

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

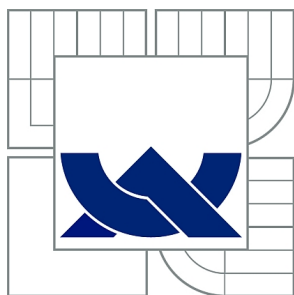
PLAZMOCHEMICKÁ ÚPRAVA PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

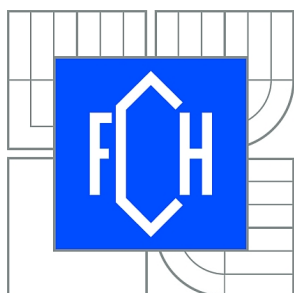
EVA DEMKOVÁ

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PLAZMOCHEMICKÁ ÚPRAVA PŘÍRODNÍCH VLÁKEN

PLASMOCHEMICAL TREATMENT OF NATURAL FIBRES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

EVA DEMKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RADEK PŘIKRYL, Ph.D.

BRNO 2015



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce:	FCH-BAK0836/2014	Akademický rok: 2014/2015
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Eva Demková	
Studijní program:	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí práce	Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název bakalářské práce:

Plazmochemická úprava přírodních vláken

Zadání bakalářské práce:

Studium možností využití plasmatu k povrchové úpravě přírodních vláken pro výrobu kompozitních materiálů. Problematika kompatibilizace povrchu vláken a matrice za účelem optimalizace vlastností kompozitu versus degradace vlastností přírodního vlákna při opracování.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2015

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu bakalářské práce. Toto zadání je přílohou bakalářské práce.

Eva Demková
Student(ka)

Mgr. Radek Přikryl, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.1.2015

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa zameriava na plazmochemické povrchové úpravy prírodných ľanových vlákien pomocou dielektrického bariérového výboja a silánovým väzbovým činidlom. Upravené vlákna boli použité ako výstuž kompozitného materiálu s epoxidovou matricou. Kompozitné materiály boli pripravené ručným kladením presýtených vlákien do silikónovej formy.

Mechanické vlastnosti kompozitného materiálu boli zistené pomocou ohybovej skúšky, ťahovej skúšky a dynamicko-mechanickej analýzy (DMA). Na zistenie prítomnosti silánového väzbového činidla na povrchu vlákien bola použitá EDS analýza. Metóda SEM bola použitá tiež na zistenie vplyvu plazmy na povrch vlákien.

Abstract

This bachelor thesis is focused on plasmochemical surface treatment of natural flax fibres using dielectric barrier discharge and silane coupling agent. Treated fibres were used as reinforcement of composite material with an epoxy matrix. Composite materials were prepared manually, by placing saturated fibres into silicone mold.

Mechanical properties of composite materials were determined by bending test, tensile test and dynamic-mechanical analysis (DMA). The presence of a silane coupling agent on the surface of the fibre was detected by EDS analysis. SEM method was also used to determine the effect of plasma on the surface of fibres.

Kľúčové slová

Kompozitné materiály, ľanové vlákna, dielektrický bariérový výboj, silanizácia, epoxidová živica

Keywords

Composite materials, flax fibres, dielectric barrier discharge, silane treatment, epoxy resin

Citácia

DEMKOVÁ, E. *Plazmochemická úprava prírodných vlákien*. Brno: Vysoké učenie technické v Brne, Fakulta chemická, 2015. 52 s. Vedúci bakalárskej práce Mgr. Radek Přikryl, Ph.D..

Prehlásenie

Prehlasujem, že som túto bakalársku prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Bakalárska práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá na komerčné účely len so súhlasom vedúceho bakalárskej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

PodĎakovanie

Chcela by som sa úprimne poďakovať vedúcemu práce Mgr. Radkovi Přikrylovi, Ph.D. za jeho ochotu, pomoc a vytvorenie vhodných pracovných podmienok, cenné a odborné rady, pripomienky a neutíchajúcu podporu počas vypracovávania bakalárskej práce.

OBSAH

1 Úvod	5
2 Kompozitné materiály	5
2.1 Vláknové kompozity	6
2.2 Matrice.....	6
2.2.1 Epoxidové živice	7
2.3 Medzifáza	7
2.3.1 Adhézia.....	8
2.3.1.1 Zmäčanie a adsorpcia.....	8
2.3.1.2 Väzbové typy	9
2.4 Vláknové výstuže	9
3 Prírodné vlákna.....	10
3.1 Zloženie, štruktúra a vlastnosti prírodných vlákien	11
3.1.1 Celulóza.....	12
3.1.2 Hemicelulóza.....	12
3.1.3 Lignín	13
3.2 Typy prírodných vlákien	13
3.2.1 Ľanové vlákna	13
4 Povrchové modifikácie	14
4.1 Chemické úpravy.....	14
4.1.1 Silanizácia	14
4.1.2 Alkalická úprava	16
4.1.3 Acetylácia.....	16
4.1.4 Úprava maleínovými činidlami.....	16
4.1.5 Benzoylácia	17
4.1.6 Ďalšie úpravy.....	18
4.2 Fyzikálne úpravy	18
5 Plazma	18
5.1 Definícia a charakteristika plazmy	18
5.1.1 Stupeň ionizácie plazmy.....	18
5.1.2 Debyeove tienenie	19
5.2 Rozdelenie plazmy	19
5.2.1 Nízkotplotná plazma za atmosférického tlaku	20
5.2.1.1 Korónový výboj.....	20
5.2.1.2 Dielektrický bariérový výboj	20

5.2.1.3	Tlejivý výboj pri atmosférickom tlaku (mikrodutinový katódový výboj) ..	22
5.3	Vplyv plazmy na celulózu a celulóзовé vlákna	22
6	Experimentálna časť	24
6.1	Materiály.....	24
6.1.1	Vystužujúce ľanové vlákna	24
6.1.2	Matrica	24
6.1.3	Silánové väzbové činidlo	24
6.2	Technológie	25
6.2.1	Úprava silánovými väzbovými činidlami	25
6.2.2	Plazmochemická úprava.....	25
6.2.3	Ručne kladené kompozitné materiály	25
6.3	Charakterizačné techniky	26
6.3.1	Mikroskopické techniky	26
6.3.1.1	Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)	26
6.3.2	Charakteristika vlastností kompozitného materiálu	27
6.3.2.1	Ťahová skúška.....	27
6.3.2.2	Dynamicko-mechanická analýza (DMA)	28
6.3.2.3	Ohybová skúška	28
6.3.2.4	Nasiakavosť vo vode.....	29
7	Výsledky a diskusia	30
7.1	Vplyv plazmy na morfológiu povrchu vlákien.....	30
7.2	Silanizácia.....	33
7.3	Prvková analýza povrchu vlákien.....	33
7.3.1	Prvková mapa.....	33
7.4	Ohybová skúška.....	36
7.5	Ťahová skúška	37
7.6	DMA.....	38
7.7	Nasiakavosť vo vode	39
7.8	Lomové plochy	40
8	Záver.....	43
9	Literatúra	45
10	Zoznam použitých skratiek.....	48
11	Zoznam príloh	49

1 ÚVOD

Rastúci záujem o životné prostredie a povedomie medzi spotrebiteľmi, právne predpisy pre nakladanie s odpadmi a prehlbujúca sa závislosť na neobnoviteľných zdrojoch sú kľúčové faktory, ktoré sú hlavným podnetom pre zvyšujúci sa záujem o použitie prírodných materiálov ako náhradu za tradičné „umelé“ materiály v rôznych aplikáciách. V posledných rokoch, kompozitné materiály vystužené prírodnými vláknami z obnoviteľných zdrojov nahradili viaceré kompozitné materiály vystužené syntetickými vláknami (sklenené, uhlíkové, aramidové, atď.)

