

Termální stabilita polypropylenu s organofilizovanými celulóзовými vlákny

Jan Stoklásek

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jan Stoklásek
Osobní číslo:	T22075
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Termální stabilita polypropylenu s organofilizovanými celulóзовými vlákny

Zásady pro vypracování

Úkolem bakalářské práce je studium izotaktického polypropylenu obsahující organofilizovaná celulóзовá vlákna. V rámci experimentální části budou nejprve celulóзовá vlákna modifikována různými typy alkoxysilanů. Termální stabilita bude analyzována jak u upravených celulóзовých vláken, tak i u jejich směsí s izotaktickým polypropylenem.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Janicek, M., Krejci, O. & Cermak, R. Thermal stability of surface-esterified cellulose and its composite with polyolefinic matrix. *Cellulose* **20**, 2745–2755 (2013).
2. Janicek, M., Polaskova, M., Holubar, R. & Cermak, R. Surface-esterified cellulose fiber in a polypropylene matrix: impact of esterification on crystallization kinetics and dispersion. *Cellulose* **21**, 4039–4048 (2014).
3. Wang, Y., Wang, X., Xie, Y. & Zhang, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. *Cellulose* **25**, 3703–3731 (2018).
4. Rothon, R. *Fillers for Polymer Applications*. (Springer International Publishing, Cham, 2017).

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. David Jaška**
Fakulta technologická

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 3. března 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – 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);
- pokud bylo k vypracování bakalářské 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 práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem 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.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....

podpis autora

ABSTRAKT

Tato práce je zaměřena na zkoumání vlivu organofilizovaných celulóзовých vláken jako plniva pro polymerní směsi na bázi polypropylenu s ohledem na tepelnou stabilitu. Teoretická část je zaměřena na popis polypropylenu a celulózy. Dále jsou popsány způsoby degradace polymerů, přičemž zvláštní pozornost byla věnována termální stabilitě. Experimentální část je zaměřena na studium termální stability modifikovaných celulóзовých vláken a z nich vyrobených polypropylenových směsí. K tomuto účelu byla celulóзовá vlákna nejprve modifikována různými typy organosilanů lišící se délkou alkylového řetězce. Termální stabilita byla studována především pomocí termogravimetrické analýzy (TGA). Výsledky ukázaly, že silanizace zvyšuje tepelnou stabilitu jak samotných celulóзовých vláken, tak PP směsí obsahujících takto upravená celulóзовá vlákna.

Klíčová slova: organofilizace, celulóзовá vlákna, polypropylen, modifikace, termální stabilita

ABSTRACT

This work is aimed at investigating the effect of organophilized cellulose fibers as fillers for polypropylene-based blends with respect to thermal stability. The theoretical part is focused on the description of polypropylene and cellulose. Furthermore, the degradation modes of the polymers are described, with special attention paid to thermal stability. The experimental part focuses on the study of the thermal stability of modified cellulose fibers and polypropylene blends made from them. For this purpose, cellulose fibers were first modified with different types of organosilanes differing in alkyl chain length. The thermal stability was studied mainly by thermogravimetric analysis (TGA). The results showed that silanization increases the thermal stability of both the cellulose fibers themselves and the PP blends containing the modified cellulose fibers.

Keywords: organophilization, cellulose fibers, polypropylene, modification, thermal stability

Chci poděkovat svojí rodině za podporu během studia, finanční i psychickou. Dále kamarádům spolužákům, kvůli kterým byl pobyt na fakultě každý den pěkným zážitkem, a hlavně mému vedoucímu bakalářské práce Ing. Davidu Jaškovi za cenné rady, přátelský přístup a odbornou pomoc. V neposlední řadě chci poděkovat celému Ústavu inženýrství polymerů za motivaci a zkrášlení průběhu studia.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST.....	12
1 POLYPROPYLEN.....	13
1.1 CHEMICKÁ STRUKTURA A POLYMERACE	13
1.2 PLNIVA A ADITIVA.....	14
1.2.1 Změkčovadla	15
1.2.2 Stabilizátory	16
1.2.3 Barviva a pigmenty	16
1.2.4 Maziva.....	17
1.3 TERMÁLNÍ STABILITA POLYPROPYLENU	18
2 CELULÓZA.....	19
2.1 HISTORIE CELULÓZY	19
2.2 STRUKTURA A CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	20
2.3 ZDROJE A VYUŽITÍ.....	20
2.4 ZPŮSOBY MODIFIKACE CELULÓZY.....	21
2.4.1 Esterifikace.....	22
2.4.2 Etherifikace	23
2.4.3 Úprava povrchu celulóзовých vláken organosilany	23
3 DEGRADACE POLYMERŮ	24
3.1 TERMÁLNÍ STABILITA POLYMERŮ.....	25
3.2 ZPŮSOBY MĚŘENÍ TERMÁLNÍ STABILITY POLYMERU	26
3.2.1 Termogravimetrická analýza.....	26
3.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie	27
3.2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací.....	27
3.3 DEGRADACE VLIVEM POVĚTRNOSTNÍCH PODMÍNEK	28
3.4 CHEMICKÁ DEGRADACE A BIODEGRADACE	29
II PRAKTICKÁ ČÁST.....	30
4 CÍL PRÁCE	31
5 PŘÍPRAVA A MODIFIKACE PLNIVA	32
6 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	35
7 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	37
7.1 CHARAKTERIZACE CELULÓZOVÝCH VLÁKEN	37
7.1.1 TGA.....	37
7.1.2 SEM.....	40
7.2 CHARAKTERIZACE SMĚSÍ POLYPROPYLENU S CELULÓZOVÝMI VLÁKNY	46
7.2.1 TGA.....	46

ZÁVĚR.....	48
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	49
SEZNAM OBRÁZKŮ	55
SEZNAM TABULEK.....	56
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	57
SEZNAM PŘÍLOH.....	CHYBA! ZÁLOŽKA NENÍ DEFINOVÁNA.

ÚVOD

S rozvíjejícím se průmyslem roste také potřeba pro zlepšování vlastností komoditních polymerů. Vlastnosti těchto levných, dostupných a celosvětově rozšířených materiálů, které jsou již dobře známy, lze modifikovat přidáním různých plniv a aditiv – organického i anorganického původu. V souvislosti s celosvětovým úsilím o nahrazení fosilních a neobnovitelných surovin přírodními a obnovitelnými materiály nabývá výzkum polymerních kompozitů plněných celulózovými vlákny stále většího významu. Organofilizovaná celulózová vlákna mohou výrazně přispět ke zlepšení vlastností polymerní matrice, a představují tak perspektivní směr dalšího vývoje. Jedná se o jeden z klíčových přírodních polymerů, který se s postupem času dostává do popředí zájmu, což je dáno jeho dostupností, biologickou rozložitelností a obnovitelností, jelikož jde o polysacharid tvořící jednu ze základních strukturálních složek rostlinných buněk. Celulóza jako obnovitelné přírodní plnivo tedy představuje významnou alternativu k tradičním anorganickým či syntetickým přísadám v polymerních kompozitech. Její využití také přispívá nejen ke snižování ekologické stopy výrobků, ale také k částečnému nahrazení neobnovitelných surovin, čímž podporuje principy udržitelného rozvoje.

Nicméně, přímé začlenění celulózových vláken do nepolárních polymerních matric, jako je polypropylen, naráží na problémy s nedostatečnou kompatibilitou, což může negativně ovlivňovat různé vlastnosti kompozitu. Právě proto je zapotřebí hledat efektivní způsoby úpravy celulózy, které zlepší vlastnosti kompozitu a interakci s polymerní matricí, což umožní plně využít celulózu jako funkční a ekologicky příznivé plnivo.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

Jedná se o jeden z nejvíce univerzálních termoplastických materiálů, což je dáno jeho kompatibilitou se značným množstvím způsobů technologického zpracování. Tento polyolefin nachází své využití i v rozsáhlém počtu různých komerčních aplikací. Polypropylen je široce využíván především díky své příznivé kombinaci mechanických vlastností, chemické odolnosti a nízkým výrobním nákladům. Patří mezi jeden z nejlehčích termoplastů, s hustotou přibližně ($0,9 \text{ g/cm}^3$), což je vlastnost příznivá, co se týče například výroby hotových dílů a manipulace s nimi, dále to vede ke snížení nákladů a šetření materiálu. Polypropylen tedy kombinuje nízkou hustotu s relativně vysokou pevností, čímž ve srovnání s polyethylenem nabízí lepší mechanické vlastnosti. Teplota tání je z komoditních polyolefinů vyšší a pohybuje se okolo $160\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$. Zároveň má vysokou tepelnou odolnost oproti některým termoplastům. Avšak při teplotách pod bodem mrazu se stává velice křehkým, čemuž můžeme zabránit například pomocí kopolymerace. Co se chemické odolnosti týče, je polypropylen odolný vůči většině organických rozpouštědel, s výjimkou velmi silných oxidačních činidel. Také prostupem chlorovaných rozpouštědel a uhlovodíků může docházet k jeho měknutí. Běžně je k dispozici v širokém spektru indexů toku taveniny od 0,3 až po více než 1000 g/10 min. Zpracování tohoto termoplastu je prakticky možné všemi metodami, jako vytlačováním, vyfukováním, vstřikováním, litím fólií a tepelným tvářením. [1]

1.1 Chemická struktura a polymerace

Polypropylen je připravován polymerací propylenu, což je vedlejší plynný produkt vznikající při rafinaci ropy. Jedná se o nenasycený uhlovodík obsahující pouze atomy uhlíku a vodíku. Během polymerace se molekuly propylenu postupně připojují k rostoucímu polymernímu řetězci, čímž vzniká dlouhý lineární makromolekulární řetězec složený z tisíců opakujících se jednotek, a to za pečlivé kontroly teploty a tlaku a za přítomnosti katalyzátoru. [1] Polypropylen může existovat ve třech různých taktických strukturách, to jako izotaktický syndiotaktický a ataktický. Existují ale i mezistruktury, kde není rozložení methylových jednotek ani dokonale náhodné, ani pravidelné. Ataktický PP je amorfni viskózní kapalina s velice omezeným využitím v průmyslu, uplatnění nachází například pro výrobu lepidel, chlorovaného polypropylenu a izolaci kabelů. Izotaktické a syndiotaktické verze jsou krystalizovatelné, ale významnější z nich je polypropylen izotaktický, což je dáno jeho

vysokou rychlostí krystalizace. Polypropylen syndiotaktický je kvůli svým horším vlastnostem a obtížnějším způsobem syntézy průmyslově méně využíván. [2]

Polymerace je prováděna pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů, které umožňují syntézu především izotaktického polypropylenu. Typy polypropylenu dle takticity se také liší relativní orientací chirálních center podél polymerního řetězce. U syndiotaktického polypropylenu se konfigurace chirálních center pravidelně střídá, zatímco u ataktického jsou uspořádány náhodně. Naproti tomu izotaktický polypropylen má všechna chirální centra ve stejné konfiguraci. [3]

1.2 Plniva a aditiva

Polymery jsou využívány na výrobu jak složitých součástí, tak i levných velkoobjemových výrobků. Proto, aby byly tyto materiály schopny konkurovat jiným a zároveň splňovaly očekávané vlastnosti, bývají často modifikovány různými přísadami, jako jsou plniva a aditiva. K rozvoji tohoto procesu dochází s rostoucím množstvím nových materiálů, změnou cen, měnícím se potřebám spotřebitelů, zdokonalováním strojního zpracování, s měnícím se zákonem a s ohledem na životní prostředí. [4; 5]

Ke klasifikaci plniv existuje řada přístupů. Například dle skupenství je plniva možné dělit na pevná, kapalná a plynná. Dle povahy na anorganická a organická. A dále v závislosti na jejich struktuře, velikosti a tvaru částic. Úlohou aditiv v polymerních materiálech je zlepšení vlastností nebo zpracovatelnosti, odolnosti vůči různým fyzikálním, chemickým a environmentálním vlivům. Důvodem je to, že vybrané polymery ve své čisté formě mohou podléhat degradaci působením vnějších vlivů, jako jsou kupříkladu povětrnostní podmínky, anebo mechanické namáhání. [6; 7]

Přísady anorganického charakteru, jako jsou některé pigmenty, uhlíkové nanotrubičky, montmorillonit a organického charakteru jako dřevěná nebo ligninová vlákna mají zásadní vliv na mechanické, tepelné vlastnosti polypropylenu a za jistých okolností mohou fungovat jako nukleační činidla. Jedním z těchto způsobů modifikace polypropylenu pomocí anorganických aditiv je např. pomocí TiO_2 , CaCO_3 a SiO_2 . Nevýhodou však může být, že může dojít ke zvýšení aglomerační schopnosti a k horšímu rozptylu nanočástic v matrici polypropylenu. Působení anorganických aditiv může mít za následek změnu mechanických vlastností a krystalizačního chování PP. [8]

Existují také ale přísady, jejichž hlavním účelem je urychlení degradace a samotného rozkladu, což je celosvětově aktuální téma v ochraně životního prostředí. Polyolefiny se řadí mezi vysoce stabilní polymery a jejich rozklad v přírodě může trvat až několik stovek let. Pro získání degradovatelných polyolefinů je využíváno speciálních aditiv, tzv. prodegradantů nebo prooxidantů, které zrychlují proces abiotické oxidace pomocí katalýzy štěpení řetězce teplem či světlem. Nejčastějšími aditivy jsou sloučeniny přechodných kovů nebo některé organické látky, které způsobují štěpení řetězce polymeru. V závěru vznikají lépe degradovatelné oxidované fragmenty. [9] Dalšími prooxidačními aditivy jsou látky odvozeny od organických bioaktivních sloučenin. Jejich základ se nachází v alternativním přístupu oxidační degradace, a to tak, že přitahují mikroorganismy. Také jsou nazývány jako chemoatraktanty. Pomocí bobtnajících činidel dochází k rozšíření struktury polymeru, což umožňuje mikroorganismům postupně kolonizovat a následně rozkládat polymer. [10]

