidové vazby), viz obrázek 1-1.(2,5)



Obrázek 1-1 Struktura kevlaru

Kompozity jsou charakteristické vysokým modulem pružnosti, kdy se jedná o poměr modulu pružnosti vůči hustotě, obsahu vláken a případně jejich tvarů a velikostí. Největší předností kompozitních materiálů jsou charakterizovány jejich nízkou hmotností a odolností vůči chemickým látkám i povětrnostním vlivům, kdy například v porovnání s klasickými ocelovými součástmi mají i při větším objemu stále podstatně nižší hmotnost, což usnadňuje jejich přepravu a rychlou a snadnou montáž a demontáž. Kompozitní materiály jsou tvarově stálé, kdy mez elasticity odpovídá mezi pevnosti. Dalším parametrem, který umožňuje kompozitům velké uplatnění, je vysoká mez únavy, což v kombinaci s výše zmíněnými vlastnostmi dává velmi stabilní a spolehlivé výrobky. Neopomenutelným parametrem je výborná ohnivzdornost v porovnání s lehkými slitinami, nicméně je nutné u

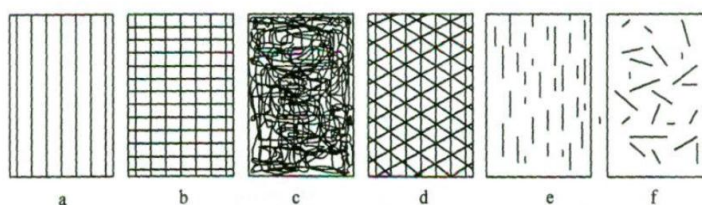
aplikací zvážit možnou toxicitu výparů. Existují ovšem i nevýhody, kdy u kompozitů s epoxidovou matricí můžeme zaznamenat citlivost na ředidla. Jiné běžné chemikálie užívané ve strojích jako vazelína, oleje, rozpouštědla, barvy či ropa kompozity nepoškozují. Kromě vynikajících mechanických a pevnostních charakteristik mají kompozitní materiály absolutní odolnost proti korozi i v agresivním prostředí, včetně UV záření a výborné tepelně izolační vlastnosti. Kompozitní materiály jsou stálobarevné a laminátové konstrukce jsou prověřeny dlouhodobým provozem. Variabilita tvarů a barev bez omezení umožňuje dokonalé přizpůsobení specifiku dané stavební struktury. Kompozity stárnou v závislosti na vlhkosti a teplotě. Negativní vlastností se jeví nasákavost kompozitů. (2, 4)

1.2 Druhy kompozitů

Nejobsáhlejší a nejdůležitější skupinu tvoří kompozity prvního druhu, o kterých pojednává celá tato úvodní kapitola. Základní členění spočívá v dělení kompozitů podle tvaru výztuže. Vláknové kompozity, které jsou dále členěny na skupiny obsahující kontinuální vlákna a skupiny s krátkými vlákny. U dlouhých vláken se plně využije jejich pevnosti, ale u krátkých není jejich pevnost plně využita. Nejvýznamnějšími zástupci jsou vlákna skleněná, uhlíková a aramidová. Další skupinou jsou kompozity částicové, jednorozměrné jehličky či tyčinky (anizometrické), které mají ohybovou tuhost a dále kompozity vrstevnaté, kde jsou obsaženy destičky či izometrické globule. Velmi významnou klasifikační skupinu představuje dělení dle typů matrice, kde určující je podíl jednotlivých složek tvořící matrici, kdy příklady jednotlivých typů jsou matrice plastové, kovové, keramické a tzv. speciálního typu, jehož zástupcem lze zmínit matrici skleněnou. Do skupiny kompozitů třetího druhu patří pěnové hmoty, pěnoplasty, jež jsou tvořeny pěnovým polystyrenem, kovové pěny, kde je využita hliníková pěna anebo pěnová keramika. Speciální podobné systémy tvoří vláknové desky, grafitová plst', skleněné rohože či keramické tepelné izolace. Kompozity druhého druhu, kdy se jedná o některé materiály samomazných ložisek, jsou poměrně málo běžné. Za přírodní kompozit můžeme považovat dřevo jako systém trubic s mizou. (2,4,3,5)

1.3 Charakteristika vláknitých kompozitů

Vlákná jsou charakteristická svou pevností v porovnání s kompaktními materiály ve stejné podobě. Pevnost vláken je závislá na jejich průměru, kdy pevnost roste se zmenšujícím se průřezem z důvodu faktu, že přirozené defekty struktury jsou u vláken malých průměrů také malé a navíc příznivě orientované svým delším rozměrem ve směru osy vlákna. Pevnost vlákna závisí také na jeho délce. Části vzniklé porušením vlákna při tahovém namáhání mají větší pevnost než vlákno původní, protože k prvnímu lomu došlo z největšího defektu vlákna. Vyráběná vlákna mají většinou tvar kruhový o průměru od 5 do 20 μm . K používání menších průměrů nedochází, jelikož by byl velmi negativně ovlivněn další nezbytný parametr dobrého kompozitu, kdy by velmi obtížně docházelo k prosycení matričnými složkami kompozitů, kdy dosahují lepších vlastností, než by odpovídalo průměru odvozenému z vlastností jednotlivých složek. Jde o tzv. synergický efekt¹. Kompozity s kontinuálními vlákny mohou mít výztuž orientovanou jednosměrně, dvouose, víceose nebo nahodile uspořádanou. Také krátká vlákna mohou být orientována přednostně nebo nahodile. Příklady uspořádání vláknové výztuže viz obrázek 1-2, kde a) znázorňuje jednosměrné uspořádání, b) tkaninu, c) rohož, d) víceosou výztuž z kontinuálních vláken, e) krátká vlákna jednosměrně orientovaná a f) krátká vlákna s nahodilou orientací. (5)



Obrázek 1-2 Příklady uspořádání vláknové výztuže

Dalším typickým příkladem vláknových kompozitů jsou lamináty, jež se většinou navrhují symetrické kolem střední roviny nebo střední vrstvy. Při namáhání tahovými silami působícími v rovině laminátu nedochází u symetrického laminátu k přídavným ohybovým nebo torzním deformacím a je zaručena tvarová stabilita laminátu při změnách okolní teploty. Jako typického zástupce aplikace skleněných vláken je možné zmínit sklo-

¹ Jako synergismus se označuje spolupůsobení několika složek, které vede k zesílení účinku.

laminát, kdy se jedná o kompozitní materiál tvořený skleněnými vlákny (tkaninou) a vytvrzenou umělou pryskyřicí (polymerem). Vyznačuje se velkou pevností, odolností vůči chemikáliím i počasí, nízkou hmotností i cenou a dobrými hygienickými vlastnostmi. Jako pryskyřice se nejčastěji užívají epoxidy nebo polyestery. Sklolaminátové výrobky i polotovary se vyrábějí natíráním nebo stříkáním pryskyřice do formy. Skelná vlákna se mohou na vrstvu pryskyřice přikládat ručně, obvykle jako tkanina, anebo mohou být krátká vlákna přimíšena přímo do pryskyřice. Aby se sklolaminát na formu nepřichytil, natírá se forma nějakým separačním voskem, případně se nejprve obalí tenkou fólií. Vytvrzení probíhá buď samovolně, anebo při zvýšené teplotě. K zabránění tvorbě bublin se někdy používá vakuové tváření. (5)

1.3.1 Vlastnosti vláknitých kompozitů

Významnou vlastností vláknových kompozitů je skutečnost, že negativní mechanické vlastnosti složek se u výsledného materiálu neprojevují. Kompozit obsahující křehká vlákna uložená v křehké matrici má dobrou odolnost proti křehkému lomu. Oproti homogennímu materiálu mohou být poruchy vláken i matrice četnější, a přesto nevedou ke katastrofickému lomu. Příčinou je odlišný mechanismus šíření poruch. Při šíření trhlin v matrici ve směru kolmém k osám vláken dochází k otupování vrcholků trhlin. Trhlina se po interakci s vláknem šíří po mezifázovém rozhraní. Nejvyužívanější výztuží vláknových kompozitů jsou skleněná vlákna, kdy jejich nejzásadnější vlastností oproti velmi podobné struktuře tabulového skla je jejich tuhost a pevnost, která je způsobena malou pravděpodobností výskytu defektu ve vláknech. Charakteristickým pro skleněná vlákna je velmi malá velikost, kdy se jedná o výroby v řádech mikrometrů. Skleněná vlákna mají cenné vlastnosti v důsledku jejich geometrického tvaru a jedinečných vlastností skla samotného, kdy při pokojové teplotě je vhodným nosným prvkem či partnerem do reakce pro mnoho aplikací, včetně využití skelných vláken v kombinaci s matricí pryskyřicového typu za vzniku kompozitů, jež mají vynikající kombinaci fyzických, elektrických a chemických vlastností. Skleněná vlákna vyrobená z těchto komponent se běžně vyskytují ve vyztužených plastech (FRP), dále jsou používány v elektrických aplikacích, automobilech, nákladních autech, lodích, potrubích a skladovacích nádržích. Průměry vláken jsou konstantní, a obvykle se navíjí na otáčecí buben. Taková vlákna jsou dále zpracovávána na provazce, rohože, nebo netkané textilie, pro použití v kompozitních materiálech. Dále mohou být

vyráběna vlákna izolační, kde se jedná o nesouvislá vlákna s nahodilou délkou a rozsahem průměrů, jež jsou produkována útlumem toků skloviny ve vysoké rychlosti plynu, kdy dochází k interakci plynu s proudem. Izolační vlákna mají na trhu široké využití pro různé formy tepelné a zvukové izolace. (6,7,8)