Prírodné vlákna, ako juta, ľan, konope, kokos a banán, sú lákavé ako konštrukčné materiály, vzhľadom na to, že nie sú toxické, majú nízku hmotnosť, obnoviteľnosť, biologickú odbúrateľnosť, veľmi vysoký pomer pevnosti a hmotnosti a samozrejme nízku cenu, v porovnaní so syntetickými vláknami. Vlastnosti, prírodnými vláknami vystužených kompozitných materiálov, sú však závislé na jednotlivých komponentoch a ich medzifázovej adhézii. O konečných vlastnostiach materiálu rozhoduje viacero faktorov ako napr. metóda spracovania, pôvod a typ vlákien, prípadne ich dodatočná úprava [1, 2, 3].

TEORETICKÁ ČASŤ

2 KOMPOZITNÉ MATERIÁLY

Kompozity patria medzi moderné materiály. Pokiaľ sa týka ich využitia, nepatria medzi materiály univerzálne a sú navrhované vždy len pre veľmi konkrétne použitia. Kompozit získavame pomocou kombinácie dvoch, prípadne viacerých materiálovo odlišných zložiek, ktorý má lepšie fyzikálne, mechanické, chemické, tepelné a elektrické vlastnosti ako jeho jednotlivé zložky. Tieto vlastnosti, charakteristické pre kompozitné materiály sú ovplyvnené vlastnosťami zložiek materiálu, interakciou medzi nimi a distribúciou. V dnešnej dobe je množstvo kompozitných materiálov, ktoré sa odlišujú charakterom výstuže ako aj typom matrice. Najdôležitejším aspektom, ktorý určuje konečné vlastnosti kompozitných materiálov, je ich spôsob výroby.

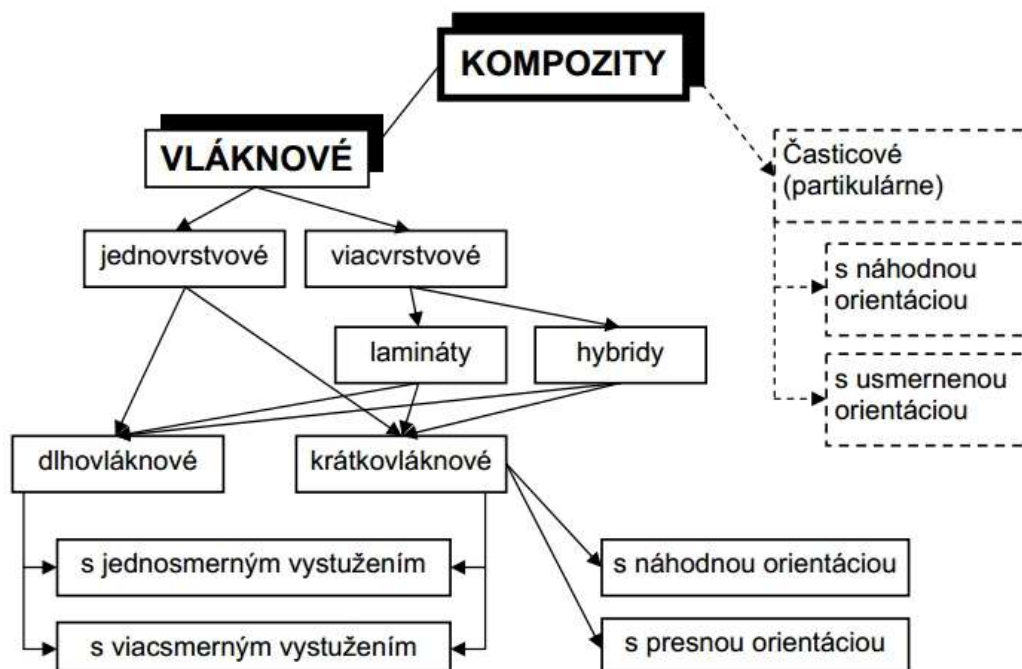
Charakteristickou vlastnosťou kompozitných materiálov je takzvaný synergizmus. Preto sú výsledné hodnoty prvotných vlastností kompozitov vyššie, ako by to bolo pri sčítaní osobitných vlastností ich zložiek. Hlavnou výhodou, ktorá sa spája s týmto synergizmom, je to, že získavame nové a hlavne kvalitnejšie vlastnosti materiálov. Najznámejším prírodným kompozitným materiálom je drevo zložené z celulózových vlákien uložených v matrici z lignínu. Kompozitné materiály sa dajú klasifikovať podľa rôznych parametrov napr. podľa geometrického tvaru výstuže na časticové a vláknové, podľa povahy matrice, alebo podľa výrobných technológií.

Pri časticových kompozitoch nepresahuje ani jeden rozmer výstuže výrazne rozmery ostatné. Vystužujúce častice môžu mať tvar guľový, doštičkovitý, tyčinkovitý aj nepravidelný. Vo funkcii polymérnych matric pre časticové kompozity sa používajú takmer výhradne termoplastické polyméry, napríklad polypropylén, polyamid, polyetylén a polyvinylchlorid. Makroskopická povaha časticových kompozitov je izotropná, má teda vlastnosti nezávislé na smere. Všeobecne sú časticové kompozity menej pevné a tuhé ako vláknové kompozity, sú však lacnejšie [4, 5, 6].

2.1 Vlákňové kompozity

Vlákňové polymérne kompozity sú najstaršie a doposiaľ najrozšírenejšie kompozitné materiály. Prvé priemyselné aplikácie vlákňových polymérnych kompozitov na báze reaktoplastických matric a sklenených vlákien sa začali používať v leteckom priemysle už v rokoch 1930-40. Spotreba sklenených vlákien dosahuje aj v súčasnosti takmer 90 % celkovej spotreby vlákien používaných na prípravu polymérnych kompozitov. Od svojho zavedenia do výroby si vlákňové polymérne kompozity jednoznačne zachovávajú prvenstvo nielen v oblasti využitia, ale aj v oblasti vývoja nových typov vlákien a nových efektívnejších výrobných technológií.

Vlákňové polymérne kompozity patria medzi najpevnejšie materiály. Tak ako pri iných typoch kompozitných materiálov aj vlastnosti vlákňových kompozitov závisia od mnohých faktorov. Medzi najvýznamnejšie patria fyzikálne a chemické vlastnosti vlákien a polymérnej matrice, obsah vlákien v kompozite, orientácia a dĺžka vlákien, charakter medzifázového rozhrania a spôsob výroby kompozitov. Delia sa z rôznych hľadísk napr. podľa orientácie, dĺžky vlákien či počtu vrstiev (obrázok 1) [6, 7].