1.2.1 Změkčovadla

Podle Mezinárodní unie pro čistotu a užitou chemii jsou změkčovadla, definována jako látky, jež jsou přidávány do materiálů, za účelem zvýšení pružnosti, roztažnosti a zpracovatelnosti. Mohou také snížit modul pružnosti výrobku, teplotu skelného přechodu a viskozitu taveniny polymeru. Jedná se především o málo těkavé kapaliny a často dochází k jejich míchání pro dosažení široké škály fyzikálních vlastností. Při výběru vhodného změkčovadla pro daný polymer zaleží na několika faktorech, měnících se podle potřeb. Důležitá je také stability změkčovadla v již smíchaném stavu s polymerem po celou dobu životnosti výrobku, tzn. nebude z materiálu migrovat například v důsledku těkavosti. Negativně ovlivňují stabilitu různé podmínky v aplikačním prostředí, konkrétně vliv chemických látek nebo záření. Dále je zohledňován vliv na stárnutí polymeru, kompatibilitu s ním a dopad na další jak už fyzikální, tak chemické vlastnosti. Mezi jiné vlastnosti, které jsou ovlivňovány výběrem změkčovadel jsou hořlavost, toxicita, přilnavost a izolační vlastnosti. Jeden z nejběžnějších a nejjednodušších způsobů přidání změkčovadla do polymerů je fyzikální smísení s molekulami polymeru. [11; 12] Díky nepolárnímu charakteru polypropylenu nelze využít běžných změkčovadel jako jsou ftaláty. Nicméně jsou v některých aplikacích používány určité typy změkčovadel jako jsou minerální, epoxidové, ale i rostlinné oleje, různé elastomery jako modifikátory a další. [13]

1.2.2 Stabilizátory

Stabilizátory jsou chemické látky, které jsou do polymerů přidávány ve velice nízkých koncentracích, často se pohybujících ve zlomcích procenta. Úkolem stabilizátorů je dlouhodobě chránit polymerní materiál před negativními účinky tepla, kyslíku, světla anebo jejich kombinaci. Pro potlačení degradační reakce působením termo-oxidačního zatížení jsou využívány stabilizátory (např. fenolické látky, aminy, fosfity, thioestery) známé jako antioxidanty, které zmírňují nebo zcela omezují tento způsob degradace. Před škodlivým UV zářením chrání polymery tzv. UV stabilizátory, kde absorbují celé spektrum ultrafialového světla. Zde jsou nejčastěji využívány benzotriazolové UV stabilizátory (BUV). Tyto stabilizátory pomáhají chránit polymer před chemickým rozkladem a ztrátou barvy při zahřívání. Stabilizátory lze kombinovat, což následně vede k posílení jejich celkového účinku více, než kdyby byly stabilizátory přidávány každý samostatně. Tento jev je označován jako synergismus. [14; 15]

Společnou vlastností stabilizátorů je, že jejich působení je omezeno na blízké molekulární okolí, což naznačuje důležitost homogenizace radikálových interoceptorů a peroxidových rozkladačů v polymeru. Jinak to je u UV stabilizátorů, které jsou nejúčinnější na povrchu nebo v jeho blízkosti. Důležitou roli při působení stabilizátorů hraje i teplota, kdy je tato skutečnost vysvětlena často nezbytnými aktivačními kroky, degradací při vysokých teplotách a různou pohyblivostí nad a pod teplotou skelného přechodu (T_g). [14]

Jako příklad lze pro polypropylen zmínit často používané stabilizátory s obsahem aminů a antioxidanty s obsahem fenolů a jejich deriváty, které jsou přidávány pomocí vmísení do taveniny polyolefinů. Tyto běžně používané stabilizátory a antioxidanty jsou sloučeniny s relativně nízkou molární hmotností. Jejich společná kompatibilita úzce souvisí s fyzikálními a chemickými vlastnostmi. [16]

1.2.3 Barviva a pigmenty

Pigmenty jsou označovány jako barvicí směsi zcela nerozpustné v médiu, ve kterém se nachází a lze je dělit na organické a anorganické. Hlavní využití nachází v barvách tiskařských, polymerních a jako součást stavebního materiálu. Další příklady jsou výroba skla a keramiky. Jsou aplikovány do média pomocí disperzního procesu, který rozrušuje větší shluky pevných částic a mění je na jemněji rozptýlenou formu. Nedochází tedy k jejich rozpouštění a zůstávají ve formě pevných částic, které jsou drženy mechanickou silou na místě, a to obvykle v matici pevného polymeru. Rozdíl mezi pigmenty a barvivami spočívá

v tom, že k přitahování k molekulám polymerů dochází jen u barviv, které jsou zároveň rozpustné v médiu, ve kterém se nachází. Oproti tomu pigmenty nemusí vykazovat afinitu ke svému médiu, ale jsou ke své struktuře pevné krystalové mřížky přitahovány jedna k druhé, což brání rozpouštění. [17]

Nejběžnějšími anorganickými pigmenty jsou například sulfidy, oxidy, chromany a další komplexy na bázi kovů jako je zinek, olovo, titan, molybden a kadmium. Ve srovnání s organickými pigmenty se vyznačují menší transparentností a vyšší odolností vůči migraci, blednutí a chemikáliím. Nevýhodou je možnost opotřebení zpracovatelských zařízení, ve kterých je s pigmenty manipulováno. Konkrétním příkladem anorganických pigmentů pro polypropylen je ultramarín, což jsou sulfid-křemičitanové komplexy obsahující sodík a hliník. Využití nachází ve vysokohustotním polyethylenu. Dalšími příklady jsou například oxid titaničitý (TiO_2) a další různé oxidy kovů. [1]

1.2.4 Maziva

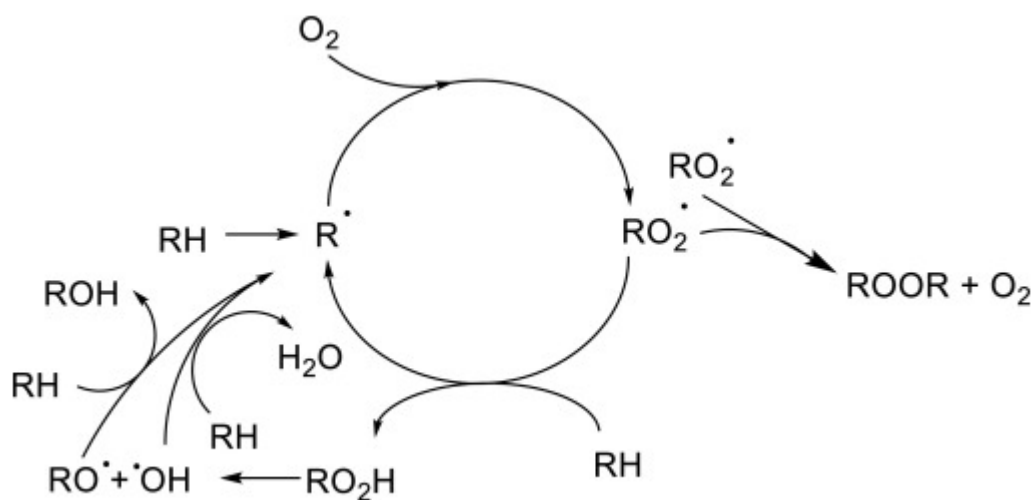
Jedná se o látky, které výrazně ovlivňují pohyb polymerních řetězců nebo segmentů bez přílišných změn v dalších pozorovatelných vlastnostech, a to již v malém množství. Jsou přidávány za účelem zvýšení celkové rychlosti zpracování a zlepšení vlastností při vstřikování, lisování, vytlačování atd. Faktory působící na výběr maziv jsou v případech podobné jako u stabilizátorů. Konkrétně kompatibilita s polymerem a nepřilísná změna fyzikálních vlastností. Dále je vhodné brát ohled na způsob zavádění maziva, omezení zpomalujících účinků gelace a neposledně na cenu. [18]

Maziva lze rozdělit podle účinku na dvě základní skupiny, a to na vnější a vnitřní. Jako vnější se označují taková, která mají zabránit polymerům s velkým sklonem k lepivosti, v přilnutí ke kovovým částem zpracovatelských strojů. Vnitřní maziva zase napomáhají toku taveniny při zpracování tím, že snižují tření mezi segmenty řetězce polymeru. Kombinací obou skupin je dosaženo snadné uvolňování forem a zlepšení efektivity zpracování. [19]

V případě polypropyleny je často v praxi potřeba maziva minimální, protože polyolefiny jsou celkově snadněji zpracovávány. Vnitřní maziva jako stearan vápenatý a zinečnatý jsou využívány díky schopnosti podporovat tavení, ovlivňovat viskozitu taveniny a zvýšení vnitřního smyku. V závislosti na složení a teplotě zpracování mohou také fungovat jako maziva vnější. Také polyethylenové vosky zajišťují lepší tok taveniny a využívají se jako separační činidla ve formách. [1]

1.3 Termální stabilita polypropylenu

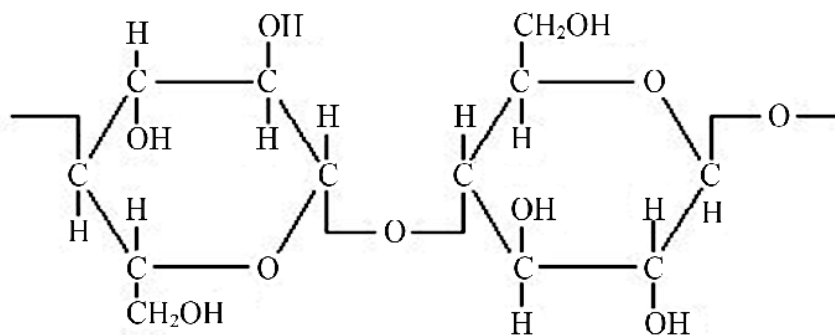
S rostoucím významem polypropylenu od 80. let 20. století roste také zájem o studium jeho degradace a stabilizace. Tyto děje se liší v polypropyleny čistém a připraveném k použití a v polypropyleny recyklovaném, kde dochází k ovlivnění termo-oxidační stability působením různých přítomných látek. V prostředí bez vyskytujícího se kyslíku dochází u PP k minimální degradaci. Teprve při běžných aplikačních teplotách a při reakci s kyslíkem začíná tento polymer degradovat, čímž se typicky zhoršují jeho mechanické vlastnosti. Mechanismus popisující tuto degradaci byl navržen Bollandem a Gee (viz. Obrázek 1). Podle něj byl vysvětlován děj tepelné oxidace polymerů, kde dochází k samovolnému urychlování mechanismu řetězové oxidace pomocí volných radikálů. Jsou zde zahrnovány čtyři různé fáze, které započínají iniciací (vznikají první radikály), dále propagace a popis reakce s kyslíkem. Následně vzniká reakce větvení řetězce, která znázorňuje rozklad vznikajících hyperoxidů a akumulaci radikálů. Mechanismus je zakončen terminační reakcí popisující rekombinaci radikálů. V průběhu let docházelo ke vzniku mnoha různých variant tohoto mechanismu. [20; 21]



Obrázek 1 Obecný navrhovaný mechanismus autooxidace polymerů dle Bollanda a Gee [21]

2 CELULÓZA

Celulóza je jednou z nejhojněji vyskytujících se organických sloučenin v přírodě a má řadu výhodných vlastností, což ji činí vhodným prekurzorem mnoha sloučenin a derivátů. Řadí se mezi polysacharidy a je získávána z rostlin a mikroorganismů, hraje v průmyslu důležitou roli. Díky svým vlastnostem se více výzkumných skupin soustředí na vývoj udržitelných procesů a výrobků s cílem snížit dopad na životní prostředí, přičemž se k vývoji nových materiálů stále více využívají biopolymery. Ke zlepšení vlastností celulózy je možno využít několika modifikačních úprav, které umožní výrobu derivátů, což následně rozšiřuje pestrost aplikací v průmyslu. [22]



Obrázek 2 Strukturní vzorec celulózy [23]

2.1 Historie celulózy

I když jde o materiál, který je pro civilizace nezbytný díky využití v různých aplikacích už po staletí, nebylo toho mnohé známo o chemické struktuře, složení a morfologii. Těchto poznatků bylo dosaženo především díky sklizni, výběru a zpracování původních zdrojů celulózy a samotná podstata molekulární struktury byla odhalena teprve na počátku 19. století. Jedním z prvních vědců zabývajících se tímto problémem byl roku 1833 francouzský chemik Henri Braconnot, který využil kyselinu dusičnou pro rozpuštění řady látek rostlinného původu. Tímto mimo jiné získal první příklad nitrocelulózy, což původně nazval „xyloidin“. Díky nitraci bylo vyvinuto jedno z prvních umělých, vysoce hořlavých a v praxi téměř nepoužitelných celulózových vláken, které se ale zároveň staly pozitivním ukazatelem pro budoucnost využití tohoto materiálu v průmyslu. Dalším průkopníkem v oboru byl opět francouzský chemik Ansel Payen. Ten poukázal na to, že části rostlin, jako jsou semena, kořeny, listy, tkáň a další složky poskytují při extrakci pomocí amoniaku, vody, alkoholu a éteru vláknitou a mechanicky poměrně odolnou látku. Zde popsal, že se jedná o sacharidy

složené z pozůstatků škrobu a glukózy. Roku 1839 byla tato látka Francouzskou akademií pojmenována jako celulóza. Vědecký vývoj celulózy ale spolu s vyvíjejícím se průmyslem zaostával až do 80. let 19. století. [24]