1.3.2 Druhy vláken v kompozitech

Dalšími zástupci, které bych chtěl po kapitole skleněných vláken zmínit, jsou kompozity se složkou vláken uhlíkových a vláken aramidových, ze kterých se vyrábějí extrémně pevné a lehké díly pro konstrukce letadel a raket, kdy využití najdou i v automobilovém průmyslu a v ozbrojených složkách (neprůstřelné vesty, materiál pod obchodním označením KEVLAR). Uhlíková vlákna vykazují krystalickou strukturu. Jejich vlastnosti závisí na paralelnosti aromatických rovin s osou vlákna, na velikosti a dokonalosti krystalů a na obsahu vnitřních defektů (dutin, vměstků, trhlin). Uhlíková vlákna mají největší rozsah vlastností. Přednostní orientace aromatických rovin v uhlíkovém vlákně ve směru podélné osy způsobuje, že vlákna jsou vysoce anizotropní. Koeficient teplotní roztažnosti ve směru osy vlákna je záporný, kolmo k ose vlákna kladný. Hodnoty tepelné a elektrické vodivosti jsou také směrově závislé. Vlastnosti kompozitu je možno vhodnou orientací vláken měnit v širokém rozmezí. Uhlíková vlákna jsou křehčí než vlákna skleněná. Ohebnost potřebnou pro textilní zpracování je zaručena jejich menšími průměry (obvykle 6 až 8 μm). Pro zvýšení odolnosti vláken proti vzájemnému poškozování při dalším zpracování a pro lepší soudržnost s polymerními matricemi se uhlíková vlákna také povrchově upravují. Nejčastěji často se používá elektrochemická úprava povrchu. Proti vzájemnému poškození při sdružení do pramene se uhlíková vlákna opatřují povlakem ze speciálních epoxidových pryskyřic. (6,7,8)

Vysoká tuhost a pevnost aramidového vlákna je dosažena téměř dokonalou orientací tuhých lineárních makromolekul v podélném směru. Ve směru kolmo na osu vlákna působí mezi makromolekulami jen slabší mezimolekulární síly, tzv. vodíkové můstky, a pevnost a tuhost v tomto směru je srovnatelná s vlastnostmi obyčejného polymeru. Při tlakovém namáhání ve směru kolmo na osu se vlákno snadno plasticky deformuje. (9)

Tabulka 1-1 Porovnání mechanických vlastností vláken a kompaktních materiálů

Materiál	Modul pružnosti [GPa]	Pevnost v tahu [MPa]
skleněné vlákno typu E	73	2500
sklovina E	73	100
uhlíkové vlákno	230 až 950	2000 až 6000
polykrystalický grafit	10	20
keramické vlákno SiC	300	3 000
SiC monolitický	410	500
UHMW polyethylenové vlákno	90 až 170	3 000
lineární polyethylen	0,4	26

Vyrábí se i tříložkové kompozity, které tvoří nosná složka matrice, obsahující složky vláken, tkaniny nebo termoplastické fólie. Další částí je pojivo, jež může být ve formě reaktoplastické pryskyřice, anebo termoplastického kaučuku. Plnivo bývá tvořeno anorganickými látkami, jako jsou například slída, křemen, sklo, nebo může být plnivo na bázi organické, například dřevěná moučka. (2,5)

1.4 Matrice

Dělení kompozitů, dle materiálu matrice, které klasifikujeme na: polymerní, kovová, uhlíková, skleněná, sklokeramická či keramická. Úkolem matric je vytvářet spoj vyztužujících fází a vytvořit obranný val těmto vazbám, kdy funkce pojiva by měla i nadále přetrvávat, jakmile dojde k prvním poruchám výztuže vláken, kdy mezní poměrné prodloužení matrice při tahovém namáhání by mělo zůstat větší než mezní prodloužení vláken. Tento specifický požadavek je charakteristický pouze pro matrice polymerní a kovové. Ostatní matrice, jako například keramické, skelné, sklokeramické či uhlíkové, mají mezní prodloužení při lomu menší než vlákna. Nejsnadnější příprava kompozitů spočívá v možnosti převést matrici do kapalného stavu. K základním charakteristikám kapalného stavu, kdy rozhodujícím parametrem úspěšné implementace matrice, patří povrchová energie a viskozita.

Vznikající makromolekuly u polymerních matric, jsou složené z velkého počtu atomů, které jsou vázány chemickými vazbami do dlouhých řetězců a jsou charakteristické svou velkou relativní molekulovou hmotností a polymeračním stupněm, který udává počet stavebních jednotek a zároveň charakterizuje velikost makromolekuly. Sloučeniny s $n < 10$

jsou tzv. oligomery, sloučeniny s $n > 10$ klasifikujeme jako polymery. Dělení syntetických polymerů, je klasifikováno podle jejich vzniku, dále dle formy polymerace, kdy metoda vzniku může být uskutečněna polykondenzací anebo polyadací. Rozdělením podle tvaru molekuly klasifikujeme následující formy řetězců: lineární, rozvětvené, zesíťované, prostorově zesíťované, dále můžeme polymery klasifikovat podle chování při zvýšené teplotě na 2 hlavní skupiny termoplasty a raktoplasty. (3,7,10)

1.4.1 Termoplasty

Jedná se o polymery, jež se zahříváním opakovaně stávají plastickými a obvykle jsou rozpustné v některém organickém rozpouštědle. Termoplasty mají lineární makromolekuly lišící se stupněm rozpustnosti v organických rozpouštědlech. Řetězce termoplastů jsou značně rozvětvené s omezenou rozpustností a zesíťováním. Typickými zástupci skupiny termoplastů jsou PS, PP, PET, PTFE a jiné, kdy nejtypičtějším rysem původně pevných látek s velkým obsahem makromolekul je, že při vystavení působení vyšších teplot, se dostávají až na úroveň hranice tečení, avšak po následném ochlazení dochází k jejich opětovnému tuhnutí. (3,6)

Nejrozšířenějším termoplastem je polyethylen, který, pokud obsahuje lineární uspořádání těsné a pravidelné, vytváří krystalickou strukturu. Při výrobě polymerací za nízkého tlaku (vznikne polymer s lineárním řetězcem) nebo za vysokého tlaku (vznikne polymer s rozvětveným řetězcem). Při výrobě lze využít vstřikování a vytlačování. PE je odolný vůči kyselinám i zásadám, použitelný do teploty kolem 80 °C. Vyrábí se z něj smrštitelné folie, roury, ozubená kola, ložiska, nejrůznější hračky, sáčky (např. mikrotenové) a elektrotechnická izolace. Rozlišují se dva základní druhy polyethylenu: PE-LD (s nízkou hustotou) a PE-HD (s vysokou hustotou). PE-HD má vysoký stupeň krystality, což způsobuje jeho vysokou chemickou odolnost vůči rozpouštědlům. Podmínkou vysokého stupně krystality je linearita a stereoregularita řetězců, čehož se dosahuje při polyinzeraci. V poslední době se PE-HD používá při výrobě kompozitního materiálu na bázi dřeva, který se používá jako náhrada dřeva v mnoha oborech. (11)

1.4.2 Reaktoplasty

Reaktoplasty jsou přechodně tvárné polymery, zahříváním se chemicky mění jejich struktura, čímž dochází ke ztrátě plastičnosti a omezení rozpouštění v rozpouštědlech. Tuto skupinu můžeme považovat za prakticky nerozpustnou, účinkem rozpouštědel dochází nejvýše k jejich bobtnání. Významní zástupci reaktoplastů jsou epoxidy, nenasycené polyestery či fenoly formaldehydových pryskyřic, jež se v reakcích vyskytují ve formě hustších kapalin, tedy souboru velmi malých a těsně vázaných molekul, u nichž v kombinaci s vhodným katalyzátorem dochází k vytvrzení (daná chemická reakce probíhá za pokojové teploty nebo za zvýšených teplot). Vzniklá struktura je charakteristická podobou hustého zesíťování, které se liší hustotou. Reaktoplasty zůstávají pevnou látkou i po zahřátí, což je velmi prakticky využitelné v různých průmyslových aplikacích. Pokud dochází k růstu délky řetězce, mění se i fyzikálně chemické vlastnosti polymerů, kdy se polymer stává pevnějším a více odolává rozpouštědlům. (3,6)