Obrázok 1: Rozdelenie vlákňových kompozitných materiálov [7]

2.2 Matrice

Podľa typu matric existujú dva základné typy polymérnych matric: termoplasty a termosety. Medzi termoplastické polyméry patrí: polystyrén (PS), polypropylén (PP), polyetylén (PE), polyetyléntereftalát (PET) a polykarbonát (PC). Sú to tuhé látky, ktoré pri zvýšení teploty nad istú hodnotu, charakteristickú pre každý polymér, postupne mäknú. Po opätovnom ochladení, znova prechádzajú do tuhého skupenstva. Termoplasty sú tvorené dlhými makromolekulami, medzi sebou nie sú viazané chemickými väzbami, ale slabými Van der Waalsovými interakciami, vodíkovými mostíkmi, atď.

Termosetické matrice sú napríklad: epoxidy, nenasýtené polyestery, melamíny a fenol formaldehydové živice. Majú viskozitu redšieho medu a sú tvorené relatívne krátkymi molekulami. Vytvrdzujú sa chemickou reakciou s katalyzátorom a iniciátorom. Miesto dlhých lineárnych molekúl vzniká trojdimenzionálna polymérna sieť s rôznou hustotou. Po zahriatí

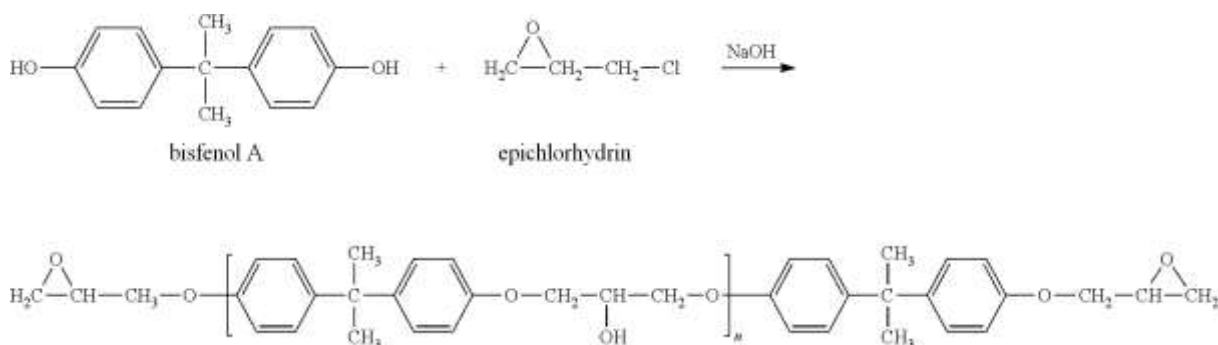
vytvrdený termoset zostáva v tuhej fáze, čo zvyšuje jeho odolnosť voči creepu a vysokým teplotám, no na druhej strane zvyšuje jeho krehkosť a obmedzuje recyklovateľnosť. Medzi vláknovými kompozitmi majú však termosetické matrice prevahu [8].

2.2.1 Epoxidové živice

Epoxidové živice predstavujú zlúčeniny, ktoré obsahujú v molekule epoxidovú (oxiránovú) skupinu. Skupina sa vyznačuje vysokou reaktivitou a môže reagovať s veľkým počtom látok. Epoxidové živice sa využívajú nielen ako matrice kompozitných materiálov, ale aj v lepidlách, či zalievacích a lisovacích hmotách. Epoxidové živice majú veľmi nízke pomyleráčne zmrštenie, keďže sa pri vytvrdzovaní nevytvárajú vedľajšie produkty. Vytvrdené epoxidové živice vykazujú najlepšie mechanické a elektroizolačné vlastnosti v širokej oblasti teplôt. Pozitívom je tiež odolnosť voči vode, roztokom kyselín a alkálií, či niektorým ďalším rozpúšťadlami.

Najčastejším typom epoxidových živíc sú produkty alkalickéj kondenzácie epichlorhydrinu s 2,2-bis(4-hydroxyfenyl) propánom, známym tiež ako bisfenol A (obrázok 2). Reakcia prebieha najprv adíciou epoxidovej skupiny epichlorhydrinu na fenolický hydroxyl pri prítomnosti hydroxidu, následne dochádza k odštiepeniu chlorovodíka. Epoxidová skupina môže ďalej reagovať s fenolickým hydroxylom ďalšej molekuly dianu. Pretože viskozita EP je príliš vysoká, pre dobrú impregnáciu výstuže musí byť znížená. Viskozita sa upravuje napríklad vysokovriacimi rozpúšťadlami, zriedením s reaktívnymi rozpúšťadlami obsahujúcimi epoxidovú skupinu, ktorá sa vytvrdzuje spolu so živicom, alebo pridaním látky obsahujúcej dvojnú väzbu schopnú polymerácie.

EP sa dajú vytvrdiť rôznymi spôsobmi: polyadíciou, polykondenzáciou na prítomných hydroxylových skupinách či polymeráciou epoxidových skupín. Vytvrdzovací systém musí obsahovať okrem tvrdidla aj urýchľovač a katalyzátor, inak môže vytvrdzovanie trvať pri izbovej teplote aj niekoľko dní. Zosieťovanie prebieha otvorením oxiránového kruhu reakciou s polyfunkčnými amínmi, ktoré majú v molekule minimálne 3 aktívne atómy vodíka, napríklad diethyltriámín. Ďalšími možnosťami je vytvrdenie adíciou polythioloľ, anhydridov, polyuretánov, alebo vytvrdenie pomocou aniónovej alebo katiónovej polymerácie epoxidových skupín [8].



Obrázok 2: Reakcia bisfenolu A s epichlorhydrinom [8]