2.2 Struktura a chemické vlastnosti

Jedná se o lineární polymer složený z asi 300-100 000 jednotek β -D-glukózy (monomer), které jsou spojeny pomocí β -(1-4)-glykosidických vazeb na C1 a C4 pozicích. Dlouhé řetězce celulózy jsou hustě osazeny hydroxylovými skupinami, jež vytvářejí inter- a intramolekulární vodíkové vazby, které spolu s van der Waalsovými silami pevně spojují tyto dlouhé řetězce celulózy do multikrystalické struktury. [25; 26] Díky této vysoce krystalické polysacharidové struktuře, vynikající biologické odbouratelnosti, biokompatibilitě a dobrým mechanickým vlastnostem je celulóza využívána pro přípravu mnoha funkčních materiálů. [27] Existuje několik krystalických modifikací celulózy. Celulóza typu 1 je získávána z přírodních dřevin a rostlin. Také některé druhy bakterií a pláštěnců produkují přírodní celulózu. Tento typ celulózy lze rozdělit na tzv. triklinickou (1α) a monoklinickou (1β), kdy v přírodě se setkáváme s kombinací těchto modifikací. Celulóza 1β převládá u dřevin a rostlin a její procento v celkovém objemu se liší v závislosti na druhu flóry. Například ve vyzrtné bavlně je obsažena asi ze 77 %. Naopak celulóza 1α je hlavní složkou řasové a bakteriální celulózy. Modifikaci 1α lze přeměnit na 1β , a to hydrotermální úpravou v alkalickém roztoku nebo úpravou tepelnou při 280 °C v inertním plynu. To nám naznačuje, že modifikace 1β je termodynamicky stabilnější než celulóza 1α . [28]

2.3 Zdroje a využití

Celulóza a její deriváty nachází své uplatnění v různých oblastech a technologiích. Využívána je například v biomedicině, bioelektronice, dále v textilním a papírenském průmyslu. Přibližně 33 % veškerých rostlinných materiálů je tvořeno celulózou. [27; 29] Jako jedním z nejdůležitějších zdrojů celulózy zůstává dřevo. Výzvy vyskytující se u tohoto zdroje je tvrdost způsobena trojrozměrnou polymerní sítí ligninu, který se váže se sacharidy a vytváří pevnou kompaktní strukturu. Problém tedy nastává v tom, že dřevo ve své čisté formě nelze rozpustit v běžných rozpouštědlech. Běžně se celulóza ze dřeva získává tzv. Kraftovým rozvlákněním, kde dochází k polochemické degradaci ligninové/hemicelulózové matrice za působení roztoků sulfidu sodného a hydroxidu sodného při vysokém tlaku a teplotě. [30]

Mezi dalšími zdroji celulózy lze zmínit také bakterie, kde se vyskytuje jako extracelulární mikrobiální produkt. Hlavním organismem produkujícím tento druh celulózy je bakterie *Komagataeibacter*. Dochází k vylučování do kultivačního vodního média přímo ve formě nanovláken, kde vzniká pelikula. Bakteriální celulóza je na rozdíl od dalších známých typů chemicky velmi čistá, protože neobsahuje látky jako pektin, lignin, hemicelulózu a další biogenní sloučeniny. Tento způsob získávání celulózy je v přítomnosti vysoce ekonomicky nákladný a environmentálně nevhodný, protože pro extrakci je využíváno množství korozivních chemikálií. Velké využití nachází bakteriální celulóza v biomedicině, konkrétně pro výrobu obvazů na poranění, ošetření poškozených periferních nervů, dále jako náhrada chrupavek a pro výrobu matric k podávání léčiv. [31]

2.4 Způsoby modifikace celulózy

Celulóza a její produkty čelí ve svém čistém stavu výzvám při nahrazování syntetických polymerů. Příklady problémů jsou špatná kompatibilita s matricemi, bobtnání a vysoká absorpce vlhkosti, což společně vede k tvorbě trhlin v křehkých matricích. Dále je potřeba zajistit dostatečné množství materiálu pro zpracování v souladu s aktuálními potřebami s ohledem na náklady pro výrobu a zejména funkčnost celulózových materiálů, která je v současnosti omezená. Proto, aby materiály plněné nebo přímo vyrobené z celulózy byly schopny konkurovat syntetickým polymerům, musí vykazovat vhodné vlastnosti pro koncového uživatele a také splňovat očekávání běžně používaných polymerů. K tomu je využíváno modifikací celulózy, kdy je zachována biodegradabilita a současně dochází ke změně mechanických vlastností, zlepšení kompatibility s matricemi a omezení absorpce vlhkosti, což rozšiřuje oblast využití materiálů v průmyslu. Modifikace vede k úpravě chemického složení nebo k zavedení určitých funkčních skupin na povrch celulózy. Mezi způsoby modifikace patří využití pojícího činidla, plazmových výbojů, mercerace, dále alkalické nebo peroxidové úpravy, acetylace a modifikace pomocí silanů. Způsoby modifikace povrchu vláken lze rozdělit na tři části, to je způsob fyzikální, chemický a biologický. [32]

V oblasti fyzikálních metod povrchové úpravy přírodních vláken se osvědčilo ošetření pomocí plazmatu. Tento způsob nejen výrazně zlepšuje mechanické vlastnosti vláken, ale také umožňuje zavedení funkčních skupin na jejich povrch. Tím je zvyšován potenciál tvorby pevných kovalentních vazeb s polymerní matricí. Společně tyto děje vedou ke vzniku

pevného rozhraní mezi samotnými vlákny a matricí. Podobných výsledků lze dosáhnout leptáním povrchu plazmatem, díky zvyšující se drsnosti vláken. [33]

Modifikací založených na chemických metodách je nespočet. Mezi nejhlavnější se řadí například již vyjmenované ošetření vláken silany, působením alkalického prostředí, peroxidy, manganistany atd. Výsledkem daných způsobů modifikace je mimo jiné výrazné zlepšení mechanických vlastností, k čemuž dochází při úpravě krystalické struktury a odstraněním oslabujících částí vláken, mezi které patří hemicelulóza a lignin. Chemickým ošetřením lze také docílit snížené absorpce vlhkosti a následného bobtnání nebo vytvoření silných chemických vazeb, což vede ke zlepšení mezifázových interakcí mezi matricí a vlákny. [34; 35]

Modifikace vláken lze docílit kromě fyzikálních a chemických metod také cestou založenou na biologických procesech. Příkladem je nedávná studie zabývající se konopnými a sisalovými vlákny. Vláknina působila jako substrát během procesu fermentace bakteriální celulózy, na něž byla nanášena vlákna nanocelulózy. Bylo zjištěno, že přibližně 6 % bakteriální celulózy přivedené na povrch rostlinných vláken vede k výraznému zlepšení mezifázové adheze s matricí polymeru. [36; 37]

2.4.1 Esterifikace

Esterifikace celulózy probíhá na celých polymerních řetězcích za vzniku konvenčních celulózových esterů. Také může docházet k esterifikaci na vnější straně vláken celulózy, aniž by byla porušena krystalická struktura. Pro větší počet esterů je možné využít esterifikace jak heterogenní, tak i homogenní. Pro výhradně povrchovou modifikaci přírodní celulózy je využíváno esterifikace heterogenní. To zároveň představuje jednu z primárních metod chemické modifikace a izolace nanocelulózy. Zavedení organických funkčních skupin pomocí esterifikace celulózy také patří k nejuniverzálnějším transformacím chemických modifikací celulózy. Zároveň umožňuje snadný přístup k širokému spektru hodnotných produktů prostřednictvím efektivních chemických metod. Jedná se o proces, při němž se jako acylační činidlo využívají karboxylové kyseliny za katalýzy silnými kyselinami anebo za využití aktivovaných derivátů, jako jsou chlorid kyseliny nebo anhydridy, a to s Lewisovou kyselinou, nebo se zásadou. [38]

2.4.2 Etherifikace

Principem etherifikace celulóзовých vláken je reakce jejich hydroxylových skupin působením etherifikačních činidel za alkalických podmínek. Tento způsob reakce lze rozdělit na tři druhy, ty jsou: hydroxyalkylační reakce, Williamsonova etherifikační reakce a Michaelova adiční reakce. Význam reakce nachází při konstrukci funkčních derivátů celulózy. Takto vzniklé ethery poté hrají významnou roli pro chemický průmysl denní potřeby a například při ochraně životního prostředí. [39]

Jedná se o proces chemické úpravy, přičemž dochází k modifikaci vláken a jejich povrchu graftováním monomerů, které jsou schopny usnadnit průběh reakce mezi řetězci polymerů a vlákny celulózy. Je tedy chemicky měněn povrch vláken, což umožňuje další způsoby modifikace, které nemají významný vliv na jejich morfologii a přirozenou strukturu. Konkrétně se jedná o esterifikaci, silanizaci, benzoylaci a acetylaci. Etherifikací dochází i ke zvýšení tepelné stability kompozitů. [39; 40]

2.4.3 Úprava povrchu celulóзовých vláken organosilany

Organosilany jsou definovány jako monomerní chemické látky na bázi křemíku, které jsou podobné uhlovodíkům. V jejich molekule se nachází alespoň jedna přímá vazba mezi atomem uhlíku a křemíku, zároveň jsou na dané atomy křemíku vázány anorganické a organické funkční skupiny. [41; 42]

Úpravy povrchu pomocí silanů patří mezi nejběžněji využívané způsoby modifikace pro přírodní vlákna. Jednou z výhod je schopnost interakce s matricí i vlákny, přičemž vznikají chemické vazby. Interakce chemického původu mezi vláknem a spojovacím činidlem na bázi silanu probíhá díky přítomným hydroxylovým skupinám na povrchu přírodních vláken. Na tento povrch se vzniklé silanoly vážou prostřednictvím těchto skupin nebo vodíkovými vazbami. [43; 44]

Jedním z nejužívanějších prekurzorů organosilanových funkčních skupin je hexamethyldisiloxan. Své uplatnění nachází v různých procesech zaměřujících se na plazmu, depozici a plazmovou polymerizaci. V současnosti je stále více využíván pro funkcionalizaci povrchů organických látek. Úpravy na bázi organosilanů s použitím tohoto prekurzoru obecně vedou ke vzniku hydrofobních až superhydrofobních povrchů, dále snižují aglomeraci vláken a absorpci vlhkosti. [45]

3 DEGRADACE POLYMERŮ

Degradace je popisována jako změna struktury polymerního materiálu v důsledku zkrácení jeho řetězce, tj. rozdělení makromolekul na fragmenty s nižší molekulovou hmotností. Povaha degradace může být rozdělena na fyzikální a chemickou. V důsledku chemických dějů, jako jsou síťování, oxidace způsobena teplem, eliminace nebo přerušení řetězce, jsou tyto změny nevratné. Jako další procesy lze zmínit depolymerizaci, přeměnu skupin atomů, absorpci, adsorpci a desorpci. Degradace vede k narušení kovalentních vazeb v hlavním řetězci materiálu, přičemž polymer ztrácí své původní fyzikální a chemické vlastnosti. Zde patří zejména molekulová hmotnost, mechanické vlastnosti, chemická struktura, křehnutí materiálu a změna struktury povrchu, snížení lesku, průhlednosti a změna zabarvení. K těmto změnám dochází s různou rychlostí a intenzitou a mohou se lišit v různých fázích. [46]

Proces, při kterém dochází k strukturálním změnám v materiálu nebo v jeho chemickém složení je označován jako aging (stárnutí). Tento děj má za následek také snížení molekulové hmotnosti a následné změny, co se funkčních vlastností daného polymeru týče. Vlivem procesů stárnutí probíhajících v polymerech dochází k jejich degradaci, která může být oxidační, tepelná, chemická, mechanická, způsobena radiací nebo biologická. Stárnutí lze rozdělit podle toho, zda k němu dochází samovolně (spontánní), nebo bylo iniciováno záměrně (nucené). Samovolné stárnutí je proces přirozený, ke kterému dochází u většiny materiálů a je způsobováno vnějšími (enviromentálními) a vnitřními faktory. Mezi vnější faktory patří degradace způsobena světlem, ionizujícím zářením, dále elektrickým, elektromagnetickým nebo ultrazvukovým polem, teplem, působením fyzikálního nebo chemického aktivního média, mechanickým zatížením, mikroorganismy atd. Průběh je často velice pomalý, nezastavitelný a nevratný. Mezi vnitřní faktory patří vnitřní pnutí materiálu, přítomnost katalyzátorů, složení materiálu, slabé vazby, reaktivní skupiny nebo trhliny. [46; 47]

Při zkoumání polymerů se degradace popisuje jako komplexní proces, kdy je polymerní materiál vystavován působení okolního prostředí a mechanického zatížení, přičemž ztrácí své původní vlastnosti. Jedná se většinou o proces nežádoucí, ke kterému neodvratně dochází. Jsou ale případy, ve kterých je řízená degradace polymerů užitečná. Příkladem je zlepšení zpracovatelnosti polymeru, možnost využití pro recyklaci či přirozený rozklad polymerů. Při zpracování polymerů je vysoká viskozita taveniny jedním z hlavních zdrojů problémů. Pokud by došlo k výraznému snížení viskozity, například o několik řádů, bylo by

možné podstatně snížit náklady na energii a techniku. Převážné množství termoplastů objevujících se v průmyslu je zpracováváno za teplot asi 120–350 °C. V mnohem vyšších teplotách dochází k násobnému snížení viskozity, což minimalizuje množství omezení, ať už v rámci technologie či ekonomiky. Tento způsob zpracování za vysokých teplot je ale problematický z důvodu tepelné nestability polymerů. Zpracování tedy probíhá v teplotních oblastech, kdy je viskozita dané taveniny poměrně vysoká. Tato viskozita je těsně pod hranicí tepelné stability polymerů. Optimalizace procesu tedy zahrnuje patrnou ztrátu strukturní integrity makromolekul. V převážné většině případů je součástí degradace polymerů také makromolekulární štěpení. Z tohoto důvodu lze samotný proces štěpení makromolekul na fragmenty různé velikosti a struktury označovat jako degradace polymerů. [48; 49]