Nejvšestrannějším reaktoplastem jsou epoxidové pryskyřice, které nachází své uplatnění především v konstrukčním použití. V závislosti na chemické struktuře pryskyřice a užitém tvrdidle či případných modifikujících složkách tak mají velmi široký rozsah vlastností, ze kterých stojí za zmínku výborná houževnatost, v porovnání s dalšími reaktoplasty, dále odolnost proti únavě a tečení. Nezbytnou vlastností, jež umožňuje rozsáhlé užití, je výborná adheze k vláknům. Jsou relativně teplotně odolné a vykazují výtečnou chemickou odolnost, včetně dobrých elektrických vlastností a malého smrštění při vytvrzování. V důsledku polárnosti, jež plyne z přítomnosti hydroxylových skupin, jsou navlhavé, takže za přítomnosti vody je nutné počítat se značným zhoršením teplotní odolnosti u pryskyřic s vysokou teplotou skelného přechodu v důsledku plastifikačního účinku vody. Podle molekulové hmotnosti se jedná o kapaliny až tuhé nelepivé látky. Přidáním dalších složek ve formě například reaktivních ředidel, případně modifikačních složek pro zvýšení houževnatosti, lze tedy užité i technologické vlastnosti výsledné směsi měnit v širokém rozmezí. Vytvrzovací reakce je charakteristická svým stupňovitým průběhem. Při vytvrzování epoxidové pryskyřice nedochází k uvolňování vedlejších produktů, jako je tomu u fenolických pryskyřic, což v praxi znamená, že nepotřebujeme vysoký tlak k tomu, abychom dosáhli kompozitu bez dutin či bublin. V případech, kdy je potřeba vytvrzovací proces zkrátit, je možné použít urychlovače (například benzyldimethylamin). Epoxidy jsou proto použitelné pro všechny technologie, ale jsou dražší než uretanové pryskyřice. S rostoucí funkčností epoxidu roste hustota sítě ve vytvrzeném stavu, což spolu s existencí aro-

matických skupin v řetězci, zvyšuje teplotu skelného přechodu, a tedy zvyšuje teplotní odolnost (T_g je cca 240 °C). Jako reaktivní rozpouštědla příliš viskózních epoxidů se uplatňují jednofunkční epoxidy, které zvyšují lepivost směsi, ale i křehkost pryskyřice. (12)

1.4.3 Faktory ovlivňující fyzikálně-chemické vlastnosti polymerů

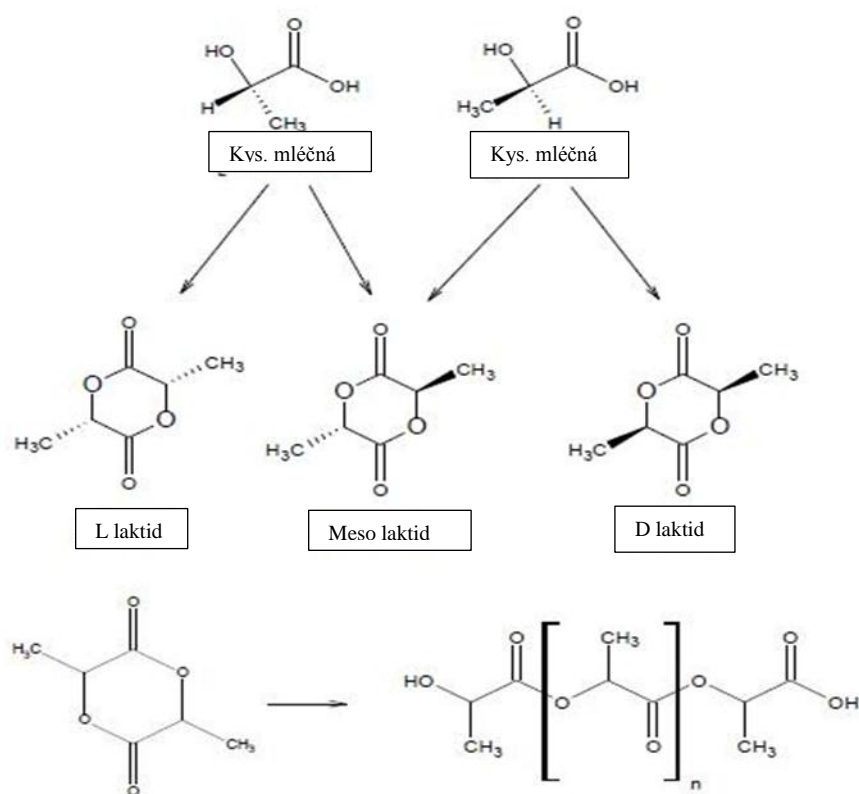
Pokud má být polymer stabilní, musí mít co nejpevnější chemické vazby mezi atomy, které tvoří základní řetězec makromolekuly. Vazby mezi atomy uhlíku v řetězcích jsou velmi pevné. Stabilní strukturu můžeme najít u silikonů, kde se v základním řetězci střídají křemíkové a kyslíkové atomy. Rovnoběžné řetězce se mohou k sobě poutat vodíkovými vazbami, kdy dochází ke zvýšení soudržnosti polymeru, pevnosti, schopnosti vytváření vláken, teploty tání a v neposlední řadě k odolnosti vůči rozpouštědlům. Vodíkové vazby mezi řetězci mají například polyamidy. Dalším faktorem je velikost vázaných atomů v základním či postranním řetězci, kdy například polytetrafluorethylen má prostor kolem uhlíkových atomů více vyplněn než polyethylen, čímž řetězec ztrácí ohebnost. Syntetické či přírodní kaučuky řadíme mezi elastomery, kdy pro zvýšení elasticity používáme metodu vulkanizace, která spočívá v zahřátí za přítomnosti síry nebo peroxidu či jiných aditiv, dojde k vytvoření vazby mezi jednotlivými lineárními makromolekulami kaučuku, čímž dosáhneme zvýšení elasticity. Vulkanizované makromolekuly kaučuku mají tedy částečně zesíťované molekuly (při vulkanizaci zaniknou některé dvojné vazby v makromolekule kaučuku). Vulkanizované a aditivou upravené kaučuky se nazývají pryže. (13)

2. PŘÍRODNÍ BIOPOLYMERY

Revoluční oblast vývoje, která se zabývá zkoumáním a popisem tzv. bio-produktů, nám svými výsledky ukazuje, že lidstvo nemusí být 100%ně závislé pouze na produktech z fosilních paliv, ale že zde existují přírodní alternativy, které jsou schopné tyto produkty nahradit.

2.1 Kyselina polymléčná a škrob

Kyselina polymléčná (PLA) je zahrnuta do skupiny tzv. biodegradabilních polyesterů. Tyto polyestery jsou specifické tím, že jsou v životním prostředí postupně štěpeny účinky povětrnostních vlivů či působením mikrobiálních procesů na oligomery či až na samotný monomer. Další velkou výhodou PLA je, že jej lze jako jeden z mála polymerů řízeně odbourávat i chemicky zpět na monomer, jenž lze plnohodnotně využít k výrobě plnohodnotného polymeru PLA. Výroba kyseliny polymléčné je na bázi lineárního polyesteru, který vznikne polymerací za otevření laktidového kruhu, viz obrázek 2-1. Vstupní kyselinu je možné získat procesem kvašení glukózy, kdy glukózu zajistíme extrakcí štěpením škrobu, a to nejčastěji z kukuřice, cukrové řepy a cukrové třtiny. (14,17)



Obrázek 2-1 Štěpení laktidového kruhu

Jak bylo výše zmíněno, základním procesem výroby kyseliny polymléčné, je kvašení škrobu, proto je vhodné se o škrobu zmínit trochu detailněji.