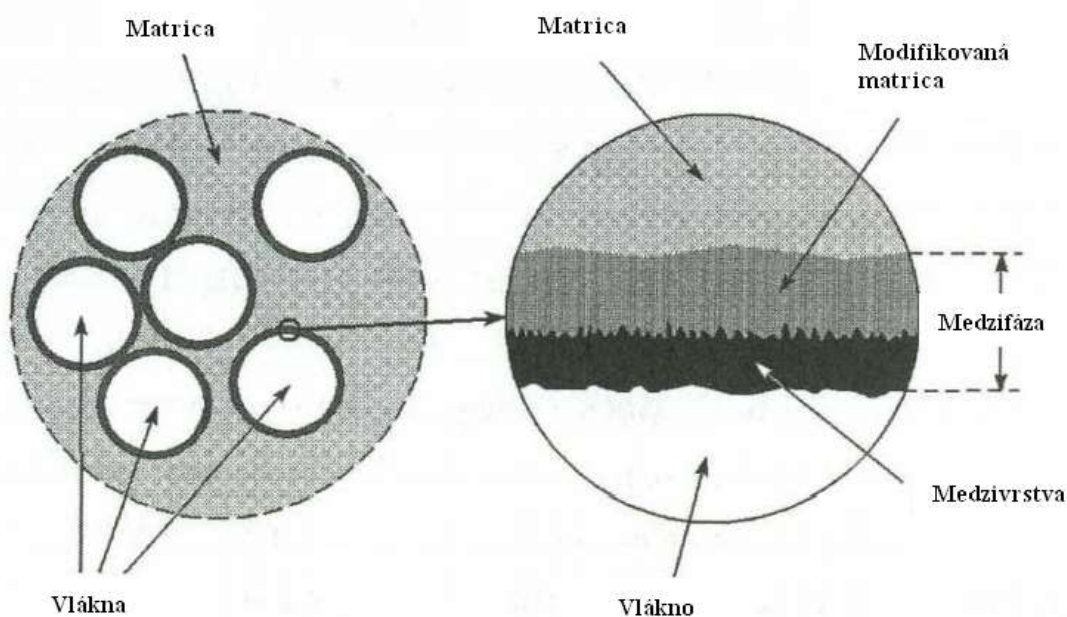
2.3 Medzifáza

Jednou z najdôležitejších oblastí, ktorá rozhoduje o výsledných vlastnostiach kompozitných materiálov vystužených vláknami, je rozhranie medzi výstužou a maticou (obrázok 3).

Nositelom tuhosti a pevnosti kompozitu je vláknová výstuž. Polymérna matrica sa pri vonkajšom namáhaní deformuje inak ako vlákna a na rozhraní tak vznikajú šmykové sily.

Veľkosť prenosu napätia z matrice do vlákien určujú tenké vrstvy na rozhraní, označované ako medzivrstvy (*interface*). Medzivrstva spoločne s modifikovanou časťou polymérnej matrice tvorí medzifázu (*interphase*). Čím je objemový podiel vlákien vyšší, tým dôležitejšia je kvalitná medzifáza.

Medzifáza môže byť riadená alebo neriadená. V prípade neriadenej medzifázy ide o povrchovo neupravené vlákna. Pri neriadenej medzifáze býva väčšinou adhézia vlákien k matrici horšia. Riadenou medzifázou, cielenou úpravou povrchu vlákien, sa dá dosiahnuť lepšie zmáčanie vlákna polymérom a tým aj lepšiu adhéziu [7, 8].



Obrázok 3: Schématické znázornenie medzifázy a medzivrstiev v kompozitnom materiáli [7]

2.3.1 Adhézia

Predpokladom pre dobrú adhéziu je tesný kontakt (na atómovej úrovni) povrchu materiálov. Vo všeobecnosti je charakterizovaná mechanizmami, ktoré sa na nej podieľajú ako napríklad zmáčanie, adsorpcia, elektrostatické interakcie či kovalentné viazanie vlákien s matricou. Adhézia však nezávisí iba na atómovom a molekulovom usporiadaní matrice a výstuže, ale aj na morfológií.

Riadenú medzifázu treba však rozdeliť na rozhranie vlákno-medzifáza a rozhranie medzifáza-matrica, pretože je nutné tieto dve rozhrania charakterizovať osobitne [15].

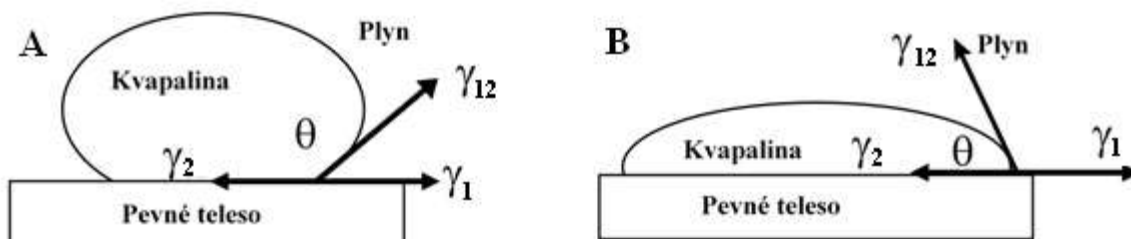
2.3.1.1 Zmáčanie a adsorpcia

Zmáčanie je charakterizované povrchovou energiou. Ak je povrchová energia vlákien väčšia, než povrchová energia matrice, je pravdepodobné dobré zmáčanie vlákien polymérom. Zmáčanie môže byť kvantitatívne vyjadrené termodynamickou adhéznou prácou W_A , ktorá je vyjadrená pomocou Dupreho rovnice (1).

$$W_A = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \quad (1)$$

Kde γ_1 je povrchové napätie pevnej látky, γ_2 je povrchové napätie kvapaliny a γ_{12} je napätie rozhrania povrchu kvapaliny a pevného telesa (obrázok 4). Zmäčanie a kontaktný uhol je daný Youngovou rovnicou (2). Z rovnice vyplýva, že povrchové napätie pevného telesa pri dokonalom zmáčaní sa rovná alebo je väčšie ako povrchové napätie kvapaliny a povrchové napätie rozhrania [15].

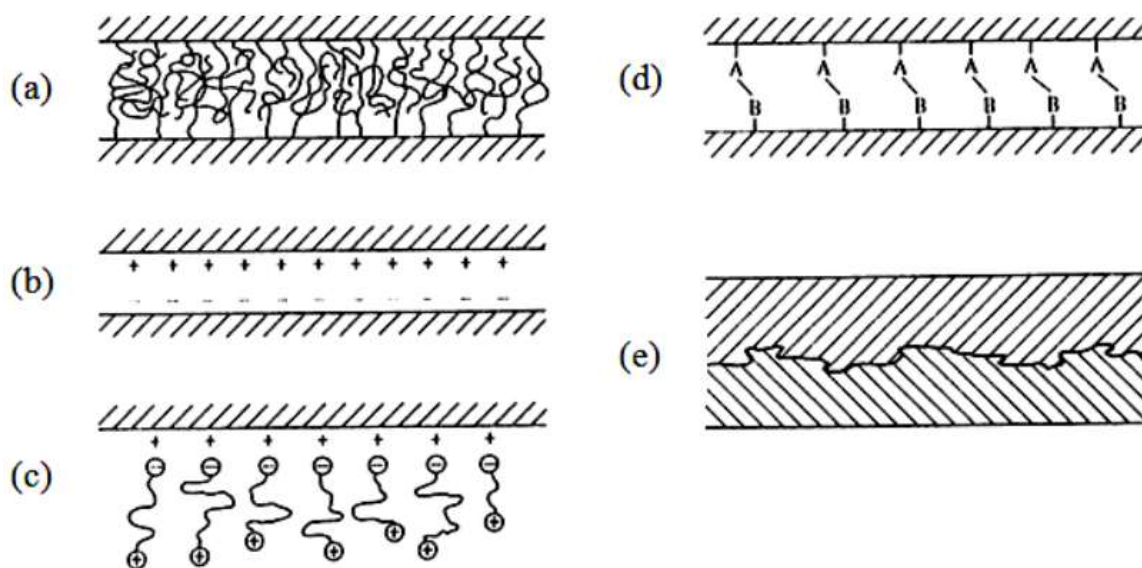
$$\gamma_1 = \gamma_2 + \gamma_{12} \cdot \cos \theta \quad (2)$$



Obrázok 4: Zmäčanie povrchu kvapalinou A) zlé zmáčanie, B) dobré zmáčanie [16]

2.3.1.2 Vázbové typy

Druhy väzieb medzi maticou a vláknom sú tiež určujúcim faktorom kvality adhézie. Medzi povrchom matrice a vlákien sa uplatňujú elektrostatické príťažlivé sily, Van der Waalsové sily, mechanické spojenie, molekulovým zapletením (obrázok 5). Najdominantnejšou silou je však sila chemických väzieb [9].