3.1 Termální stabilita polymerů

Termální stabilita je schopnost daného materiálu odolávat rozpadu při jeho namáhání teplem. Jako nejvyšší teplota, na kterou lze používaný materiál zahřát, aniž by došlo k jeho degradaci nebo rozpadu, je značena jako maximální teplota. [50] U termoplastických polymerů může dojít k měknutí, tavení a tečení materiálu. Změna teploty na reaktoplasty působí tak, že dochází oslabení mechanických vlastností. [51] Proto, aby byly získány hodnoty termální stability polymerů, jsou prováděny testy, podle kterých je možné určit odolnost polymeru a jeho taveniny vůči změně molekulární struktury. Výsledky měření závisí na čase, teplotě, složení materiálu a dále na přítomnosti nečistot nebo vlhkosti. Reologické vlastnosti polymerů, především smyková viskozita, patří mezi vlastnosti velice citlivé na změny molekulové hmotnosti polymeru. Proto poskytuje sledování těchto parametrů informace i o termální stabilitě. Tyto testy mají své využití v průmyslu, kdy je možné ověřit stabilitu vzorku polymeru během skutečného procesu (např. vstřikování nebo vytlačování) anebo při reologických zkouškách. [52]

Termální degradace polymeru je velice složitý proces, při kterém může docházet například k náhodnému štěpení, eliminaci postranních skupin nebo depolymerizaci. Tyto děje vedou ke změnám vlastností polymerů a jejich molekulové hmotnosti. Degradace, její rychlost a rozsah probíhající iontovou, radikálovou nebo smíšenou cestou je pozorovatelná pomocí změn hmotnosti vzorku, molekulové hmotnosti, detekcí a kvantifikací změny reakční entalpie a kvalitativní analýzou těkavých vedlejších produktů. [53]

Při výběru typu polymeru pro konkrétní aplikaci jsme omezeni teplotním rozsahem použitelnosti daného materiálu. Tato hodnota určuje teplotu, kdy si polymer zachovává své vlastnosti, kvůli kterým byl pro dané využití zvolen. Pro reaktoplasty a pryže dochází při zvýšení teploty k minimálním fyzikálním změnám. Pro semikrystalické termoplasty je definována teplota tání (T_m), pro termoplasty amorfni a semikrystalické polymery teplota skelného přechodu (T_g). Body popisující změnu vlastností existují jen jako teoretický teplotní rozsah použitelnosti, kvůli externím vlivům. [54]

3.2 Způsoby měření termální stability polymeru

Pro hodnocení termální stability polymerů a dalších materiálů existuje široká škála analytických metod. Mezi nejvýznamnější patří termogravimetrická analýza (TGA), měření pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru (DSC), infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) a dynamická mechanická analýza (DMA).

3.2.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrie je způsob termální analýzy, kde dochází ke změně hmotnosti materiálu, to v závislosti na zvyšující se teplotě nebo v závislosti na čase. Změnu hmotnosti vzorku je možné detekovat s velkou přesností, což umožňuje přesné určení nejmenších změn chemických a fyzikálních vlastností. [55] Analýzou je možné zjistit termální a oxidační stabilitu polymeru, složení vícesložkového systému, kinetiku rozkladu materiálu, obsah vlhkosti a těkavých látek v materiálu, vliv reaktivní nebo korozivní atmosféry na materiály a další. TGA se provádí v různých plynných prostředích v závislosti na měřeném materiálu. [56]

Termogravimetrická křivka je vykreslována jako závislost hmotnosti vzorku na teplotě nebo na čase v dané atmosféře. Výsledná křivka pak poskytuje důležité informace o složení měřeného materiálu, stabilitě a tepelném chování. Typicky se graf skládá z oblastí, které jsou pro měření charakteristické. Počáteční oblast zůstává běžně konstantní, jelikož nedochází k žádné významné degradaci nebo odpařování. Následuje první úbytek hmotnosti vzorku, který je z velké části zapříčiněn odpařením vlhkosti a těkavých látek. Tento děj nastává ještě při relativně nízkých teplotách. Další úsek se vyznačuje vysokým úbytkem hmotnosti, kdy dochází k rozkladu hlavních složek vzorku. Teplota rozkladu závisí na povaze materiálu. Konečná fáze je poté stabilní, tzn. nedochází k dalšímu rozkladu a zbývající hmotnost vzorku je složena z dále nespálitelných zbytků.

Při analýze je běžně využíváno různých inertních i reaktivních plynů. Mezi inertní plyny jsou řazeny například argon, helium nebo dusík, které jsou potřebné k zabránění průběhu oxidace a dalších reakcí. To umožňuje určit mechanismus rozkladu a tepelnou stabilitu. Naopak k napodobení oxidačního prostředí je vhodné využít kyslíku jako reaktivního plynu, kdy je demonstrováno chování materiálu v podmínkách oxidace, a zároveň také reálný proces hoření. [57]

Během měření je také využíváno protektivních plynů, které slouží k ochraně váhy před působením různých plynných koroziv. Ty mohou v přístroji vznikat spalováním daného materiálu, který je zrovna měřen. Často jsou používány suché inertní plyny, jakou jsou dusík nebo argon a jejich průtok je asi 30 ml/min. Kromě ochranných plynů jsou také někdy zapotřebí plyny proplachovací sloužící k odstranění vzniklých plynných reakčních produktů z pece. Zde lze například použít helium, jelikož zlepšuje také přenos tepla ze stěny pece na měřený vzorek. [58]

3.2.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetr je využíván k měření a analýze reakce polymerů na teplo. Charakterizace polymerního materiálu je dána teplotou tání, krystalizace, teplotou skelného přechodu a tepelnou kapacitou. Běžný způsob měření pomocí DSC probíhá tak, že dochází k měření přestupu tepla pomocí porovnání referenčního vzorku se vzorkem obsahujícím testovaný materiál. [59]

Měření probíhá tak, že dochází k ohřevu (nebo chlazení) dvou nádob při konstantní rychlosti, kdy v jedné je obsažen zkoumaný vzorek a druhá je prázdná (pro referenci). Běžně se rychlost změny teploty pohybuje okolo 10–20 °C/min. Je měřen rozdíl tepelného toku mezi první a druhou nádobou, který je dán složením vzorku a fázovými změnami v něm probíhajícími. Tato hodnota je poté vynášena v grafu proti teplotě. [60]

3.2.3 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Metoda je založena na adsorpci světla, ke kterému dochází v infračervené oblasti elektromagnetického spektra většinou molekul daného vzorku. Výsledná molekulární absorpce a transmise vytváří molekulární otisk vzorku s píky absorpce. Ty odpovídají frekvencím vibrací mezi vazbami atomů. [61]

Způsob analýzy, pomocí níž lze získat informace o degradaci a chemickém charakteru polymerů za využití FTIR, je infračervená emisní spektroskopie s jedním paprskem. Při

tomto měření dochází k emisi infračerveného záření zahříváním materiálem, které je následně přímo analyzováno FTIR spektrometrem za účelem získání spektrálních dat. [62]

3.3 Degradace vlivem povětrnostních podmínek

Pokud není daný polymer v uzavřeném systému nebo obklopován inertními plyny, působí na něj dlouhodobá termooxidační degradace. Aby byly zpomaleny nebo eliminovány účinky degradace, jako jsou chemická modifikace či ztráta mechanických a fyzikálních vlastností, je s rozvojem polymerního průmyslu stále intenzivněji zkoumán i průběh těchto procesů. [63] Iniciace degradace polymeru obvykle probíhá na povrchu a postupně se dostává do objemu materiálu. Degradace vlivem povětrnostních podmínek je převážně způsobována teplem (tepelná degradace), ionizujícím zářením (radiodegradace), světlem (fotodegradace), degradací způsobenou mechanickým namáháním nebo působením bakterií, hub a enzymů (biodegradace). [64]

Při oxidativní degradaci dochází k rozpadu makromolekul za přítomnosti a působení kyslíku. Specifický průběh záleží pak na struktuře, morfologii a krystalinitě polymeru a rychlost je dána počtem dvojných vazeb v řetězci makromolekuly. K pomalé reakci s kyslíkem dochází u většiny polymerů. U polyolefinů a polystyrenu (PS) k oxidaci dochází vždy před biodegradací, a to v jakékoliv fázi života polymeru, tzn. během výroby, užívání nebo skladování. Konkrétně u polyolefinů dochází i s mírným navýšením počtu dvojných vazeb ke zvýšení jejich stability. Vytvářejí se volné radikály, které následně podléhají dalším reakcím. Může docházet k jejich vzájemné interakci nebo k odstranění vodíku z řetězce polymeru. Tento způsob degradace lze iniciovat třemi faktory, a to působením tepla, UV zářením nebo mechanickým namáháním v přítomnosti kyslíkové atmosféry. Při degradaci dochází jak ke změnám chemické struktury polymeru, tak k postupnému vzniku trhlin a rýh, což vede buď ke snížení molekulové hmotnosti, kdy k poklesu dochází při přerušení vazeb, nebo naopak bude docházet ke zvýšení, což je dáno zesíťováním nebo větvením řetězce. Oxidativní degradaci lze rozdělit podle mechanismu průběhu na tepelnou oxidaci a fotooxidaci. Tepelná oxidace probíhá za současné interakce polymeru s kyslíkem při vysoké teplotě a může se rozšířit do všech částí materiálu. Oproti tomu fotooxidace způsobená UV zářením zasahuje pouze do povrchové a podpovrchové vrstvy, což je dáno omezenou prostupností tohoto záření. Při oxidaci polymeru může docházet podél řetězce nebo na jeho koncích k vzniku karbonylových, hydroxylových, aldehydových skupin nebo také peroxidů. Oxidace má za následek také oslabení mechanických vlastností, které jsou pro daný materiál

klíčové. K tomu dochází narušením molekulárních řetězců, kdy výsledkem je změkčený povrch nebo sekundárním zesíťováním, což naopak zapříčiní přílišnou křehkost polymeru. Výsledkem je tedy tepelná oxidace nebo přerušení vazeb v hlavním řetězci makromolekuly. Tento děj nastává, pokud je tepelná energie vyšší než energie potřebná k přerušení vazeb. Při fotooxidaci dochází k disproportionaci nebo rekombinaci radikálů a mikroradikálů. [65]

3.4 Chemická degradace a biodegradace

Výsledkem přímého působení různých chemických sloučenin na polymerní materiál je chemická degradace. Mezi tyto látky způsobující tento typ degradace mohou být řazeny: zásady, kyseliny, reaktivní plyny a rozpouštědla. Při přípravě různých kompozitů lze měnit rychlost a mechanismus degradace pomocí přidání plniv a aditiv. V případě plniv může docházet k ovlivnění těchto dějů i výskytem nečistot, povrchově aktivních částí a látek upravujících povrch. [66]

Biodegradace je založena na procesech chemicko-biologického charakteru vyvolaným působením enzymů vylučovaných mikroorganismy na polymer. Patří zde houby a bakterie, nacházející se na povrchu materiálu. V důsledku změn chemicko-fyzikálních a mechanických vlastností dochází ke zkrácení polymerních řetězců a odstranění jejich fragmentů. [67] Proces biodegradace může být dělen na aerobní, který probíhá za přítomnosti kyslíku a produkty rozkladu jsou CO_2 , biomasa a voda, anebo anaerobní, kdy vzniká metan místo CO_2 . Mezi faktory pozitivně ovlivňující proces biodegradace patří: nízký stupeň krystalinity, malá molekulová hmotnost, vysoký podíl amorfní fáze, přítomnost jednoduše hydrolyzovatelných funkčních skupin a hygroskopičnost polymeru. [68] Součástí zkoumání biodegradace jsou také biologicky rozložitelné materiály, které se čím dál častěji objevují na trhu jako alternativa ke konvenčním polymerům. To je dáno jejich schopností se rozkládat v mnohem menším časovém intervalu oproti běžně využívaným polymerům a jsou tak méně škodlivé pro životní prostředí. K rozkladu dochází během několika měsíců až let v závislosti na podmínkách, ve kterých se polymer nachází. Oproti tomu syntetické polymery na bázi ropy vyžadují až stovky let. [69]

II PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Práce navazuje na studii M. Janíčka, O. Krejčího a R. Čermáka [70], ve které byla zkoumána termální stabilita povrchově esterifikované celulózy a jejich kompozitů s polyolefinovou matricí. Hydrofobizovaný celulózový prášek působil jako potenciální plnivo v nepolární polyolefinické matrici. Hydrofobizace byla provedena heterogenní esterifikací za využití tří karboxylových kyselin s různou délkou řetězce (3, 8 a 18 uhlíků). Termální stabilita byla následně testovaná pomocí termogravimetrie. Ta ukázala, že povrchově esterifikovaná celulóza je podstatně méně stabilní oproti běžné celulóze.

Cílem této práce bylo zjistit, jakým způsobem ovlivní termální stabilitu kompozitů polypropylenu silanizovaná celulózová vlákna. Modifikace byla prováděna pomocí organosilanů s různou délkou alkylového řetězce (3, 8 a 18 uhlíků). Po přípravě modifikovaných celulózových vláken z nich byly připraveny směsi s polypropylenem, u kterých byl také zkoumán vliv na termální stabilitu.

5 PŘÍPRAVA A MODIFIKACE PLNIVA

Při modifikaci bylo připraveno objemné množství vzorků povrchově upravených celulóзовých vláken Cellulose fibers (C6228, medium) zakoupených ze Sigma-Aldrich, u kterých byl obměňován typ organosilanu, poměr objemu reakční směsi (vody a etanolu), teplota, čas modifikace a další (viz. Tabulka 1).