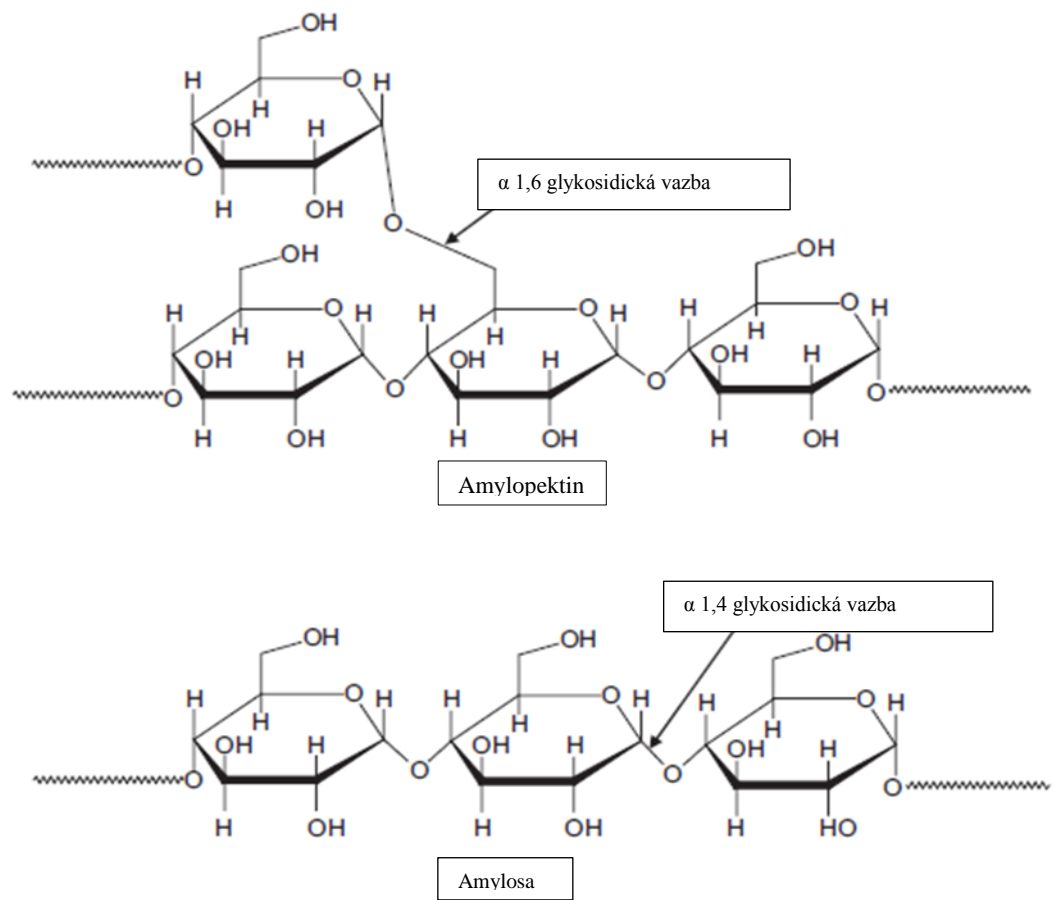
Škrob je jedním z velmi disponibilních biopolymerů, který je svou nízkou cenou a dostupností jedním z ideálních přírodních zdrojů vhodných/používaných pro syntézu klíčových biopolymerů, jež pochází z přírody a je v ní snadno opět rozložitelný. Škrob je jedním z nejlépe biologicky odbouratelných materiálů, jedná se o biopolymer s velkým potenciálem, který je kombinován s vysokou dostupností a nízkou cenou pro použití ve výrobě potravin, stejně tak jako v nepotravinářském průmyslu. Při použití změkčovadel, jako je například voda anebo polyalkohol, škrob vykazuje vlastnosti termoplastu (TPS) nebo měkčeného škrobu (PS), které si během posledních dvou desetiletí získaly značnou pozornost trhu a nabízejí zajímavou alternativu pro syntetické polymery, kde není potřeba dlouhodobá životnost a naopak, kdy je rychlá degradace výhodou. Škrob je polysacharid složený z dvou různých složek: amylozy a amylopektinu, tvořených několika tisíci až desetitisíci molekul glukózy. Škrob kromě glukózy obsahuje v malém množství lipidy, proteiny a zhruba 25 až 35 % vody. Škrob není alkoholicky zkvasitelný, teprve enzymaticky (v trá-

vicí soustavě živočichů včetně člověka) se odbourává na zkvasitelné sacharidy. Zahříváním škrobu se tvoří škrobový maz, jeho hydrolýzou vzniká škrobový sirup, škrobový cukr a glukóza. Pražením škrobu se tvoří dextrin. Důkaz škrobu v neznámé látce se provádí roztokem jódu, jehož přítomnost prozrazuje modrofialové zbarvení.

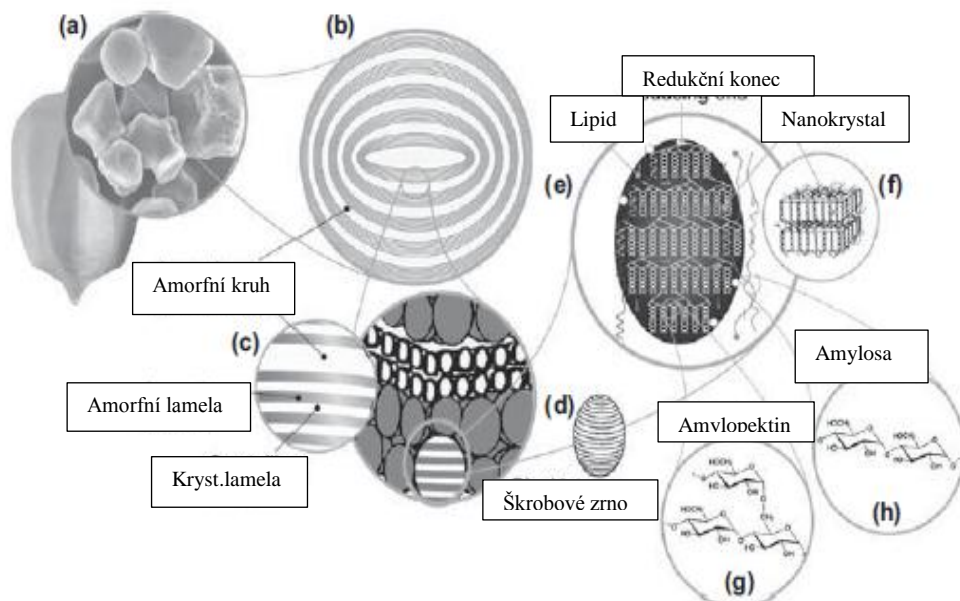
Zdroje a využití škrobu

Nejdostupnějším zdrojem škrobu jsou obiloviny, jako je rýže anebo pšenice a zároveň v nich nalezneme největší obsah škrobů. Vedle obilovin jsou velmi bohaté na obsah škrobu brambory a to jak v klasické podobě, tak i sladkých bramborách, manioku a marantě. Výše zmíněné plodiny jsou pěstovány na celém světě v teplých a vlhkých regionech. Například brambory obsahují 70 až 80% vody, 16 až 24% škrobu a stopy množství lipidů a proteinů. Nicméně charakteristické vlastnosti v podobě, složení, struktury, želatinizace, stravitelnosti škrobu, jsou velmi závislé na zdroji.

V případě škrobu se jedná o polysacharid s funkcí zásobní látky. Ukládá se procesem asimilace v zásobních orgánech rostlin (semenech kukuřice, pšenice, rýže a dalších nebo v hlízách brambor) ve formě škrobových zrn. Zvláště bohaté na škrob jsou brambory, banány, obilniny a tapioka. Podle surovin, ze kterých je vyroben, rozeznáváme škrob bramborový, kukuřičný, pšeničný, rýžový a jiné. Získávání škrobu je mechanické, kdy surovina je rozdrcena a škrob je z ní získán vypíráním. Použití je běžné například v potravinářství, v kvasném průmyslu, ve farmacii, k výrobě lepidel, nátěrů a apretur a pro výrobu škrobových derivátů. Struktura obsahuje směs dvou molekul, amyulózy a amylopektinu, kdy poměr amyulózy a amylopektinu závisí na zdroji škrobu. Typickým příkladem je kukuřice, kde se amylopektin nachází ve větším množství (obvykle 70 až 80%) než amyulóza (obvykle 20 až 30%). Amyulóza a amylopektin jsou nekompatibilní molekuly; amyulóza má nižší molekulovou hmotnost s relativně delším řetězcem, zatímco amylopektin je velká, ale kompaktní molekula. Obě složky obsahují spirálové struktury, které jsou relativně tuhé a mohou vytvářet hydrofobní povrchy.



Obrázek 2-2 Konformace molekul amylosy a amylopektinu.



Obrázek 2-3 Nanokompozitní uspořádání škrobu

Na výše uvedeném obrázku 2-3 je viditelná tzv. Víceúrovňová struktura škrobu:

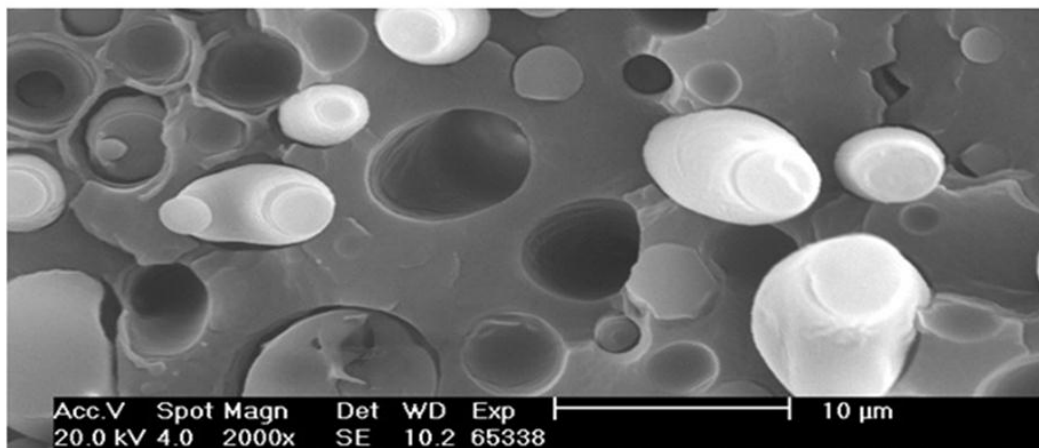
- (a) škrobové granule, (b) amorfni a krystalická kruhovou strukturu, (c) zvětšená lamela,
- (d) škrobové vajíčko (e) krystalická lamela tvořená amylopektiny,
- (f) nanokrystaly, (g) a (h) struktury amylopektinu a amylózy,

Škrob může být použit jako matrice a to buď jednotlivě, nebo v kombinaci s jinými polymery, a se začleněním různých typů nanoplňiv jako např. nanojílů či nanočástic celulózy. Další možností je škrobové granule transformovat do nanočástic a používat je jako plnivo v různých polymerech. (14,15).