Obrázok 5: Medzifázové väzby tvorené a) molekulovou zapleteninou, b) elektrostatickými príťažlivými silami, c) kationovými skupinami na koncoch molekúl priťahovanými k aniónovému povrchu, d) chemickou väzbou, e) mechanickým spojením. [9]

2.4 Vlákňové výstuže

Tuhosť a pevnosť kompozitných materiálov je závislá na tuhosti a tiež pevnosti vlákien. Medzi ďalšie významné faktory ovplyvňujúce vlastnosti vlákňových kompozitov patrí orientácia vlákien, ktorá je rozhodujúca nielen z pri výsledných aplikačných vlastnostiach, ale aj pri výbere vhodnej spracovateľskej technológie. Čím vyššie sú kritéria na orientáciu vlákien, tým náročnejšia je výrobná technológia. Jednoznačne najväčšie zlepšenie vlastností sa dosiahne

v kompozitoch s jednosmerne orientovanými vláknami v smere vlákien. Vlákná sa podľa pôvodu delia na anorganické, organické syntetické a organické prírodné [6].

- **Typy anorganických vlákien**

Medzi anorganické vlákna patria minerálne vlákna, vlákna vyrobené z volfrámu, molybdénu, hliníka, zliatin, prípadne vlákna na báze bóru [9].

Sklenené vlákna

Najbežnejšie a najpoužívannejšie výstuže sú sklenené vlákna. Dôvodom širokého použitia sklenených vlákien je, okrem nízkej ceny a vysokej pevnosti, ich veľmi dobrá chemická a tepelná odolnosť. Medzi ich nevýhody patrí vysoká hustota či nízka odolnosť voči vlhkosti a abrázií. Rovnako ako aj v prípade iných typom anorganických vlákien je tiež nevýhodou horšia adhézia k polymérnej matici. Primárne sú vlákna zložené z SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , MgO a B_2O_3 . Podľa obsahu jednotlivých oxidov rozlišujeme rôzne druhy sklenených vlákien napr. typu E, typu C, typu S [6, 8].

Uhlíkové vlákna

Uhlíkové vlákna patria medzi najpevnejšie, ale aj najdrahšie vlákna používané ako výstuž do kompozitných materiálov. Spotreba oproti skleneným vláknám je podstatne nižšia, hoci od pôvodných aplikácií ako letectvo a kozmonautika sa už uhlíkové vlákna rozšírili aj do automobilového či športového priemyslu. Najrozšírenejšia výroba uhlíkových vlákien je z polyakrylonitrilových vlákien (PAN) a mezofázových smôl. Výroba prebieha v troch krokoch. Prvým je oxidácia a stabilizácia, potom karbonizácia a posledným krokom je grafitizácia, pri ktorej sa obsah uhlíka zvýši až na 99 % [6,8].

- **Typy organických syntetických vlákien**

Získavajú sa chemickým výrobným postupom zo syntetických polymérov. Patria sem vlákna polyesterové, polyamidové, polypropylénové atď. Pripravené vlákna sú používané najmä v textilnom priemysle [10].

Aramidové vlákna

Aramidové vlákna sa začleňujú ku aromatickým polyamidovým vláknám a patria medzi najpevnejšie a najdrahšie vlákna. Priemyselne sa vyrábajú v troch štruktúrnych modifikáciách: meta-aramidy (Nomex), para-aramidy (Kevlar) a kopolyméry aromatických aramidov. Vplyvom benzénových jadier, ktoré bránia pohyblivosti, sú reťazce aramidov tuhé, čo obmedzuje ich rozpustnosť a tiež spôsobuje ich netaviteľnosť. Medzi reťazcami sa vytvárajú vodíkové mostíky, ktoré vedú k zlepšeniu mechanických vlastností vlákien [10].

Polyetylénové vlákna

Pre zaistenie dostatočnej pevnosti je treba použiť polyetylén s vysokou molekulovou hmotnosťou (UHMWPE). Vlákná majú schopnosť absorbovať veľké množstvo deformačnej energie, preto sa používajú na textílie chrániace pred porezaním resp. prepichnutím. Nevýhodami sú zhoršené mechanické vlastnosti vlákien pri zvýšených teplotách. Problémom je tiež zlá adhézia k polymérnym maticiam, preto treba adhézne schopnosti zlepšiť napr. aktiváciou povrchu vlákien plazmou. Pre povrchovú úpravu PE vlákien sa používa predovšetkým studená plazma s obsahom vzduchu, amoniaku, argónu atď. [10].

3 PRÍRODNÉ VLÁKNA

Prírodné vlákna sa delia podľa pôvodu, na rastlinné, živočíšne a minerálne. Všetky rastlinné vlákna sú zložené z celulózy, zatiaľ čo živočíšne vlákna sa skladajú z proteínov (napr. hodváb a vlna). Rastlinné vlákna zahŕňajú lykové vlákna zo stonky, vlákna z listov, semien, plodov, dreva alebo slamy. V priebehu posledných niekoľko rokov sa výskumníci zaoberajú práve

využitím prírodných vlákien ako hlavnej zložky v kompozitných materiáloch. Využitie týchto materiálov v kompozitoch sa zvýšilo vďaka ich nízkej cene, ich recyklovateľnosti a relatívne dobrému pomeru pevnosti ku hmotnosti. Prírodné vlákna môžeme považovať za prirodzene sa vyskytujúci kompozitný materiál, zložený z jemných celulóзовých vlákien v matici tvorenej lignínom. Jemné celulóзовé vlákna sú usporiadané pozdĺž dĺžky prírodného vlákna, čím poskytujú maximálnu pevnosť, pevnosť v ohybe a tuhosť. Efektivita prírodných vlákien ako výstuže súvisí s povahou celulózy a jej kryštalinity. Hlavné komponenty prírodných vlákien sú celulóza (α -celulóza), hemicelulóza, lignín, pektín a vosky [19].

3.1 Zloženie, štruktúra a vlastnosti prírodných vlákien

Zloženie štruktúra a vlastnosti prírodných vlákien sú rôzne. Záleží na podmienkach pestovania rastliny, procese ich získavania a hlavne na obsahu jednotlivých zložiek. V tabuľke 1 je znázornené percentuálne zastúpenie jednotlivých zložiek vo vybraných vláknach. Najväčšou nevýhodou pre výrobu kompozitných materiálov na báze prírodných vlákien je široká škála mechanických vlastností prírodných vlákien. V tabuľke 2 sú uvedené vybrané mechanické vlastnosti a ich rozsahy. Pre porovnanie sú v tabuľke uvedené aj sklenené a aramidové vlákna.