Tabulka 1 Popis modifikací celulóзовých vláken

Název modifikace	Etanol/Voda [%]	Zkratka organosilan	Název organosilanu	Mercerizace	Trvání mod. [h]	Teplota [°C]
Cel-C18-a	80/20	C18	Oktadecyltriethoxysilan	Ne	8	70
Cel-C18-b	60/40	C18	Oktadecyltriethoxysilan	Ano	6	80
Cel-C8	60/40	C8	Oktyltriethoxysilan	Ano	6	80
Cel-C3	60/40	C3	Propyltriethoxysilan	Ano	6	80

Nejprve byl v kulaté baňce o objemu 250 ml připraven roztok vody s etanolem. Pomocí koncentrované kyseliny octové (99 %) bylo upraveno pH roztoku na $\text{pH} = 4$. Směs byla přivedena na teplotu 70-80 °C pomocí topné desky s přesným teploměrem, kdy byl po dosažení této teploty přidán organosilan. Směs byla míchána pod refluxním chladičem spolu s magnetickým míchadlem po určenou dobu. Po uplynutí této doby byla do směsi přidána navážka celulóзовých vláken, a to za stálého míchání. Po definovaném čase byl vzniklý roztok odstaven z topné desky a ponechán k ochlazení na laboratorní teplotu. Roztok byl poté promýván pomocí etanolu a odstřeďován za využití centrifugy při současné kontrole pH. Tento proces byl opakován až do doby, kdy měl roztok hodnotu $\text{pH} = \pm 6$. Odstředěná modifikovaná celulóza byla dále převedena do petriho misky a sušena při 60 °C v sušárně až do ustálené hmotnosti.

Celulóзовá vlákna byla modifikována různými organosilany lišící se délkou alkylového řetězce. Nicméně v prvním kroku byla vlákna celulózy modifikována pomocí organosilanu C18. Pokus byl prováděn v poměru reakční směsi (voda/etanol v poměru-80/20), modifikace probíhala po dobu 8 hodin při teplotě 70 °C. Výsledky termální stability takto upravených vláken neprokázaly zásadní rozdíl ve srovnání s čistými celulóзовými vlákny. Proto byla celulóзовá vlákna před dalším pokusem silanizace předupraveny mercerizací.

Jedná se o způsob alkalické úpravy, která je častá pro modifikace různých rostlinných vláken, jejíž cílem je odstranit lignin a hemicelulózu ze stěn buňky, čímž dochází ke snížení počtu hydrofilních hydroxylových skupin. Zároveň také dochází ke změnám v krystalinitě,

protože vzniká amorfni vrstva, ve které se celulóza odděluje na větší vzdálenosti. Mezi molekulami jsou degradovány hydroxylové skupiny a vzniklé OH reagují s H-OH. Volné radikály pak vytváří síť, která zlepšuje v molekulárním řetězci celulózy různé vlastnosti, jako jsou pevnost v tahu, struktura buněk a orientace vláken. Mercerizace přispívá i ke zvětšení efektivní plochy celulózy, k čemuž dochází při této alkalické úpravě rozdělováním vláken od sebe. To vede k lepší interakci mezi maticí a vlákny a případnému navázání dalších látek. [71; 72; 73]

Nejprve byl připraven 10% roztok z granulí hydroxidu sodného. Roztok byl magnetickým míchadlem rozmíchán, přičemž do něj byla přidána čistá, usušená celulózová vlákna. Tento proces chemické úpravy probíhal po dobu 4 hodin za stálého míchání. Po uplynutí byl roztok odstřeďován za současného vymývání v destilované vodě pro ukončení reakce. Následně byl se stejným úmyslem vymytý roztok neutralizován pomocí kyseliny octové a opět vymyt. Mercerizovaná celulóza byla převedena do petriho misky a sušena do ustálené hmotnosti v sušárně při teplotě 60 °C.

Po tomto kroku již následovala samotná modifikace organosilanem dle popisu výše, byla pouze zvýšena teplota na 80 °C, což by mělo podle literatury zvýšit kvalitu modifikace. Modifikovaná celulózová vlákna Cel-C18-b byla opět odstřeďována za současného vymývání etanolem pro zbavení nadbytečného a nezreagovaného organosilanu a zneutralizování pH. Takto zpracovaná vlákna byla opět převedena do petriho misky a vysušena při 65 °C v sušárně do ustálené hmotnosti. Vysušená modifikovaná vlákna byla termogravimetricky analyzována.

Po zhodnocení výsledků měření, které jsou podrobněji diskutovány v kapitole 7.1.1. bylo usouzeno, že se jedná o optimální proces modifikace celulózových vláken a postup byl tedy opakován i pro modifikace za využití organosilanu C3 a C8.



Obrázek 3 Aparatura pro modifikace celulóзовých vláken

6 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Příprava směsi PP s celulózovými vlákny byla prováděna na mikrohnětiči HAAKE Minilab Micro Compounder, který bylo nutné předem zahřát na 200 °C. Celková hmotnost směsi byla 6 g a pro každou modifikaci byl připraven vzorek s 10 hm % celulózových vláken (Tabulka 2). Navážka pak byla tvořena 0,60 g vlákny a 5,40 g polymerem. Při rychlosti 20 ot/min bylo střídavě přidáváno vždy malé množství polypropylenových granulí a celulózových vláken. Po nasypání celkové navážky obou materiálů byla směs homogenizována po dobu 7,5 min při 45 ot/min. Následně byla směs vytlačena z mikrohnětiče při 70 ot/min, přístroj byl následně pečlivě očištěn a postup byl opakován pro další přípravu směsí s různě modifikovanými celulózovými vlákny



Obrázek 4 HAAKE Minilab mikrohnětič

Takto připravené směsi byly dále zpracovány na zkušební tělíska ve formě destiček. Vypočítané a navážené množství materiálu bylo vloženo do forem o vnitřních rozměrech 15x15x1 mm. Lisování probíhalo 5 minut, po uplynutí této doby následovalo ochlazení formy po dobu 10 minut ve studeném lisu. Takto připravené destičky byly vytaženy z formy a popsány (Tabulka 2).

Tabulka 2 Popis připravených směsí

Název směsi	Modifikace	$m_{\text{celulóza}}$ [hm.%]
PP+Cel-C18-b	Cel-C18-b	10
PP+Cel-C8	Cel-C8	10
PP+Cel-C3	Cel-C3	10

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

Po ustanovení postupu modifikace a přípravě všech vzorků celulóзовých vláken s různou délkou řetězce organosilanu a následně jejich směsí s polypropylenem bylo potřeba tyto vzorky analyzovat. Připravená modifikovaná celulóзовá vlákna byla porovnána s čistými celulóзовými vlákny pomocí termogravimetrické analýzy a skenovacího elektronového mikroskopu. Pomocí TGA byly také testovány vytvořené směsi s polypropylenem.

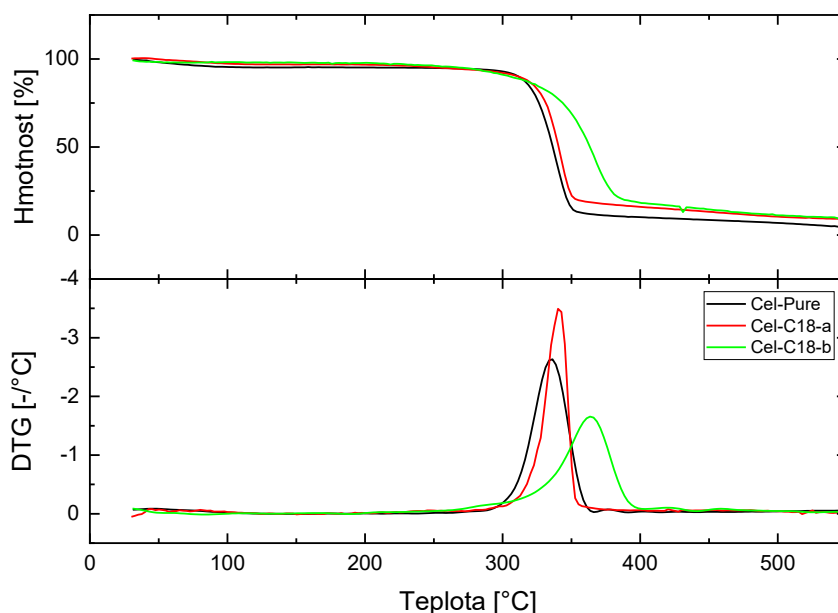
7.1 Charakterizace celulóзовých vláken

7.1.1 TGA

Pro měření termální stability samotných modifikovaných celulóзовých vláken a také vytvořených polypropylenových směsí byl použit termogravimetr NETZSCH STA 44F1. Jako první bylo naváženo přibližně 5 mg čistých nemodifikovaných vláken, které sloužily jako referenční vzorek pro připravené modifikace. Navážka vzorku byla převedena do předem zvážených malých korundových (Al_2O_3) kelímků, které byly následně spolu se vzorkem vloženy do konkrétní pozice v přístroji. Hodnoty hmotností misek a vzorků byly zadány do počítače, přičemž byla nastavena vhodná metoda měření. Pro vzorky modifikované celulózy byla zvolena teplota (25–600 °C) při rychlosti 20 K/min v atmosféře argonu. Poté probíhalo samotné vyhodnocení.

Nejprve byly zkoumány modifikace celulóзовých vláken s organosilanem C18 (Cel-C18-a, kde písmeno *a* značí první pokus modifikace, Cel-C18-b, kde písmeno *b* značí druhý pokus modifikace), kde bylo zjišťováno, jakým způsobem byla ovlivněna jejich tepelná stabilita. Tyto vzorky byly porovnávány s čistými celulóзовými vlákny Cel-Pure (viz. Obrázek 5). Původní pokles hmotnosti pozorován okolo teploty 100 °C lze připsat odpaření zbytkové vlhkosti. Tento mírný pokles je pozorovatelný u všech měření. Jako první ze vzorků byla tedy měřena čistá vlákna, která nadále sloužila jako referenční vzorek a dále vlákna modifikovaná. Z obrázku 5 lze vyčíst, že u vzorku modifikované celulózy bez mercerizace Cel-C18-a byla termální stabilita zlepšena jen zanedbatelně. Při této modifikaci byl také využit odlišný poměr reakční směsi (voda/etanol), teplota při modifikaci byla nastavena na 70 °C a nebyla provedena mercerizace. Dalším měřeným vzorkem byl Cel-C18-b, který viditelně vykazuje vyšší tepelnou stabilitu, což by mohlo naznačovat pozitivní vliv mercerizace na průběh modifikace. Viditelný byl rozdíl i u zbytkové hmotnosti na konci

měření, kde je vyšší hmotnost popela pozorovatelná u všech modifikovaných vzorků ve srovnání s Cel-Pure. Nejvyšší zbylá hmotnost byla naměřena u vzorku Cel-C18-b.



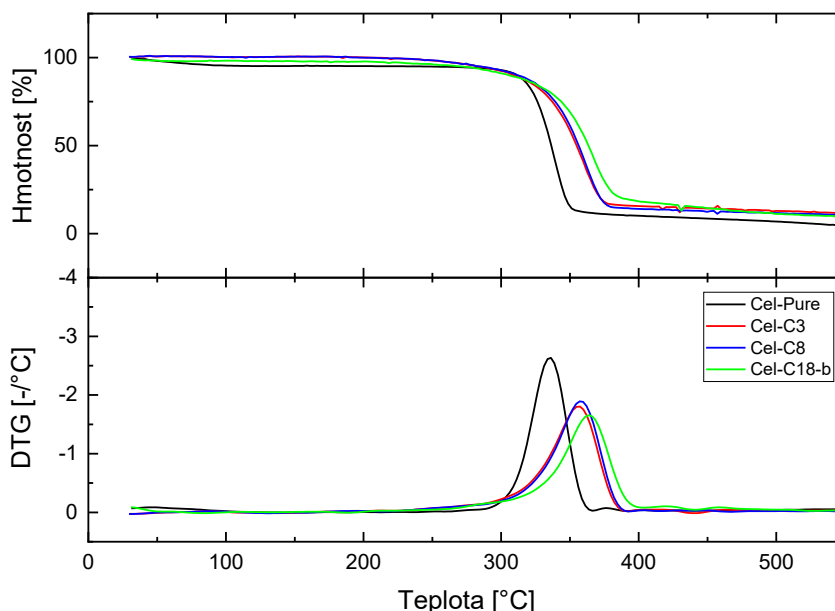
Obrázek 5 Graf závislosti zbytkové hmotnosti na teplotě a první derivace křivky pro modifikace s organosilanem C18

Pro naměřené hodnoty v grafu závislosti úbytku hmotnosti na teplotě byla pro zkoumané modifikace celulózy následně provedena jejich derivace. Tento způsob matematické úpravy viditelný ve spodní části obrázku 5 sloužil k přesnému určení hlavního bodu, ve kterém bylo při dané teplotě dosaženo nejrychlejšího úbytku hmotnosti. Vrchol píku odpovídá hodnotě inflexního bodu původní termogravimetrické křivky je přesně znázorněn v tabulce (Tabulka 3). Tato hodnota slouží k vyjádření a popisu tepelné stability. Tepelná stabilita vzorku Cel-C18-b je značně vyšší, a to o asi 27 °C, oproti čistým vláknům celulózy, proto byla tato modifikace vybrána jako reprezentativní pro vzorky Cel-C18. Při měření docházelo k působení možných externích dějů způsobujících vznik občasného šumu v grafech. Proto, aby nebyly ovlivněny výsledky měření, bylo pomocí aplikace Origin verze 2019b provedeno vyhlazení grafů.

Tabulka 3 Hodnoty inflexního bodu pro dané modifikace

Název modifikace	Inflex [°C]
Cel-Pure	336
Cel-C18-a	340
Cel-C18-b	363

Měření tepelné stability bylo stejným způsobem provedeno i pro zbývající modifikace s využitím odlišných organosilanů (C3 a C8) a jejich porovnání je zaznačeno v obrázku 6. Vzorky byly opět porovnávány s čistými vlákny celulózy Cel-Pure. Mezi modifikacemi Cel-C3 a Cel-C8 je viditelný minimální rozdíl, kde se jednotlivé křivky téměř kopírují. Tato podobnost je znázorněna i v tabulce (Tabulka 4), která popisuje konkrétní hodnotu inflexního bodu jako 357 °C, což je o 21 °C lepší tepelná stabilita ve srovnání s čistou celulózou. Obě modifikace byly prováděny identicky jako Cel-C18-b, pouze s rozdílnou délkou řetězce užitého organosilanu. Při porovnání lze pozorovat nejvyšší tepelnou stabilitu u vzorku Cel-C18-b, z čehož lze konstatovat, že délka alkylového řetězce organosilanu má vliv na tepelnou stabilitu celulóзовých vláken. Tento poznatek lze pozorovat i v tabulce 4 znázorňující hodnoty tepelné stability.