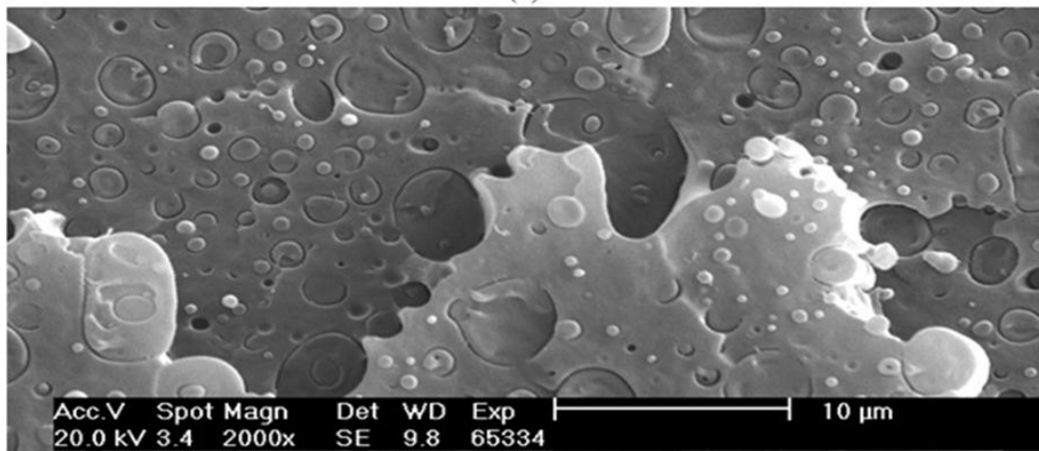
Po úspěšné výrobě kyseliny polyléčné, se mohou dále zabývat popisem jejích charakteristik. Má nízkou molekulovou hmotnost, což má za následek velmi složité odstranění vody z řetězce. PLA je dobře známá pro svou biokompatibilitu a biodegradabilitu, dále se klasifikuje jako termoplastický polymer a může být zpracována pomocí dostupných technologií sloužících ke zpracování polymerů. Formy zpracování mohou mít tvar vláken, listů, fólií a mohou být využitelné veškeré tvářecí operace, které jsou běžné při použití, jako je vstřík, výtlač a jiné. Existují také příklady přímé kondenzace, kdy první pokusy dané výroby byly zaznamenány v Japonsku, což vyústilo v produkt s vysokou molekulovou hmotností PLA polymeru. Přímá kondenzace zahrnuje odstranění vody z kondenzace, pocházející z používaných rozpouštědel za požadovaných podmínek vakua a vysoké teploty. Řízením čistoty dimeru je možno vyrábět široké spektrum molekulových hmotností. Kopolymerací kyseliny polyléčné, se vyrábí polymery s širokým rozsahem vlastností, jež jsou charakteristické svou tuhostí a ohebností. Největší nevýhodou PLA, je vyšší cena než u běžných plastů a její použití pouze při nízké teplotních aplikacích cca do 60 °C. PLA se nejčastěji vyskytuje ve formě granulátu a disponuje zajímavými vlastnostmi, z nichž bych zdůraznil průhlednost, nízkou hodnotu tažnosti (6 %), vynikající mechanické pevnosti a v neposlední řadě velmi diskutovanou biodegradabilitu. Tato vlastnost dává vznik novým směsím a materiálům na bázi PLA, za účelem řízení délky života výrobků a následné degradace. Využití PLA je velmi rozmanité, například v obalových materiálech, v podobě lahví či kelímků, kdy ke zpracování je možné použít veškeré dostupné technologie: vstříkování, výtlačování, rozfukování i tváření. Nicméně důležité a aplikačně zajímavé jsou rovněž materiály připravované jako polymerní směsi PLA a jiných polymerů. Hnacím motorem těchto výzkumů je trend, směřující k modifikaci známých polymerů, jde především o polymerní směsi PLA s komerčně využívanými termoplasty. Tak jako u většiny polymere-

rů je mísitelnost PLA velmi limitována, což lze částečně eliminovat přidáním kompatibilizátoru ve vhodné koncentraci, čímž dosáhneme snížení mezifázového napětí mezi oběma polymery a zvyšuje se stupeň mísitelnosti obou složek. Pro přímé pozorování výsledné morfologie směsi je nejčastěji využívána metoda skenovací elektronová mikroskopie (SEM). Příklad výstupu elektronové mikroskopie uvádí snímek 2-4 níže, který zobrazuje morfologii vzorků směsi PLA a vybraného termoplastu. (14,15,16,17)

V první části obrázku 2-4 je zobrazena morfologie směsi bez přidaného kompatibilizátoru (a), ve druhé části je patrná morfologie polymerní směsi PLA a polyolefinu s využitím kompatibilizátoru (b). Je možné pozorovat, že přidáním kompatibilizátoru s výše popsaným účinkem došlo k výrazně lepšímu smísení obou polymerů, což se na snímku projevilo snížením velikosti částic a méně četným „vytrháváním“ částic PLA z matrice termoplastu. (17)



(a)

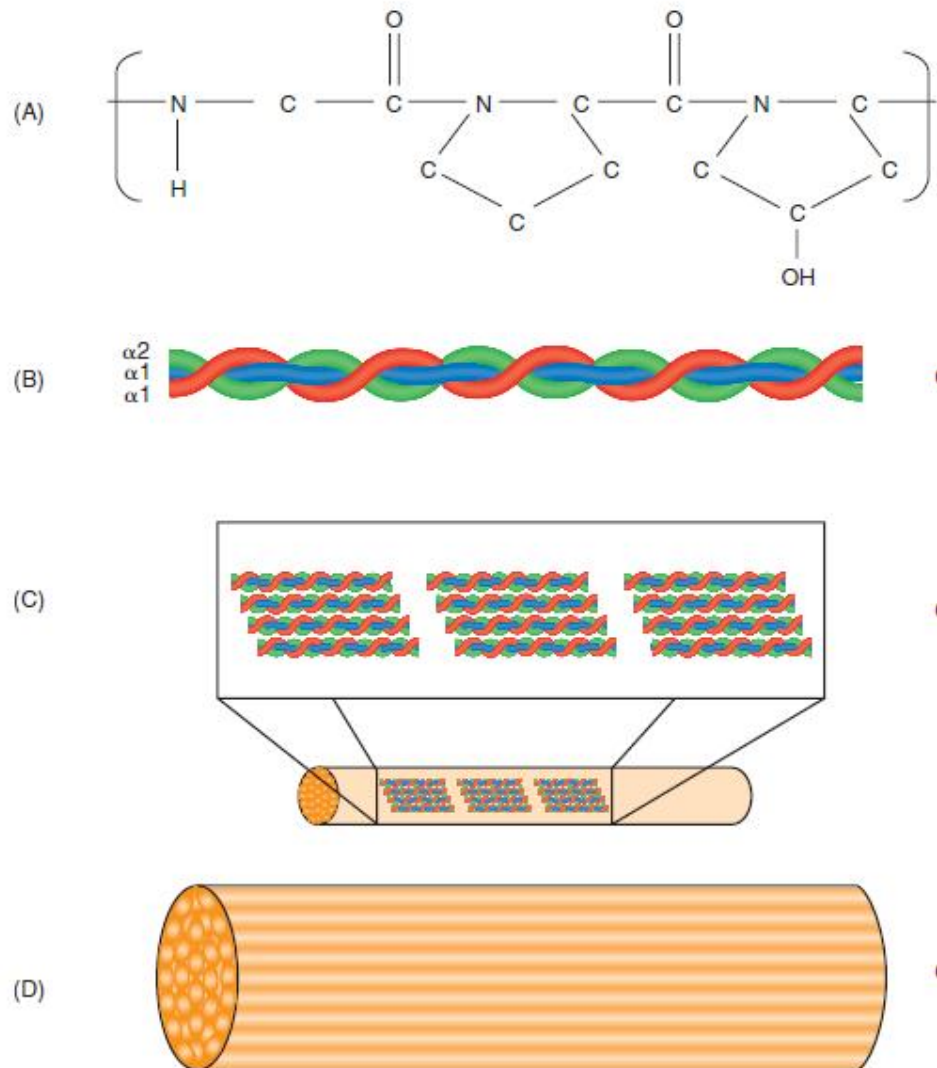


(b)