Tabuľka 1: Obsah jednotlivých zložiek v prírodných vláknach [19]

Vlákná	Celulóza [%]	Lignín [%]	Hemicelulóza [%]	Pektín [%]	Vosky [%]
Jutové vlákno	61-71,5	12-13	13,6-20,4	0,2	0,5
Ľanové vlákno	71	2,2	18,6-20,6	2,3	1,7
Konopné vlákno	70,2-74,4	3,7-5,7	17,9-22,4	0,9	0,8
Sisalové vlákno	67-78	8,0-11,0	10,0-14,2	10	2,0
Bavlnené vlákno	82,7	0,7-1,6	5,7	-	0,6

Tabuľka 2: Mechanické vlastnosti prírodných vlákien [19]

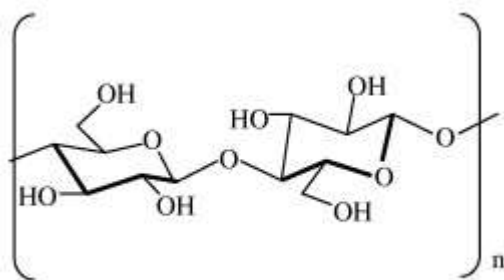
Vlákná	Hustota [g/cm ³]	Pevnosť v ťahu [MPa]	Youngov modul pružnosti [GPa]	Ťažnosť [%]
Jutové vlákno	1,3-1,4	393-773	13-26,5	1,16-1,5
Ľanové vlákno	1,50	345-1 100	27,6	2,7-3,2
Konopné vlákno	1,14	690	30-60	1,6
Sisalové vlákno	1,45	468-640	9,4-22,0	3-7
Bavlnené vlákno	1,5-1,6	287-800	5,5-12,6	7,0-8,0
E-sklenené vlákno	2,5	2 000-3 500	70	2,5
Aramidové vlákno	1,4	3 000-3 150	63-67	3,3-3,7

Každý materiál má svoje výhody a nevýhody. Napriek tomu, že prírodné vlákna sú lacné, obnoviteľné a majú pomerne nízku hustotu, majú tiež negatívne vlastnosti. Jednou z najväčších nevýhod je ich hydrofilita a absorpcia vlhkosti. Pri kontakte vlákna s rôznou formou vody sa vytvorené vodíkové väzby medzi jednotlivými molekulami celulózy rozrušia a hydroxylové skupiny vytvárajú nové vodíkové väzby s vodou. Vlákna, ktoré absorbujú vodu, môžu následne v kompozitnom materiáli napučieť. To má za následok oslabenie príľnavosti na rozhraní, čo vedie k zhoršeným mechanickým vlastnostiam kompozitných materiálov. Z tohto dôvodu je dôkladné vysušenie pred prípravou kompozitov nevyhnutným krokom. Adsorpcia vody na

vlákna môže byť tiež obmedzená odstránením hydroxylových skupín z povrchu vlákien prostredníctvom rôznych úprav [19].

3.1.1 Celulóza

Celulóza je základnou stavebnou zložkou prírodných vlákien. Tvorí kostru bunkových stien. Ide o polysacharid zložený z β -D-glukopyranózových jednotiek, spojených 1,4-glykozidovou väzbou, ako je naznačené na obrázku 6. Celulóza je vo vode a v bežných organických rozpúšťadlách nerozpustná, ale iba obmedzene napučiava. Je to spôsobené hlavne silnými intermolekulovými vodíkovými väzbami, ktoré významne prispievajú k tvorbe špecifickej nadmolekulovej štruktúry samotnej celulózy. V koncentrovaných kyselinách sa celulóza rozpúšťa za súčasného zníženia polymerizačného stupňa.



Obrázok 6: Chemická štruktúra celulózy [19]

Celulóзовé hydroxylové skupiny môžu v závislosti od ich polohy v molekule glukózy vytvárať dva druhy vodíkových väzieb. V prvom prípade vznikajú vodíkové väzby medzi hydroxylovými skupinami susedných glukózových jednotiek, prítomných v jednej makromolekule celulózy. Tieto väzby spôsobujú menšiu ohybnosť celulóзовého reťazca. Druhým typom sú väzby medzi hydroxylovými skupinami susedných makromolekúl celulózy, ktoré sa podieľajú na vytváraní nadmolekulovej štruktúry celulózy.

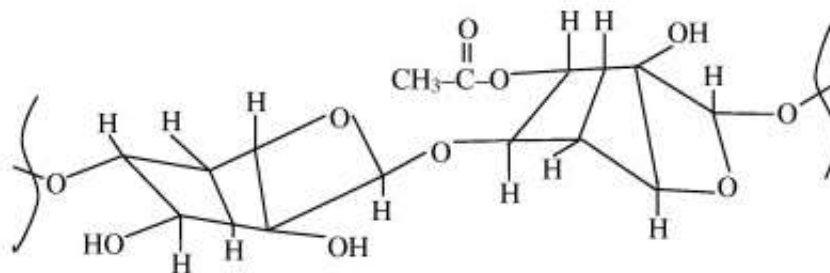
Jednotlivé makromolekuly celulózy sú vo vlákne navzájom sčasti pravidelne (kryštalický podiel) a sčasti voľne usporiadané (amorfný podiel). Súčasné uplatnenie vodíkových väzieb a van der Waalových interakcií pri určitom priblížení celulóзовých reťazcov podmieňuje vytvorenie kryštalickej stavby celulózy. Stupeň kryštalinity, druh kryštalickej modifikácie a dĺžka celulóзовých reťazcov ovplyvňuje fyzikálno-chemické vlastnosti celulózy a jej reaktivitu. Chemické reakcie prednostne prebiehajú v amorfných oblastiach, ktoré sú prístupnejšie reakčným činidlám.

Počas rastu sa celulóзовé reťazce usporiadajú do definovaných vlákien zvaných mikrofibrily, ktoré sú zaradené do väčších nadmolekulových agregátov – fibríl, ktoré tvoria bunkové steny [17].

3.1.2 Hemicelulóza

Hemicelulóza nie je formou celulózy, ale zahŕňa skupinu heteropolysacharidov, vid' obrázok 7. Hlavnými stavebnými zložkami sú pentózy a hexózy. Hemicelulózy sú amorfne a rozvetvené. Čím je hemicelulóзовá molekula rozvetvenejšia, tým je ľahšie rozpustná. Od celulózy sa líši tým, že obsahuje niekoľko rôznych sacharidov, zatiaľ čo celulóza sa skladá iba z β -D-glukopyranózových jednotiek. Stupeň polymerizácie je však pri celulóze 10 až 100 krát vyšší ako pri hemicelulóze.