Obrázek 6 Graf závislosti zbytkové hmotnosti na teplotě a první derivace křivky pro modifikace s organosilanem C3, C8, C18

Tabulka 4 Hodnoty inflexního bodu pro dané modifikace

Název modifikace	Inflex [°C]
Cel-Pure	336
Cel-C3	357
Cel-C8	357
Cel-C18-b	363

7.1.2 SEM

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) je zařízení využíváno ke zkoumání materiálu a jeho povrchu, kdy je svazek elektronů zaměřen na vzorek s urychlovacím napětím asi 30 kV. Při interakci vzorku s elektrony dojde k vyslání signálu do detektorů, které tyto signály kombinují a vytváří obraz. Dopad elektronů způsobí elastický rozptyl atomového jádra nebo elektronů na vnějším obalu s podobnou energií. Pokud je úhel elastického rozptylu dopadajících elektronů větší než 90°, je svazek označován jako zpětně rozptýlený. Takové svazky poskytují informace o složení a topografii. Nepružný rozptyl nastává při interakci dopadajících elektronů s elektrony a atomy vzorku. Zrychlené elektrony předávají značnou energii atomům vzorku, což způsobuje excitaci elektronů materiálu a následný vznik sekundárních elektronů. Takto generované elektrony jsou pro určení topologie a dalších informací, jako jsou rozměry částic, přesnější a lépe viditelné. [74]

Pro účely optické a následně prvkové analýzy celulóзовých vláken byl vzorek připraven s ohledem na požadavky skenovací elektronové mikroskopie, při které je vyžadována určitá míra vodivosti a stability vzorku ve vakuu. Nejprve byla celulózová vlákna důkladně vysušena, aby se předešlo odpařování vody při pozorování. Sušení bylo provedeno v laboratorní sušárně při teplotě 60 °C. Po vysušení byl malý objem vláken nanesen na standardní SEM kovový držák, který byl předem opatřen oboustrannou vodivou uhlíkovou páskou, aby bylo dosaženo dostatečného kontaktu mezi vzorkem a držákem a zároveň nebylo nijak negativně ovlivněno měření. Takto připravený vzorek byl pomocí stlačeného vzduchu ofoukán, aby byla vlákna rovnoměrně rozprostřena a tvořila vrstvy, které by mohly být na snímcích nepřehledné a nevhodné pro analýzu.

Jelikož je celulóza nevodivý materiál, bylo nezbytné vzorek opatřit tenkou vodivou vrstvou. K tomu je využíváno naprašovače viditelného na obrázku 7, konkrétně (Sputter Coater SC7620 značky Quorum), kde je ve vakuové komoře nanesena směs zlato-palladium ve velice tenké vrstvě na zkoumaný vzorek. Tato vrstva o tloušťce několika nanometrů

umožňuje rozptýl nabitých elektronů během skenování a zajišťuje získání kvalitního obrazu bez výbojů a nabíjení povrchu.

Takto připravené vzorky byly následně umístěny do komory skenovacího elektronového mikroskopu (Phenom XL G2 Desktop – Obrázek 8) a analyzovány při námi určených parametrech.

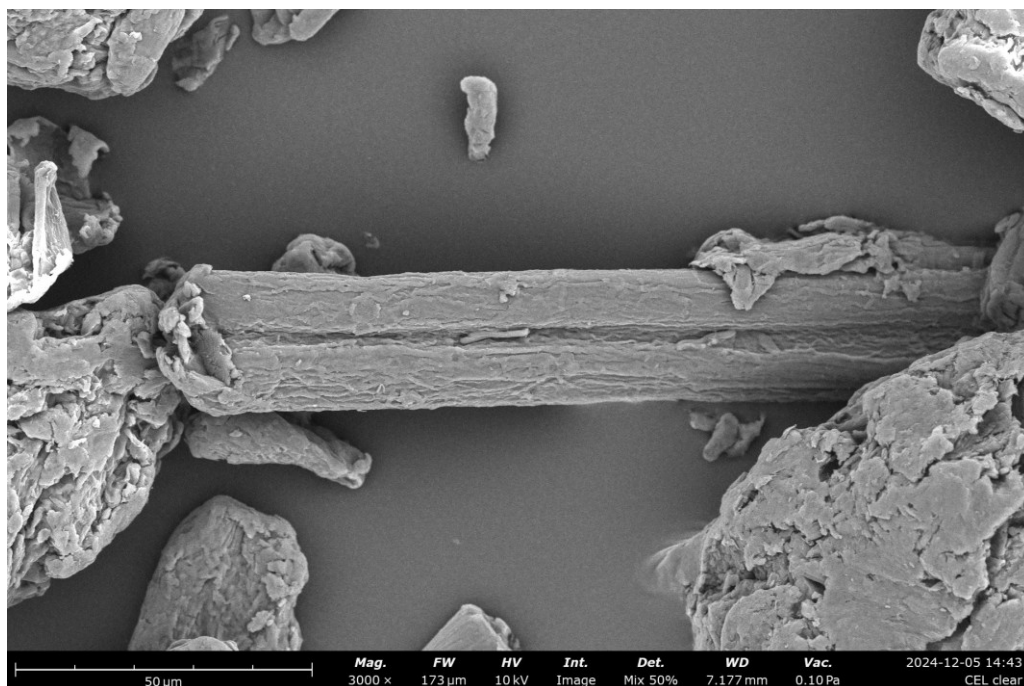


Obrázek 7 Katodový naprašovač Sputter Coater SC7620



Obrázek 8 Skenovací elektronový mikroskop Phenom XL G2 Desktop

Mikroskopické snímky byly vytvořeny za účelem vizuální a prvkové analýzy vzorků celulóзовých vláken. Zkoumán byl rozdíl mezi čistými, mercerizovanými a modifikovanými vlákny. Úkolem bylo porovnat tyto vzorky a zjistit, jestli a jakým způsobem došlo ke změně povrchu celulóзовých vláken. Zvolené mikroskopické snímky byly pořízeny při 3000 x zvětšení a urychlovací napětí bylo nastaveno na hodnotu 10 nebo 15 kV. Konkrétní hodnota byla vybrána podle potřeby, kvality snímku a typu vzorku. Hodnota tlaku ve vakuu byla stanovena na 0,10 Pa.



Obrázek 9 Mikroskopický snímek čistých celulóзовých vláken

Nejprve byly zkoumány čistá celulóзовá vlákna (Obrázek 9). Dominantním prvkem snímku je jedno výrazné vlákno protínající střed obrazu v horizontálním směru. Jedná se o typickou celulóзовou strukturu vlákna, kde lze vidět protáhlý válcovitý tvar, s relativně rovnoměrným průměrem a povrchovou texturou, která vykazuje známky fibrilace a jemného podélného rozvrstvení. Na vlákno jsou na několika místech navázány fragmenty menších částic nepravidelného tvaru. Pravděpodobně se jedná o zbytky jiných vláken, mechanicky uvolněné úlomky, které vznikly při přípravě vzorku, případně nečistoty. Měřítka uvedené ve spodní části obrázku (50 μm) spolu se zobrazenými rozměry potvrzuje mikrometrové rozměry vláken. Pro čistá celulóзовá vlákna byla následně vytvořena prvková analýzy (Tabulka 6).

Tabulka 5 Prvková analýza pro čistá celulóзовá vlákna (Obrázek 9)

Číslo prvku	Značka	Název	Atomová koncentrace [%]	Hmotnostní koncentrace [%]
6	C	Uhlík	60,40	52,00
8	O	Kyslík	39,41	45,20

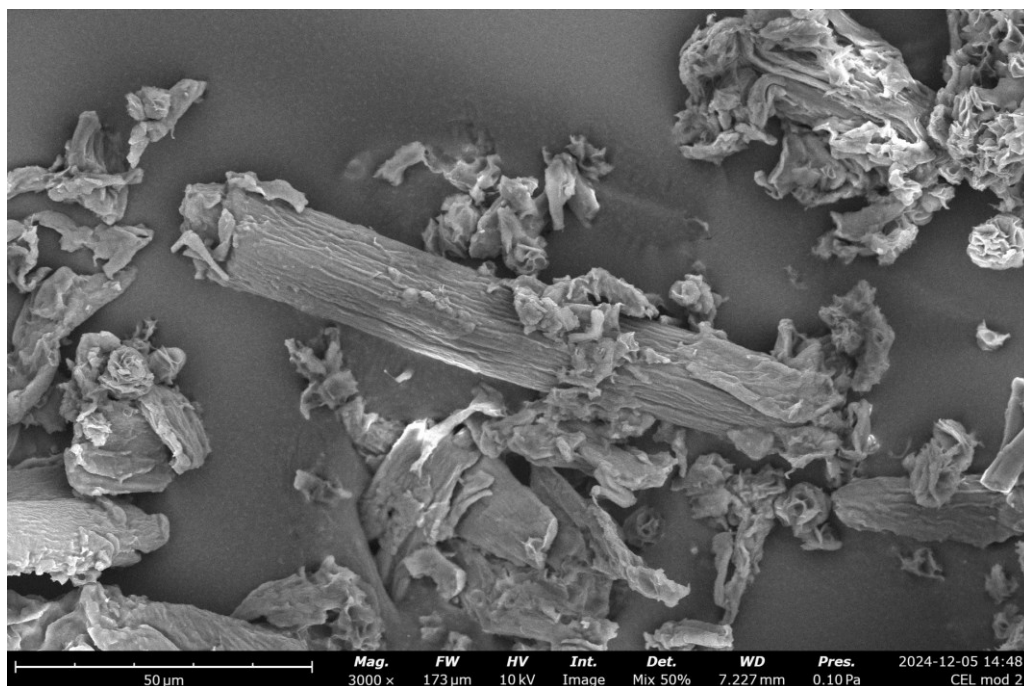
Prvkovou analýzou byly identifikovány prvky vyskytující se na povrchu vláken a v jeho blízkém okolí. Přítomnost prvků jako jsou uhlík a kyslík je samozřejmostí a odpovídá strukturnímu vzorci celulózy. Tato analýza byla vytvořena pro porovnání vzorku čistých

vláken spolu s vlákny, která prošly mercerizací a následnou modifikací (konkrétně organosilanem C18).



Obrázek 10 Mikroskopický snímek mercerizovaných celulóзовých vláken

Na snímku (Obrázek 10) jsou pro porovnání s čistými celulóзовými vlákny zobrazeny vlákna, která byly předem mercerizována pomocí roztoku hydroxidu sodného. V důsledku této chemické úpravy lze pozorovat částečně drsnější povrch vláken s drobným nabobtnáním, odlupujícími se částmi a vyšším výskytem fragmentovaných a narušených vláken. Lze také usoudit, že k některým dějům mohlo dojít i mechanickým narušením vláken při samotné mercerizaci. Ze snímků a s vědomím, že se jedná o mercerizované vzorky lze zamýšlet, že jde o materiál s lepší schopností vázat další látky nebo vytvářet mechanické propojení v kompozitních materiálech.



Obrázek 11 Mikroskopický snímek modifikovaných celulóзовých vláken (předem mercerizované)

Na obrázku 11 jsou zachycena celulóзовá vlákna, která byla nejprve mercerizována a následně modifikována organosilanem C18. Při srovnání se snímek mercerizovaných vláken (Obrázek 10) lze pozorovat částečné zachování struktury, tedy určitou drsnost a štěpivost. Zároveň vzorek vykazuje odlišné znaky. Příkladem je například poměrně vyšší kompaktnost materiálu na vláknech. Lze zamýšlet, že se jedná o působení organosilanu, který by mohl způsobit vznik siloxanových vrstev. Ty vznikají reakcí silanových skupin organosilanu s hydroxylovými skupinami celulóзы. Celkově vlákna po modifikaci C18 silanem vykazují částečně ucelenější strukturu.

Tabulka 6 Prvková analýza pro modifikovaná celulóзовá vlákna (Obrázek 11)

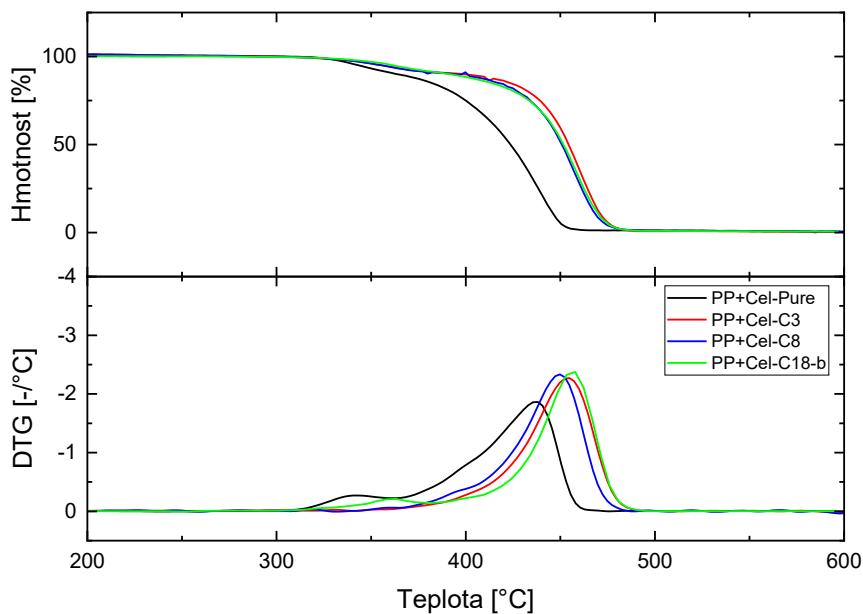
Číslo prvku	Značka	Název	Atomová koncentrace [%]	Hmotnostní koncentrace [%]
6	C	Uhlík	56,84	48,90
8	O	Kyslík	41,88	48,00
14	Si	Křemík	1,24	2,50

Pomocí prvkové analýzy byly identifikovány prvky vyskytující se na povrchu vláken a v jeho blízkém okolí stejně jako pro čistá celulózoová vlákna. Mezi dalšími nalezenými prvky, kromě uhlíku a kyslíku, je přítomný taky křemík, a to i po důkladném promývání modifikovaných celulózoových vláken pomocí etanolu, kde bylo za úkol zbavit se přebytečného nenavázaného organosilanu. Ačkoliv je nutno brát konkrétní hodnoty hmotností koncentrace zjištěné touto metodou s rezervou, stanovenou přítomnost křemíku lze považovat za další důkaz zdařilé modifikace. Další nalezené prvky bylo například zlato, ale koncentrace tvoří jen desetiny procenta. Zlato patří mezi předvídatelné prvky nacházející se na vzorku, díky již popsanému naprašování celulózoových vláken pomocí směsi palladium-zlato.