Obrázek 2-4 Vliv kompatibilizátoru na vytvoření směsi

2.2 Kolagen

Kolagen, tímto názvem a chemickým vzorcem obrázek 2-5 A) označujeme skupinu proteinů, které tvoří strukturu se třemi polypeptidovými řetězci. Kolageny mají komplexní hierarchické struktury a jsou přítomny v různých formách, jako jsou kolagenová vlákna, která dosahují šířek 50 až 70 nm a kolagenové svazky se šířkou cca 150 až 250 nm, které vykazují odlišné vlastnosti charakteristické pro každou tkáň, které poskytují elasticitu s pokožkou, zabezpečují měkkost chrupavky, podílí se na tuhosti kosti a šlach. Další výskyt nalezneme v průhlednosti rohovky či neprůhlednosti na bělmu. Existuje vztah mezi strukturálním rysem kolagenu v lidských tkáních (jako je například složení kolagenu, délka a průměr vláken, distribuce a orientace vláken) a další specifické mechanické vlastnosti. V kostech nalezneme příčnou orientaci vláken, která převažuje v oblastech s vyšším napětím v tlaku. Naopak podélně orientovaná vlákna se vyskytují v oblastech vyššího namáhání v tahu. Velká univerzálnost kolagenu vybízí k důkladnému prozkoumání různých kolagenových variací s cílem zdůraznit jedinečnost aplikací ve specifických tkáních na základě jejich struktury a mechanické funkce. Změny ve struktuře kolagenu nastávají v průběhu určitého poškození tkáně, například při působení vyšších teplot a následného ochlazení, dochází ke vzniku gelu. Další z příčin změny struktury může dojít při zranění. Molekula kolagenu je obecně definována jako protein, který obsahuje alespoň jednu trojnou šroubovicovou doménu viz obrázek 2-5 B), jež je schopna tvořit supramolekulární agregáty – viz obrázek 2-5 D). Kolageny jsou trimerní molekuly, které obsahují opakování sekvence glycinu, prolinu, hydroxyprolinu a dalších aminokyselin, viz obrázek 2-5 B) a vykazují velkou pevnost, elasticitu a jsou nerozpustné. K dnešnímu dni je známo více než 29 typů kolagenů, které byly identifikovány. Z nich pouze kolageny I, II, III, V a XI mají strukturu s vysokým uspořádáním. Jednotlivé kolagenové monomery se svou velikostí pohybují okolo 100 nm v průměru. Kolagen typu I je považován za "stavební jednotku" těla, tvořící přibližně 95% organické hmoty kosti a je hlavní složkou šlach, vazů, kůže a rohovky. Kolagen s jeho charakteristickou trojšroubovicovou strukturou zajišťuje pevnost v tahu, zatímco v kostech a zubech se kombinuje síla s houževnatostí a tuhostí. Kromě toho, kolagen typu I je zapojen do nepřeberného množství biologických funkcí, mezi které patří například údržba přírodního proteinu. (18,19,20)

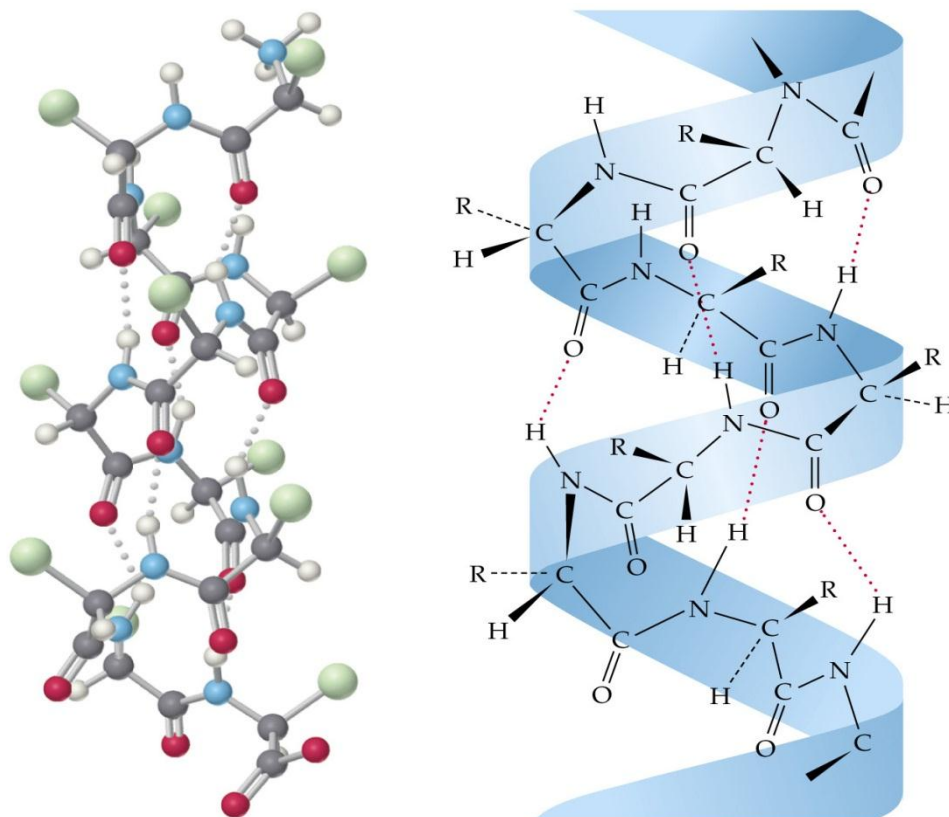


Obrázek 2-5 struktura vláken kolagenu

2.3 Keratin

Rozmanité aplikace keratinu, jak co do velikosti anebo tvaru, najdeme všude okolo nás. Například roh nosorožce, pestrobarevné peří papouška anebo pouze lidské vlasy až po mohérová vlákna, tak rozmanitý je výskyt keratinu. Keratinové materiály mají mnoho podob a vyskytují se ve formách primární, sekundární, a dokonce i terciární struktury bílkovin. Obecně platí, že jediný keratin protein vytváří polymerní řetězec a sestává z polypeptidového řetězce, který byl vytvořen polykondenzací L-aminokyselin, jež mají v postran-

ním řetězci 22 běžných aminokyselin. Nejfrekventovanější postranní skupiny v řetězcích jsou soli kyseliny asparagové a zbytky kyseliny glutamové.



Obrázek 2-6 struktura keratinu

V postranním řetězci jsou obsaženy i bílkoviny lysin, arginin a také cystin, který je bohatý na síru a zajišťuje tak síťování v peptidové řetězce, jež jsou klíčové pro fyzikální i chemickou stabilitu keratinů viz obrázek 2-6. Typ bílkoviny určuje reaktivitu keratinů, které jsou, dle potřeb trhu, modifikovány v různých aplikacích.

Mechanické a další fyzikální vlastnosti keratinu jsou závislé na teplotě, času a obsahu vlhkosti, která vede k fyzikálním, jakož i chemickým modifikacím. Vzhledem k tomu, že vlastnosti keratinů jsou citlivé na obsah vlhkosti, je běžné provádět měření ve vodě. Keratinové vlákno se při pokojové teplotě deformuje. Při ponoření vláken keratinu do vody můžeme po relativně krátkém čase pozorovat zotavení vláken, zahrnující i mechanické vlastnosti. Pokud vlákna necháme ponořená velmi dlouho za zvýšené teploty, dochází k rozpadům kovalentních vazeb a tím i k chemickému poškození vláken. Ve svém přirozeném stavu je keratin pokrytý mastnými látkami, které jsou obvykle odstraněny před dalším zpracováním. Tyto voskové lipidy nabízejí určitý stupeň chemické a fyzikální ochrany,

proto jsou keratiny často označovány, jako inertní bio materiály. Keratiny jsou rozpustné v alkalických rozpouštědlech, při pH okolo 10, kdy dochází k reakci poměrně rychle, obzvláště při vysokých teplotách. Keratiny jsou modifikovány oxidací kyselinami anebo redukcí za tvorby vazeb SH. (21,22)

3. SYNTETICKÉ POLYMERY S PŘÍRODNÍMI VLÁKNY

3.1 Kompozity na bázi polypropylenu a krátkých vláken vlny

Italský výzkumný tým ve složení Lucia Conzatti, Francesco Giunco, Paola Stagnaro, Alessia Patrucco, Claudia Marano, Marta Rink, Enrico Marsano, se v roce 2012 zabýval otázkou, jaký vliv bude mít použití krátkých vlněných vláken jako výztuže v termoplastu. Po přípravě vzorku byly následně monitorovány změny vlastností vzniklého kompozitu, jak z hlediska fyzikálně – chemických, tak mechanických charakteristik. Izotropní kompozity na bázi polypropylenu, obsahující až 60 hmotnostních procent dobře rozptýlených vlněných vláken, které byly připraveny mísením taveniny ve vnitřním dávkovém míxéru, kdy byla přidána složka upraveného polypropylenu, jako kompatibilizátoru se záměrem zlepšení adheze vláken a matrice. Tepelné a mechanické vlastnosti kompozitů byly zkoumány se záměrem pozorovat vliv na délku vlákna a jejich rozložení, jakož i na interakci mezi vláknem a matricí. Vývoj nových komodit ze zemědělské či průmyslových biomasy přináší možnost recyklovatelnosti a snížení objemu odpadů, a to produkty z obnovitelných zdrojů. Nejvíce slibnou kombinací je sdružení plastu, jako například polyolefiny a vlákna biomasy, jež mají za cíl poskytovat materiálům vyvážené vlastnosti pro specifické aplikace. V tomto úhlu pohledu plasty a textilní vlákna dosahují zajímavějších vlastností z hlediska nehořlavosti či odolnosti vůči vlhkosti.