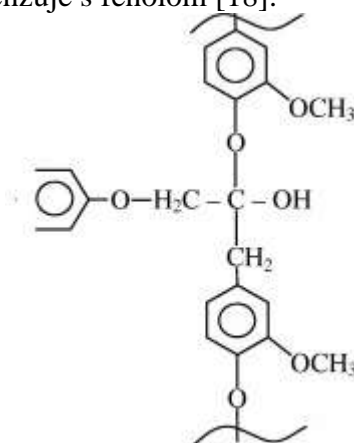
Hemicelulóza tvorí podpornú maticu pre celulózové mikrofibrily. Je hydrofilná, rozpustná v alkáliách a ľahko hydrolyzovateľná kyselinami [17, 18].



Obrázok 7: Chemická štruktúra hemicelulózy [19]

3.1.3 Lignín

Lignín je komplexný polymér s alifatickými aj aromatickými zložkami. Je úplne nerozpustný vo väčšine rozpúšťadiel a nedá sa rozdeliť na monoméne jednotky. Lignín je amorfný, hydrofóbny a dodáva rastlinám tuhosť. Predpokladá sa, že štruktúrne jednotky lignínu sú deriváty 4-hydroxy-3-metoxyfenylpropánu (obrázok 8). Hlavnou nevýhodou je, že zatiaľ neexistuje metóda, ktorou by bolo možné izolovať lignín v natívnom stave z vlákien. Je považovaný za termoplastický polymér s teplotou sklovitého prechodu okolo 90 °C a teplotou topenia približne 170 °C. Nie je hydrolyzovateľný kyselinami, ale je rozpustný v horúcich alkáliách. Ľahko oxiduje a kondenzuje s fenolom [18].



Obrázok 8: Chemická štruktúra lignínu [19]

3.2 Typy prírodných vlákien

Všetky prírodné vlákna sa skladajú z rovnakých zložiek, mení sa iba ich obsah. Medzi vlákna pochádzajúce z listov patria abakové, ananásové, banánové, sisalové vlákna, vlákna z datľovej palmy a mnohé ďalšie. Konopné, kenafové, jutové, drevené vlákna, vlákna Isora a ďalšie pochádzajú zo stoniek rastlín. Vlákna z plodov sa získavajú z kokosu, kapku, olejovej palmy a pod. Táto bakalárska práca sa však ďalej bude zaoberať len ľanovými vláknami [18].

3.2.1 Ľanové vlákna

Ľan, (*Linum usitatissimum*), patrí k lykovým vláknam získavaným zo stonky rastliny. Pestuje sa v miernom pásme a je jedným z najstarších rastlín pestovaných pre vlákna na svete. Najväčším producentom a vývozcom ľanu na svete je od roku 1994 Kanada. Ročná produkcia v roku 2005/06 bola približne 1 035 000 ton. Primárne použitie ľanových vlákien bolo

v textilnom priemysle, no v dnešnej dobe majú široké využitie ako výstuž kompozitných materiálov.

Ľan pestovaný na vlákna alebo na ľanový olej zo semien je šľachtená odroda, ktorý spĺňa špeciálne požiadavky na výsledný produkt. Rastový cyklus je pomerne krátky, trvajúci približne len 100 dní od vysiatia až po zber. Ľan pestovaný na vlákna sa pri zbere musí vytrhávať, pretože odrezaním by sa časť stonky znehodnotila a vlákna by sa skrátili. Pri extrahovaní ľanových vlákien je prvou fázou rosenie stoniek, kedy sa oddeľuje lyko od drevitej časti stonky. Doba rosenia je závislá na vlhkosti vzduchu a teplote. Drevitá časť je krehkejšie a ľahko sa od stonky oddelí. Miesto rosenia je možné použiť tzv. máčanie, keď sa stonka ponára do teplej vody. Následne sa ľan suší a láme, aby sa zo stonky uvoľnilo nepoškodené vlákno. Vlákno sa zbaví krátkych poškodených vlákien a prečeše sa ihlami alebo ostrými hrotmi. Použitie vlákien závisí na kvalite vlákien a tiež na ich dĺžke.

Celulóza predstavuje asi 70 % celkového zloženia vlákna. Obsah celulózy je však ovplyvnený druhom a odrodou ľanu, kvalitou pôdy, zrelosti rastliny či následným spracovaním. Jeho štruktúra je kryštalickejšia ako napr. štruktúra bavlny, vďaka čomu sú vlákna silnejšie, ostrejšie a tuhšie. Dĺžka technických vlákien je 30-80 cm.

Mechanické vlastnosti ľanových vlákien závisia na priemere a umiestnení v pôvodnej stonke. Veľký rozptyl týchto vlastností je spôsobený rôznou veľkosťou vlákien pozdĺž osi vlákna. Najvyššie hodnoty mechanických vlastností vlákien pochádzajúcich z približne polovice stonky ľanu súvisia s chemickým zložením bunkových stien.

Schopnosť ľanového vlákna absorbovať vodu je pomerne vysoká. Vlákna dokážu prijať až dvojnásobné množstvo vody, oproti pôvodnej hmotnosti. To nie je pre kompozitné materiály výhodné, preto sa musia povrchovo upravovať [3, 20, 21].

4 POVRCHOVÉ MODIFIKÁCIE

Rozhranie vlákno - matrica je zóna, v ktorej sa dve fázy spájajú chemicky alebo mechanicky. Medzifázová adhézia má preto dominantnú a rozhodujúcu úlohu pri charakterizovaní mechanických vlastností kompozitného materiálu. Pre prítomnosť hydroxylových skupín a hydrofilné vlastnosti prírodných vlákien nedochádza k efektívnej interakcii s hydrofóbnou matricou. Preto pre zlepšenie adhézie musia byť vlákna modifikované chemickými alebo fyzikálnymi úpravami, prípadne ich kombináciou [19].

4.1 Chemické úpravy

Pretože polárne celulózové vlákna sú vo svojej podstate nezlučiteľné s nepolárnymi polymérmí, zavádza sa medzi tieto dve fázy tretí materiál. Táto úprava môže viesť k eliminácii hydroxylových skupín, prípadne naviazaniu väzbového činidla na povrch vlákna, ktorý ma lepšiu adhéziu k polymérnej matrici. Používané látky sú však veľakrát toxické a škodlivé pre životné prostredie, čo následne komplikuje aj ich likvidáciu [3, 24].