7.2 Charakterizace směsí polypropylenů s celulózoovými vlákny

7.2.1 TGA

Dále byla hodnocena termální stabilita PP směsí s přidáním čistými a dále modifikovanými celulózoovými vlákny. Příprava vzorků probíhala stejně jako u modifikovaných vláken, kde bylo z připravených vylisovaných destiček vyseknuto 5 g vzorku a vloženo do zváženého korundového kelímku. Analýza byla prováděna v atmosféře dusíku při lineární rychlosti nárůstu teploty 20 K/min v rozsahu 25-600 °C v otevřených Al₂O₃ kelímcích, ačkoliv nelze vyloučit přítomnost kyslíku. Tento poznatek lze odůvodnit tím, že během přípravy a míchání směsi na mikrohňetiči a následném lisování dochází ke vstupu okolního vzduchu, což je ve vylisovaných destičkách viditelné ve formě vzduchových bublin. Termogravimetrické křivky PP směsí vykazují podobné trendy, jako výsledky samotných celulózoových vláken. Jak je patrné z obrázku 12, tepelná stabilita PP+Cel-Pure dosahuje 438 °C, avšak při použití organofilizovaných vláken se hodnoty tepelné stability zvyšují, a to ve všech případech.



Obrázek 12 Graf závislosti zbytkové hmotnosti na teplotě a první derivace křivky pro kompozity

Tabulka 7 Hodnoty inflexního bodu pro dané směsi

Název modifikace	Inflex [°C]
PP+Cel-Pure	438
PP+Cel-C3	455
PP+Cel-C8-b	450
PP+Cel-C18-b	458

Nejvýraznější vliv na termální stabilitu má modifikace Cel-C18-b. Jedná se o vzorek s nejdelším řetězcem organosilanu, což naznačuje, že s rostoucí délkou řetězce roste i termální stabilita směsi polypropylenu. Také se jedná o předem mercerizovaný vzorek z původních dvou modifikací tvořených stejným organosilanem. Proto lze konstatovat, že při využití této metody úpravy povrchu celulóзовých vláken bylo dosaženo lepšího navázání organosilanu na vlákna, což mělo za účinek zvýšení tepelné stability.

ZÁVĚR

V této práci bylo zkoumáno použití modifikovaných celulóзовých vláken jako plniva pro polypropylenové směsi a jejich vliv na termální stabilitu. Nejprve byla provedena modifikace celulóзовých vláken za použití organosilanu C18. Pro správnou přípravu modifikovaného plniva bylo vyzkoušeno více postupů a provedeno několik iteračních kroků pro dosažení optimálních výsledků. Jako velmi důležité se ukázalo celulóзовá vlákna před samotnou modifikací mercerizovat. Po analýze vzorku pomocí TGA bylo zjištěno, že tento způsob alkalické úpravy pozitivně ovlivňuje průběh modifikace. Celulóзовá vlákna byla tímto způsobem modifikována s použitím dalších dvou organosilanů (C3 a C8) a stejným způsobem analyzována pomocí TGA, kde byl u všech modifikovaných vzorků pozorovatelný nárůst termální stability. Vzorky byly následně testovány na skenovacím elektronovém mikroskopu, kde kromě optické analýzy byla také prováděna prvková analýza, která potvrdila přítomnost křemíku na povrchu modifikovaných vláken. Následně byly připraveny směsi polypropylenu s celulóзой, u kterých byla taktéž stanovována termální stabilita pomocí TGA. Výsledky ukázaly, že nejvyšší termální stabilitu vykazovala směs s plnivem Cel-C18-b, tedy celulóзовá vlákna předem mercerizovaná a modifikovaná organosilanem oktadecyltriethoxysilan. Tato kombinace byla prokázána jako nejefektivnější z hlediska zlepšení termální stability výsledné polypropylenové směsi.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MAIER, C. a CALAFUT, T. *Polypropylene: The definitive user's guide and databook*. PDL handbook series. Norwich: Plastics Design Library, 1998. ISBN 18-842-0758-8.
- [2] DEALY, J. M.; READ, D. J. a LARSON, R. G. *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*. 2nd edition. Munich: Hanser, [2018]. ISBN 978-1-56990-611-8.
- [3] CASTONGUAY, L. A. a RAPPE, A. K. Ziegler-Natta catalysis. A theoretical study of the isotactic polymerization of propylene. *JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY* 114 (14). 1992, roč. 1992, č. 14, s. 5832-5842.
- [4] COLEMAN, E. A. Plastics Additives. Online. *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2011, s. 419-428. ISBN 9781437735147. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10023-6>. [cit. 2025-03-16].
- [5] ROTHON, R. N. (ed.). *Fillers for polymer applications*. Polymers and polymeric composites. Cham: Springer, [2017]. ISBN 978-3-319-28117-9. Dostupné také z: <https://doi.org/10.1007/978-3-319-28117-9>.
- [6] AMBROGI, V.; CARFAGNA, C.; CERRUTI, P. a MARTURANO, V. Additives in Polymers. Online. *Modification of Polymer Properties*. 2017, s. 87-108. ISBN 9780323443531. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>. [cit. 2025-03-16].
- [7] MAZITOVA, A. K.; ZARIPOV, I. I.; AMINOVA, G. K.; OVOD, M. V. a SUNTSOVA, N. L. Fillers for polymer composite materials. Online. *Nanotechnologies in Construction A Scientific Internet-Journal*. 2022, roč. 14, č. 4, s. 294-299. ISSN 20758545. Dostupné z: <https://doi.org/10.15828/2075-8545-2022-14-4-294-299>. [cit. 2025-03-16].
- [8] UJHELYIOVÁ, A.; HORBANOVÁ, L.; PETKOVÁ, M.; RYBA, J. a ANNUS, J. Polypropylene Crystallisation in the Presence of Inorganic Additives. Online. *Fibres and Textiles in Eastern Europe*. 2019, roč. 27, č. 2(134), s. 30-38. ISSN 1230-3666. Dostupné z: <https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.9984>. [cit. 2025-04-05].
- [9] FONTANELLA, S.; BONHOMME, S.; BRUSSON, J.-M.; PITTERI, S.; SAMUEL, G. et al. Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, roč. 98, č. 4, s. 875-884. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.002>. [cit. 2025-04-05].
- [10] AMMALA, A.; BATEMAN, S.; DEAN, K.; PETINAKIS, E.; SANGWAN, P. et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. Online. *Progress in Polymer Science*. 2011, roč. 36, č. 8, s. 1015-1049. ISSN 00796700. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002>. [cit. 2025-04-05].
- [11] CROMPTON, T. R. *Chemical Analysis of Additives in Plastics*. 2nd edition. Oxford: Pergamon, 1971. ISBN 1483278794.
- [12] WANG, F. C.-Y. Polymer additive analysis by pyrolysis–gas chromatography. Online. *Journal of Chromatography A*. 2000, roč. 883, č. 1-2, s. 199-210. ISSN 00219673. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00346-0](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00346-0). [cit. 2025-04-06].

- [13] MAZARIM, G. C. a BONSE, B. C. Sawdust reinforced polypropylene: Effect of plasticizer incorporation method and properties. Online. 2018, s. 020023-. Dostupné z: <https://doi.org/10.1063/1.5045885>. [cit. 2025-05-12].
- [14] EHRENSTEIN, G. W. a PONGRATZ, S. *Resistance and stability of polymers*. Munich: Hanser Publishers, 2013. ISBN 978-3-446-41645-1.
- [15] MEYERS, R. A. (ed.). *Encyclopedia of Physical Science and Technology*. 3rd Edition. Ramtech, Inc., Tarzana, California, USA: Academic Press, 2001. ISBN 978-0-12-227410-7.
- [16] DI MARO, M.; GIRALDI, D.; MENICHETTI, S.; LOSIO, S.; STAGNARO, P. et al. Mechanochemical synthesis of polypropylene-based macromolecular stabilizers. Online. *Reactive and Functional Polymers*. 2024, roč. 197. ISSN 13815148. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2024.105858>. [cit. 2025-05-12].
- [17] CHRISTIE, R. M. *Colour chemistry*. 2nd ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, c2015. ISBN 978-1-84973-328-1.
- [18] MURPHY, J. (ed.). *Additives for Plastics Handbook*. 2. Elsevier, 2001. ISBN 9780080498614.
- [19] WANG, F. C.-Y. a BUZANOWSKI, W. C. Polymer additive analysis by pyrolysis–gas chromatography. Online. *Journal of Chromatography A*. 2000, roč. 891, č. 2, s. 313-324. ISSN 00219673. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00648-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00648-8). [cit. 2025-04-06].
- [20] GIJSMAN, P. a FIORIO, R. Long term thermo-oxidative degradation and stabilization of polypropylene (PP) and the implications for its recyclability. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 2023, roč. 208. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2023.110260>. [cit. 2025-03-31].
- [21] BOLLAND, J. L. a GEE, G. Kinetic studies in the chemistry of rubber and related materials. II. The kinetics of oxidation of unconjugated olefins. Online. *Transactions of the Faraday Society*. 1946, roč. 42. ISSN 0014-7672. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/tf9464200236>. [cit. 2025-03-31].
- [22] ANTUNES, B. da F.; SANTANA, L. R.; OLIVEIRA, R. M.; VALÉRIO FILHO, A.; CARRENO, N. L. V. et al. Cellulose, cellulose nanofibers, and cellulose acetate from Butia fruits (*Butia odorata*): Chemical, morphological, structural, and thermal properties. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024, roč. 281. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.136151>. [cit. 2024-11-20].
- [23] RICHARDS, H. L.; BAKER, P. G. L. a IWUOHA, E. Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review. Online. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2012, roč. 02, č. 03, s. 183-193. ISSN 2161-4881. Dostupné z: <https://doi.org/10.4236/jsemat.2012.223029>. [cit. 2025-05-04].
- [24] HON, D. N. -S. Cellulose: a random walk along its historical path. Online. *Cellulose*. 1994, roč. 1, č. 1, s. 1-25. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00818796>. [cit. 2025-04-19].
- [25] KHOPADE, S.; GOMTE, S. S.; JANRAO, C.; BAVASKAR, A.; AGNIHOTRI, T. G. et al. Peptide and protein delivery through cellulose, hyaluronic acid, and heparin. Online. *Peptide and Protein Drug Delivery Using Polysaccharides*. 2024, s. 75-113. ISBN 9780443189258. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-443-18925-8.00003-9>. [cit. 2024-11-23].

- [26] ZHANG, Y.; CHEN, Z.; DU, K.; BI, Y.; SU, J. et al. Functional natural wood-plastic composites: A review of antimicrobial properties and their influencing factors. Online. *Industrial Crops and Products*. 2023, roč. 201. ISSN 09266690. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.116705>. [cit. 2024-11-23].
- [27] TANG, Z.; LIN, X.; YU, M.; MONDAL, A. K. a WU, H. Recent advances in TEMPO-oxidized cellulose nanofibers: Oxidation mechanism, characterization, properties and applications. Online. *International Journal of Biological Macromolecules*. 2024, roč. 259. ISSN 01418130. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.129081>. [cit. 2024-11-23].
- [28] CAROLINE, B. *Green Composites - Polymer Composites and the Environment*. Woodhead Publishing, 2004. ISBN 978-1-85573-739-6.
- [29] MYER, K. *Applied Plastics Engineering Handbook - Processing, Materials, and Applications*. 2nd Edition. Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-39040-8.
- [30] WANG, X.; LI, H.; CAO, Y. a TANG, Q. Cellulose extraction from wood chip in an ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl). Online. *Bioresource Technology*. 2011, roč. 102, č. 17, s. 7959-7965. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.064>. [cit. 2025-03-30].
- [31] ANDRADE, F. K.; MORAIS, J. P. S.; MUNIZ, C. R.; NASCIMENTO, J. H. O.; VIEIRA, R. S. et al. Stable microfluidized bacterial cellulose suspension. Online. *Cellulose*. 2019, roč. 26, č. 10, s. 5851-5864. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02512-y>. [cit. 2025-03-30].
- [32] AZIZ, T.; FARID, A.; HAQ, F.; KIRAN, M.; ULLAH, A. et al. A Review on the Modification of Cellulose and Its Applications. Online. *Polymers*. 2022, roč. 14, č. 15. ISSN 2073-4360. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/polym14153206>. [cit. 2025-02-04].
- [33] OLIVEIRA, F. R.; ERKENS, L.; FANGUEIRO, R. a SOUTO, A. P. Surface Modification of Banana Fibers by DBD Plasma Treatment. Online. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2012, roč. 32, č. 2, s. 259-273. ISSN 0272-4324. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11090-012-9354-3>. [cit. 2025-04-20].
- [34] LI, X.; TABIL, L. G. a PANIGRAHI, S. Chemical Treatments of Natural Fiber for Use in Natural Fiber-Reinforced Composites: A Review. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. 2007, roč. 15, č. 1, s. 25-33. ISSN 1566-2543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10924-006-0042-3>. [cit. 2025-04-20].
- [35] XIE, Y.; HILL, C. A.S.; XIAO, Z.; MILITZ, H. a MAI, C. Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. Online. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, roč. 41, č. 7, s. 806-819. ISSN 1359835X. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2010.03.005>. [cit. 2025-04-20].
- [36] POMMET, M.; JUNTARO, J.; HENG, J. Y. Y.; MANTALARIS, A.; LEE, A. F. et al. Surface Modification of Natural Fibers Using Bacteria: Depositing Bacterial Cellulose onto Natural Fibers To Create Hierarchical Fiber Reinforced Nanocomposites. Online. *Biomacromolecules*. 2008, roč. 9, č. 6, s. 1643-1651. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/bm800169g>. [cit. 2025-04-20].
- [37] CRUZ, J. a FANGUEIRO, R. Surface Modification of Natural Fibers: A Review. Online. *Procedia Engineering*. 2016, roč. 155, s. 285-288. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.08.030>. [cit. 2025-04-20].
- [38] WANG, Y.; WANG, X.; XIE, Y. a ZHANG, K. Functional nanomaterials through esterification of cellulose: a review of chemistry and application. Online. *Cellulose*.