Tým provádějící pokus si připravil směs vlněných vláken (WF) o průměru 18 μm ve formě pramene a před smísením s PP, byl pramen rozstříhán na 2 cm dlouhé kousky, které byly máčeny cca 2 h v acetonu a následně sušeny ve vakuu při 105 $^{\circ}\text{C}$ po dobu 4 hodin. Byl použit polypropylen s hustotou 0,9 g / cm^3 a indexem toku 2 $\text{g} / 10 \text{ min}$ při 230 $^{\circ}\text{C}$ a 2,16 kg. Vzorek byl podroben termogravimetrické analýze a vzorky kompozitů byly zahřívány rychlostí 20 $^{\circ}\text{C} / \text{min}$ pod N_2 (35 až 700 $^{\circ}\text{C}$) a O_2 (35 až 880 $^{\circ}\text{C}$). Následně došlo k vyhodnocení teploty tání a krystalizačního přechodu. Každý vzorek byl změřen optickým mikroskopem a byla zaznamenána jeho délka a průměr. Velká koncentrace vláken v kompozitu byla redukována ředěním, a to čistým PP. Výstup zkoumání, byl vytvořen kompozitní materiál na bázi polyolefinů a nízkonákladového obnovitelného zdroje. Důkladná TGA analýza srovnávala vlastnosti samostatných vstupních látek a výsledného kompozitu, kdy byly vylepšeny tepelné a termooxidační stability, včetně synergické interakce mezi vlněnými vlákny a polypropylénovou matricí, a to zejména za přítomnosti kompatibilizáto-

ru. Po jeho přidání bylo možné pozorovat zvýšení modulu pružnosti. Kompozit vykazoval nižší pevnost než odpovídající polypropylénová matrice zejména proto, že při přípravě taveniny docházelo ke snížení délky vláken. (23)

3.2 Kompozity polyetyleny s keratinovými vlákny a různou úrovní krystalinity

Kompozit polyetyleny s keratinovými vlákny a různou úrovní krystalinity, byl prováděn J.R. Baronem, v roce 2012 v Baltimoru, USA. Krátké vláknové kompozity, byly vyrobeny z keratinových vláken získaných z peří drůbeže a polyetylenů, které měly různý stupeň krystalinity. Chemická povaha polymeru a obsažených vláken je konstantní, ale dochází ke změně struktury. Při pozorování mikroskopem bylo možno rozlišit zvýšenou přilnavost mezi vlákny a polymerem, respektive jeho více amorfni složku. Polymerní materiály jsou všechny komerčně dostupné. Kompozice se připraví nejprve přidáváním PE do směšovací soustavy nastavené na 150 °C a při 50 otáčkách za minutu. Ihned po přidání PE bylo přidáno 20 hmotnostních procenta vláken z peří. Celková hmotnost vzorku každého kompozitu byla 40 g. Teplota taveniny se sleduje nezávisle na sobě. Polymer dosahuje teploty tání při 170 °C a nově vzniklý kompozit při 185 °C. Celková doba míchání byla 15 min. Po míchání byl každý vzorek vložen mezi teflonem potažené hliníkové fólie a vylisován do tří tenkých listů. Poté došlo k odstranění filmu a ochlazení v hliníkovém bloku, dokud nedosáhneme pokojové teploty. V tomto pokusu byla pozorována fyzikální interakce mezi vláknem a polymerem, včetně stavby polymerních řetězců a kompozitních podmínek zpracování. Tyto fyzické interakce se vyskytují ve stavu taveniny a odrážejí změny krystalinity při ochlazení taveniny. Vzájemné fyzikální působení se také vyskytuje v pevném stavu a projevuje se jako změna v přilnavosti polymeru a vlákna. Chemická povaha polymeru zůstává konstantní, proto chemické interakce polymerů a vlákna je konstantní. Pokusem bylo prokázáno, že polyetyleny s krystalickou frakcí, jsou mísitelné s keratinovými vlákna peří a zachovávají si mísitelnost po zpracování taveniny i přes následné chlazení. Silné vláknové interakce s polymerem ukazují, že nízká krystalinita polyetyleny je posílena vlákny keratinu připraveného z peří. Ačkoliv mohou existovat interakce mezi polymerními řetězci a vlákny při zpracování v tavenině, tyto interakce nejsou silné anebo nepřetrvávají při ochlazení z taveniny. (24)

3.3 Kompozity s výztuží krátkých vláken vlny a jejich vliv na odolnost proti hoření

Vytvořit kompozit obsahující výztuže krátkých vláken vlny a prozkoumat jejich vliv na odolnost proti hoření, se zabývali N.K. Kim, R.J.T. Lin, D. Bhattacharyya, jež daný kompozit vyráběli na Novém Zélandu v roce 2014. Kompozitní listy byly vyrobeny kontinuálním vytlačováním polypropylenu a vlny, se záměrem zvýšení mechanických vlastností kompozitních materiálů jako je modul pružnosti v tahu a pevnosti, čehož bylo dosaženo přidáním vlny a vhodného kompatibilizéru. Pro dosažení co nejlepších mechanických vlastností byly stanoveny vyhodnocovací parametry, a to délka vlákna, orientace a lomové chování. Byl identifikován pozitivní efekt vlny na zpomalení vzplanutí kompozitu. K pokusu byly připraveny desky na bázi krátké vlny a PP. Hrubá vlněná vlákna byla upraveny mletím a s pomocí granulátoru došlo k náhradě krátkými vlákny a poté probíhalo sušení při teplotě 75 °C a to po dobu dvou dnů s cílem dosáhnout snížení obsahu vlhkosti na méně než 5%. Následně proběhlo míchání z komponentů vlny a PP ve dvoušnekovém vytlačovacím stroje. Následně byla připravena kompozitní fólie, mající kolem 100 mm šířky a sílu 0,6 mm, jež byla připravena pomocí jednošnekového vytlačovacího stroje, při teplotě zpracování 180 °C. Vytlačená kompozitní fólie, byla následně zpracována procesem kalandrování, kdy bylo dosaženo rovnoměrné tloušťky a kvality povrchu se střední viskozitou, fólie vykazuje velmi dobré parametry rozpustnosti a smáčivosti. V závěru lze konstatovat, že vlna může zpomalovat mez vzplanutí, pokud se jedná o kompozit vlny a PP, dostáváme zvýšení tepelné stability. (25)

3.4 Celulózová vlákna vyztužená polyetylenem s vysokou hustotou

Přírodní vlákna vyztužená polymerními kompozity, tato kombinace přírodních vláken rozšiřuje jejich uplatnění v odvětvích, jako jsou automobilový průmysl, stavebnictví a obalový průmysl, kdy se uplatňuje jako náhrada za anorganické vláknové polymerní kompozity. V současné době jsou jednou z nejvíce využívaných aplikací, obsahující skelná vlákna, která mohou v kompozitu poskytnout vynikající mechanické vlastnosti. Avšak dnes, kdy roste důraz na environmentální přístup výrobců, dostávají se na řadu alternativní náhrady, například ve formě celulózových vláken, které mají vynikající mechanické vlastnosti, kombinované s nízkou hustotou. Kromě toho, na rozdíl od jiných přírodních vláken, obsahují celulózová vlákna velmi málo extrahovatelných látek, které vedou ke snížení emisí těkavých látek během zpracování, a tím jsou vhodné pro procesy, jako jsou vytlačování

nebo vstřikování. Nicméně mechanické vlastnosti kompozitů s celulózových vláknů je třeba dále zlepšovat, zejména rázovou houževnatost. Za účelem dosažení takového zlepšení je nezbytné, aby došlo k řízení morfologie buněk. Maleinovaný polyetylen s vysokou hustotou byl použit k úpravě rozhraní mezi vláknem a polymerní matricí. Byly připraveny čtyři typy kompozitních materiálů. Celulózová vlákna byly vysušeny v sušárně při 105 °C po dobu 12 hodin. Před mícháním a zahřátím směsi a po ochlazení, byly ztuhlé směsi granulovány za použití granulátoru.

Bylo zkoumáno chování HDPE vyztužené celulózovými vlákny, při extruzní přípravě pěny. Výsledky ukazují, že kompozity bez kompatibilizačního činidla anebo vstřikovaného plynu, vykazují jemnou strukturu buněk. Zejména kompozity s dlouhými vlákny měly lepší buněčnou morfologii než ty, které vykazovaly vlákna krátké (27)

3.5 Polyetylen vyztužený keratinovými vlákny z kuřecího peří

Výzkumný tým v USA, stávající z vědců Justin R. Barone a Walter F. Schmidt se v roce 2004 v Baltimoru rozhodli připravit polyetylenový vyztužený kompozit, za použití keratinových vláken, jež byly získány z kuřecího peří a následně vyhodnotit jeho vlastnosti mechanické, chemické a fyzikální vlastnosti, srovnávající vlastnosti PE s výsledným kompozitem. Vlákna podobného průměru, byla smíchána s nízko hustotním polyethylenem (LDPE) za použití směšovací hlavy. Získaný kompozit byl podroben zkoumání zkouškou v tahu, modulu pružnosti za zvýšeného namáhání v širokém rozsahu zatížení vláken. Skenovací elektronová mikroskopie ukázala určitou interakci mezi polymerem a keratinovým vláknem. Keratinové vlákno má hustotu nižší než samotné LDPE, které bylo použito v této studii, což vede u kompozitních materiálů ke snížení celkové hustoty. Získané výsledky z mechanického zkoušení byly srovnávány s teoretickými předpoklady, jež jsou založeny na jednoduchém kompozitním materiálu mikromechanického modelu. Tento pokus ukázal, že vlákna keratinu působí na posílení polymerní matrice LDPE. Testování vzorku a mikroskopie ukázala některé interakce mezi vláknem a polymerem bez nutnosti použití kompatibilizačního činidla nebo chemické úpravy vláken. Bylo prokázáno, že je nezbytné použít kvalitní vlákna vyššího modulu. Keratinová vlákna peří mohou být přímo začleněna do polymeru s použitím standardního termomechanického míchání. Hustota kompozitu po zavedení vláknitého keratinu se nezvyšuje, ale dojde ke snížení o 2%. (26)

ZÁVĚR

Touha lidstva po neustálém zdokonalování všeho okolo nás, mi umožnila se hlouběji zabývat materiály, které smícháním dvou a více složek dokáží kombinovat své vlastnosti a ve finálním celku se dostávají daleko za hranice mechanických, chemických i fyzikálních vlastností jednotlivých složek kompozitů. Tato skupina materiálů se dere do popředí nejnovější aplikací v odvětvích, kde potřebujeme zvýšit vlastnosti materiálu vůči mechanickému namáhání anebo chemické odolnosti a zároveň, co je pro dnešní aplikace klíčové, snížit hmotnosti aplikace.

Tato práce se zabývala fascinujícími trendy biodegradabilních polymerů, které, jak já věřím, si i přes svoji vyšší cenu v porovnání se syntetickými polymery najdou cestu k uplatnění v běžných aplikacích. V práci bylo použito několik příkladů vývoje nových kompozitů syntetických polymerů s přírodními vlákny, které svými vlastnostmi dosáhli zlepšení ve srovnání s čistými polymery. Bylo zjištěno, že polypropylen s krátkými vlněnými vlákny vykazoval vyšší odolnost vůči hoření a u dalších kompozitů, byly vylepšeny pevnostní charakteristiky.

Dle mého názoru mohou být tyto aplikace klíčové v environmentálních projektech následujících let, kdy mě samotného velmi zajímá, kam se bude tento vědní obor vyvíjet a čím nás ještě překvapí. Vždyť jen samotný fakt, že máme disponibilní kompozity s přírodními vlákny, kde můžeme uvažovat o substituci syntetických produktů ve všech jejich vlastnostech, je opravdu velkým příslibem do budoucna.

Aplikace peří, kostí, srstí, vlny či sušeného sena do matric kompozitních materiálů byla pro mě zcela novou oblastí. Srovnám-li závěry zmíněných experimentů, jsme na dobré cestě najít alternativy nových materiálů a vlastností, které budou vycházet z přírodních zdrojů a co je klíčové, budou se v přírodě opět nenásilně rozpadat a sloužit dál, jako součást přírodního koloběhu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Umberto Eco, citace myšlenky v úvodu Bc. práce
- [2] John, Maya J. Sabu, Thomas. (2012). Natural Polymers, Volume 1 - Composites - 6.2 Composite Materials: Definition and Classification. (pp. 121,129). Royal Society of Chemistry
- [3] Biron, Michel. (2013). Thermoplastics and Thermoplastic Composites (2nd Edition) - 6. Thermoplastic Composites. (pp. 769,785). Elsevier
- [4] KOŘÍNEK, Zdeněk. KOMPOZITY: Historie. [online]. [cit. 2015-05-18]. Dostupné z: <http://www.volny.cz/zkorinek/historie.pdf>
- [5] http://umi.fs.cvut.cz/wp-content/uploads/2014/08/6_kompozitni-materialy.pdf [online]. [cit. 2015-05-18]
- [6] Prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.(2003) Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů
- [7] Thomas, Sabu Maria, Hanna J. Joy, Jithin Chan, Chin Han Pothen, Laly A.. (2014). Natural Rubber Materials, Volume 2 - Composites and Nanocomposites - 9.3.1.2 Synthetic Fibre. (pp. 257, 261). Royal Society of Chemistry
- [8] KOŘÍNEK, Zdeněk. KOMPOZITY: Vlákna. [online]. [cit. 2015-05-18]
- [9] <http://www.fibersource.com/f-tutor/hi-performance.htm>[online]. [cit. 2015-05-18]
- [10] KOŘÍNEK, Zdeněk. KOMPOZITY: Matrice. [online]. [cit. 2015-05-18]
- [11] Vasile, Cornelia Pascu, Mihaela. (2005). Practical Guide to Polyethylene - 1. Introduction. (pp. 1,8). Smithers Rapra Technology
- [12] Ratna, Debdatta. (2009). Handbook of Thermoset Resins - 3. Epoxy Resins. (pp. 155,162). Smithers Rapra Technology
- [13] Sheng, James J.. (2011). Modern Chemical Enhanced Oil Recovery - Theory and Practice - 5.3.2 Polymer Stability. (pp. 135,141). Elsevier
- [14] Kohlgrüber, Klemens. (2008). Co-Rotating Twin-Screw Extruders - Fundamentals, Technology, and Applications - 14.5.2 Biodegradable Materials Made from Thermoplastic Starch and Polylactic Acid. (pp. 282,285)
- [15] John, Maya J. Sabu, Thomas. (2012). Natural Polymers, Volume 2 - Nanocomposites - 7.3.2 Starch Nanoparticles with Different Polymer Matrices. (pp. 72,78)
- [16] Ebnesajjad, Sina. (2013). Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics - Properties, Processing and Applications - 2.2 Market Potential of Biodegradable Polymers and PLA. (pp. 45,50)

- [17] Výjimečný polyester – zdroj: <http://www.chempoint.cz/kyselina-polymlečna-nejen-jako-biodegradabilní-polymer>[online]. [cit. 2015-05-18]
- [18] John, Maya J. Sabu, Thomas. (2012). Natural Polymers, Volume 1 - Composites - 12.2.2 Characteristics of Collagen/Biopolymer Hybrid Films. (pp. 212,215). Royal Society of Chemistry.
- [19] Reiger, Martin M.. (2000). Harry's Cosmeticology, Volumes I-II (8th Edition) - 1.1.9.1 Collagen. (pp. 18,19). Chemical Publishing Company Inc.
- [20] Van Blitterswijk, Clemens. (2008). Tissue Engineering - 5.2.2.1 Collagen. (pp. 123,127). Elsevier
- [21] Van Blitterswijk, Clemens. (2008). Tissue Engineering - 17. Tissue Engineering for Skin Transplantation. (pp. 511,513). Elsevier
- [22] Buschow, K.H. Jürgen Cahn, Robert W. Flemings, Merton C. Ilschner, Bernhard Kramer, Edward J. Mahajan, Subhash. (2001). Encyclopedia of Materials - Science and Technology, Volumes 1-11 - Keratin. (pp. 4363,4367). Elsevier
- [23] Lucia Conzatti a,†, Francesco Giunco a, Paola Stagnaro a, Alessia Patrucco b, Claudia Marano c, Marta Rink c, Enrico Marsano d, Composites: Part A 47 (2013) 165–171
- [24] J.R. Barone, Composites: Part A 36 (2005) 1518–1524
- [25] N.K. Kim, R.J.T. Lin, D. Bhattacharyya, Composites: Part B 67 (2014) 472–480
- [26] Justin R. Barone, Walter F. Schmidt, Composites Science and Technology 65 (2005) 173–181
- [27] ANTEC 2007 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings - Foaming Behaviour of Cellulose Fibre Reinforced High Density Polyethylene Composites. (pp. 2214,2215). Society of Plastics Engineers

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

KEVLAR Obchodní značka firmy DUPONT

FRP Vyztužený plast

PS Polyester

PP Polypropylen

PET Polyethylen

PTFE Polytetrafluorethylen

PLA Kyselina polymléčná

TPS Termoplast

WF Vlněná vlákna

PS Měkčený škrob

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1-1 Struktura kevlaru.....	10
Obrázek 1-2 Příklady uspořádání vláknové výztuže	12
Obrázek 2-1 Štěpení laktidového kruhu	20
Obrázek 2-2 Konformace molekul amylosy a amylopektinu.	22
Obrázek 2-3 Nanokompozitní uspořádání škrobu	22
Obrázek 2-4 Vliv kompatibilizátoru na vytvoření směsi.....	24
Obrázek 2-5 struktura vláken kolagenu	26
Obrázek 2-6 struktura keratinu	27

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1-1 Porovnání mechanických vlastností vláken a kompaktních materiálů

Chyba! Záložka není definována.