- 2018, roč. 25, č. 7, s. 3703-3731. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10570-018-1830-3>. [cit. 2025-03-05].
- [39] FOX, S. C.; LI, B.; XU, D. a EDGAR, K. J. Regioselective Esterification and Etherification of Cellulose: A Review. Online. *Biomacromolecules*. 2011, roč. 12, č. 6, s. 1956-1972. ISSN 1525-7797. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/bm200260d>. [cit. 2025-04-19].
- [40] YOU, J.; ZHANG, X.; MI, Q.; ZHANG, J.; WU, J. et al. Mild, rapid and efficient etherification of cellulose. Online. *Cellulose*. 2022, roč. 29, č. 18, s. 9583-9596. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10570-022-04879-x>. [cit. 2025-04-19].
- [41] TEKINALP, H.; KER, D.; ZHAO, X.; BENSON, B.; BUZIAK, M. et al. Effect of Surface Treatment of Microfiberlating Cellulose Fibers on Biocomposite Properties and Additive Manufacturing Process. Online. *CAMX 2019*. 2019, s. -. ISBN 978-1-934551-31-8. Dostupné z: <https://doi.org/10.33599/nasampe/c.19.0772>. [cit. 2025-02-08].
- [42] DAWOOD, M. Durability of steel components strengthened with fiber-reinforced polymer (FRP) composites. Online. *Rehabilitation of Metallic Civil Infrastructure Using Fiber Reinforced Polymer (FRP) Composites*. 2014, s. 96-114. ISBN 9780857096531. Dostupné z: <https://doi.org/10.1533/9780857096654.1.96>. [cit. 2025-04-19].
- [43] PLUEDDEMANN, E.P. Nature of Adhesion Through Silane Coupling Agents. Online. *Silane Coupling Agents*. 1991, s. 115-152. ISBN 978-1-4899-2072-0. Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2070-6_5. [cit. 2025-04-20].
- [44] CERNÝ, P.; BARTOS, P.; KRIZ, P.; OLSAN, P. a SPATENKA, P. Highly Hydrophobic Organosilane-Functionalized Cellulose: A Promising Filler for Thermoplastic Composites. Online. *Materials*. 2021, roč. 14, č. 8. ISSN 1996-1944. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/ma14082005>. [cit. 2025-04-20].
- [45] JI, Y.-Y.; HONG, Y.-C.; LEE, S.-H.; KIM, S.D. a KIM, S.-S. Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization. Online. *Surface and Coatings Technology*. 2008, roč. 202, č. 22-23, s. 5663-5667. ISSN 02578972. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.151>. [cit. 2025-05-12].
- [46] IZDEBSKA, J. Aging and Degradation of Printed Materials. Online. *Printing on Polymers*. 2016, s. 353-370. ISBN 9780323374682. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37468-2.00022-1>. [cit. 2025-03-22].
- [47] EMANUEL, N. M.; SHLYAPINTOKH, V. Ya.; KARPUKHIN, O. N.; MOISEEV, Yu. V.; POKHOLOK, T. V. et al. Definition of Terms and Classification of Processes Relating to Aging Polymers. Online. *International Journal of Polymeric Materials*. 1998, roč. 41, č. 1-2, s. 7-22. ISSN 0091-4037. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/00914039808034849>. [cit. 2025-03-22].
- [48] VOHLÍDAL, J. Polymer degradation: a short review. Online. *Chemistry Teacher International*. 2021, roč. 3, č. 2, s. 213-220. ISSN 2569-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>. [cit. 2025-02-28].
- [49] COLIN, X. a VERDU, J. Polymer degradation during processing. Online. *Comptes Rendus. Chimie*. 2006, roč. 9, č. 11-12, s. 1380-1395. ISSN 1878-1543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2006.06.004>. [cit. 2025-02-28].

- [50] LODHI, R. S.; KUMAR, P.; ACHUTHANUNNI, A.; RAHAMAN, M. a DAS, P. Mechanical properties of polymer/graphene composites. Online. *Polymer Nanocomposites Containing Graphene*. 2022, s. 75-105. ISBN 9780128216392. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821639-2.00019-7>. [cit. 2024-11-08].
- [51] HIRSCHLER, M. a BEYLER, C. L. Thermal decomposition of polymers. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering (4th Edn)*. 2002, roč. 2008, s. 110-111.
- [52] DEALY, J. M. a SAUCIER, P. C. *Rheology in plastics quality control*. Munich: Hanser Publishers, 2000. ISBN 34-462-1069-5.
- [53] AL-SALEM, S. M. a KHAN, A. R. Degradation Kinetic Parameter Determination of Blends Containing Polyethylene Terephthalate (PET) and Other Polymers with Nanomaterials. Online. *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*. 2015, s. 167-194. ISBN 9780323313063. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31306-3.00009-9>. [cit. 2024-11-23].
- [54] BĚHÁLEK, L. *Polymery*. Online. Verze knihy: 15. [Online]: [Code Creator], 2015. ISBN 978-80-88058-66-3. Dostupné z: <https://etul.publi.cz/?book=180-polymery>. [cit. 2024-12-26].
- [55] CHANDRA, A. a CHANDRA, A. Ion conduction mechanism of nanoparticle-based polymer composites. Online. *Nanoparticle-Based Polymer Composites*. 2022, s. 277-306. ISBN 9780128242728. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824272-8.00016-6>. [cit. 2024-11-08].
- [56] VALLEJOS-BURGOS, F.; COUDERT, F. a KANEKO, K. Air separation with graphene mediated by nanowindow-rim concerted motion. Online. *Nature Communications*. 2018, roč. 9, č. 1. ISSN 2041-1723. Dostupné z: <https://doi.org/10.1038/s41467-018-04224-6>. [cit. 2025-02-04].
- [57] MENCZEL, J. D. a PRIME, R. B. (ed.). *Thermal Analysis of Polymers: Fundamentals and Applications*. Online. Wiley, 2008. ISBN 9780470423837. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/9780470423837>. [cit. 2025-02-06].
- [58] WAGNER, M. *Thermal analysis in practice: fundamental aspects*. Cincinnati: Hanser Publications, [2018]. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [59] DRZEŹDŹON, J.; JACEWICZ, D.; SIELICKA, A. a CHMURZYŃSKI, L. Characterization of polymers based on differential scanning calorimetry based techniques. Online. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 2019, roč. 110, s. 51-56. ISSN 01659936. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.trac.2018.10.037>. [cit. 2025-02-08].
- [60] HÖHNE, G.; HEMMINGER, W. a FLAMMERSHEIM, H. J. *Differential scanning calorimetry*. 2nd revised and enlarged edition. Berlin: Springer, [2003]. ISBN 978-3-642-05593-5.
- [61] JAFARI, S. M.; FARIDI ESFANJANI, A.; KATOUIZIAN, I. a ASSADPOUR, E. Release, Characterization, and Safety of Nanoencapsulated Food Ingredients. Online. *Nanoencapsulation of Food Bioactive Ingredients*. 2017, s. 401-453. ISBN 9780128097403. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-809740-3.00010-6>. [cit. 2025-02-08].
- [62] CELINA, M.; OTTESEN, D.K.; GILLEN, K.T. a CLOUGH, R.L. FTIR emission spectroscopy applied to polymer degradation. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 1997, roč. 58, č. 1-2, s. 15-31. ISSN 01413910. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00218-2](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00218-2). [cit. 2025-04-05].

- [63] FELDMAN, D. Polymer Weathering: Photo-Oxidation. Online. *Journal of Polymers and the Environment*. Roč. 10, č. 4, s. 163-173. ISSN 15662543. Dostupné z: <https://doi.org/10.1023/A:1021148205366>. [cit. 2025-03-09].
- [64] KIRCHER, K. *Chemical Reactions in Plastics Processing*. Munich: Hanser, 1987. ISBN 34-461-4279-7.
- [65] IANNUZZI, G.; MATTSSON, B. a RIGDAHL, M. Color changes due to thermal ageing and artificial weathering of pigmented and textured ABS. Online. *Polymer Engineering & Science*. 2013, roč. 53, č. 8, s. 1687-1695. ISSN 0032-3888. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pen.23438>. [cit. 2025-03-22].
- [66] SELDÉN, R.; NYSTRÖM, B. a LÅNGSTRÖM, R. UV aging of poly(propylene)/wood-fiber composites. Online. *Polymer Composites*. 2004, roč. 25, č. 5, s. 543-553. ISSN 0272-8397. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/pc.20048>. [cit. 2025-03-23].
- [67] RAZZA, F. a INNOCENTI, F. D. Bioplastics from renewable resources: the benefits of biodegradability. Online. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 2012, roč. 7, č. S3. ISSN 1932-2135. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/apj.1648>. [cit. 2025-03-23].
- [68] KUMAR SEN, S. a RAUT, S. Microbial degradation of low density polyethylene (LDPE): A review. Online. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2015, roč. 3, č. 1, s. 462-473. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.01.003>. [cit. 2025-03-23].
- [69] IZDEBSKA, J.; ZOŁEK-TRYZNOWSKA, Z. a KSIĄZEK, T. Influence of artificial aging on cellulose film the optical properties of printed and non-printed biodegradable film bases. *Agro Food Industry Hi-Tech*. 2013, vol. 2013, no. 24, s. 52 - 56. ISSN 20354606.
- [70] JANICEK, M.; KREJCI, O. a CERMAK, R. Thermal stability of surface-esterified cellulose and its composite with polyolefinic matrix. Online. *Cellulose*. 2013, roč. 20, č. 6, s. 2745-2755. ISSN 0969-0239. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0070-9>. [cit. 2025-05-03].
- [71] VERMA, D. a GOH, K. L. Effect of Mercerization/Alkali Surface Treatment of Natural Fibres and Their Utilization in Polymer Composites: Mechanical and Morphological Studies. Online. *Journal of Composites Science*. 2021, roč. 5, č. 7. ISSN 2504-477X. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/jcs5070175>. [cit. 2025-04-15].
- [72] WU, H.; SHEN, A.; CHENG, Q.; CAI, Y.; REN, G. et al. A review of recent developments in application of plant fibers as reinforcements in concrete. Online. *Journal of Cleaner Production*. 2023, roč. 419. ISSN 09596526. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.138265>. [cit. 2025-04-15].
- [73] OUARHIM, W.; ZARI, N.; BOUHFID, R. a QAISS, A. Mechanical performance of natural fibers-based thermosetting composites. Online. *Mechanical and Physical Testing of Biocomposites, Fibre-Reinforced Composites and Hybrid Composites*. 2019, s. 43-60. ISBN 9780081022924. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00003-5>. [cit. 2025-04-15].
- [74] HERRERO, Y. R.; CAMAS, K. L. a ULLAH, A. Characterization of biobased materials. Online. *Advanced Applications of Biobased Materials*. 2023, s. 111-143. ISBN 9780323916776. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91677-6.00005-2>. [cit. 2025-04-27].

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Obecný navrhovaný mechanismus autooxidace polymerů dle Bollanda a Gee [21]	18
Obrázek 2 Strukturní vzorec celulózy [23]	19
Obrázek 3 Aparatura pro modifikace celulóзовých vláken.....	34
Obrázek 4 HAAKE Minilab mikrohñetič	35
Obrázek 5 Graf závilosti zbytkové hmotnosti na teplotě a první derivace křivky pro modifikace s organosilanem C18.....	38
Obrázek 6 Graf závilosti zbytkové hmotnosti na teplotě a první derivace křivky pro modifikace s organosilanem C3, C8, C18	39
Obrázek 7 Katodový naprašovač Sputter Coater SC7620	41
Obrázek 8 Skenovací elektronový mikroskop Phenom XL G2 Desktop	42
Obrázek 9 Mikroskopický snímek čistých celulóзовých vláken.....	43
Obrázek 10 Mikroskopický snímek mercerizovaných celulóзовých vláken	44
Obrázek 11 Mikroskopický snímek modifikovaných celulóзовých vláken (předem mercerizované).....	45
Obrázek 12 Graf závilosti zbytkové hmotnosti na teplotě a první derivace křivky pro kompozity	47

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Popis modifikací celulóзовých vláken	32
Tabulka 2 Popis připravených směsí	36
Tabulka 3 Hodnoty inflexního bodu pro dané modifikace	39
Tabulka 4 Hodnoty inflexního bodu pro dané modifikace	40
Tabulka 5 Prvková analýza pro čistá celulóзовá vlákna (Obrázek 9)	43
Tabulka 6 Prvková analýza pro modifikovaná celulóзовá vlákna (Obrázek 11)	45
Tabulka 7 Hodnoty inflexního bodu pro dané směsi	47

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

BUV	Benzotriazolové ultrafialové záření
C3	Organosilan propyltriethoxysilan
C8	Organosilan oktyltriethoxysilan
C18	Organosilan oktadecyltriethoxysilan
DMA	Dynamická mechanická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
SEM	Skenovací elektronový mikroskop
TGA	Termogravimetrická analýza
T _g	Teplota skelného přechodu
T _m	Teplota tání
UV	Ultrafialové záření