4.1.1 Silanizácia

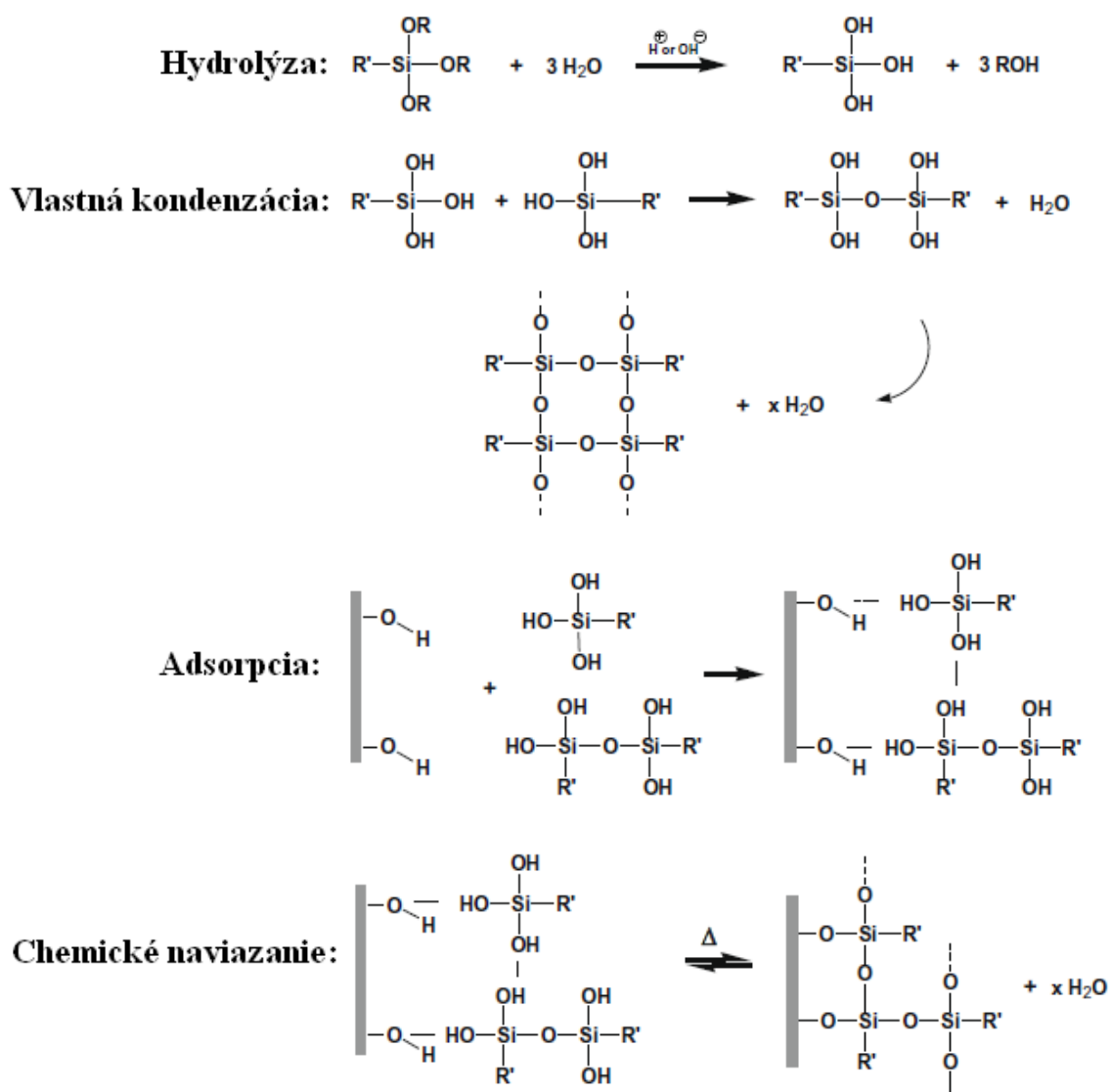
Silány sú chemické látky založené na báze kremíka. Obecný vzorec silánových väzbových činidiel je $R-Si(X)_3$, kde X predstavuje alkoxy skupinu, ktorá je hydrolyzovateľná, a R skupinu organickú, ktorá sa volí podľa charakteru matrice [29].

Vo všeobecnosti mechanizmus naviazania silánových väzbových činidiel na prírodné vlákna prebieha podľa krokov znázornených na obrázku 9. Prvým krokom je hydrolýza alkoxy skupín v prítomnosti vody a kyslého alebo zásaditého katalyzátora na hydroxylové skupiny a vznik

silanolov. Počas hydrolyzy tiež prebieha vlastná kondenzácia silanolov, ktorá by však mala byť minimalizovaná. V tejto fáze je vlastná kondenzácia nežiaduca, pretože silanoly by mali zostať voľné, aby mohli byť adsorbované na povrch vlákna. Kondenzácia silanolov sa dá kontrolovať úpravou pH systému. Vhodnejšie prostredie tvorí mierne kyslé prostredie, ktoré urýchľuje proces hydrolyzy a zároveň spomaľuje rýchlosť vlastnej kondenzácie silanolov.

V ďalšom kroku prebieha adsorpcia reaktívnych silanolových monomérov, prípadne oligomérov, na povrch vlákien pomocou vodíkových väzieb medzi hydroxylovými skupinami. Silanoly sa neadsorbujú len na povrchu vlákien, ale aj v bunkových stenách. Prienik do bunkových stien však závisí na veľkosti silanolových monomérov alebo oligomérov, ktoré sa vytvoria.

V poslednom kroku sa za zvýšenej teploty, môžu naadsorbované silanolové skupiny kondenzovať s hydroxylovými skupinami na povrchu vlákna a vytvárať kovalentné -Si-O-C- väzby za súčasného uvoľnenia vody. Silanolové skupiny tiež môžu kondenzovať medzi sebou. Väzba -Si-O-C- je reverzibilná [29, 30].



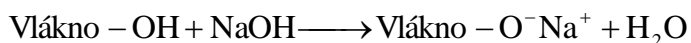
Obrázok 9: Mechanizmus pôsobenia silánových činidiel [30]

Thakur a kolektív sa zaoberal vplyvom silanizácie na celulózu. Pomocou FTIR, TGA a SEM boli charakterizované štruktúrne, termické a morfológické vlastnosti upravenej celulózy a tiež

zist'ovali odolnosť voči vlhkosti a roztokom HCl a NaOH. Celulóza bola predupravená v roztoku NaOH pri izbovej teplote. Ako silánové väzbové činidlo bol použitý 5% roztok vinyltrimetoxysilánu po dobu 2 h. Použitím pufov bolo pH roztoku upravené na 3,5-4. Po silanizácii bola celulóza menej nasiakavá a takisto sa zvýšila aj odolnosť voči HCl a NaOH. Po úprave bol povrch drsnejší a analýza FTIR preukázala prítomnosť silánových funkčných skupín [31].

4.1.2 Alkalická úprava

Alkalická úprava vlákien, nazývaná tiež mercerizácia, je obvyklý spôsob úpravy vlákien. Vlákná sa máčajú v roztoku hydroxidu sodného (obrázok 10), ktorý zlepšuje priľnavosť vlákien k matrici tým, že odstraňuje z povrchu vlákien umelé aj prirodzené nečistoty, vymýva lignín, vosky a oleje pokrývajúce vonkajší povrch vlákna. Alkalickou úpravou sa narúšajú vodíkové väzby v štruktúre celulózy a tým sa zvyšuje drsnosť povrchu. Redukujú sa hydrofilné hydroxylové skupiny, čím sa zvyšuje odolnosť voči vlhkosti. Tiež dochádza k zmene kryštalickej celulózy na amorfnú, ktorá je ľahšie prístupná chemikáliám [3, 19].



Obrázok 10: Reakcia medzi vláknom a hydroxidom sodným [19]

Bisanda skúmal účinok alkalickej úpravy na zmáčanie a zlepšenie adhézie medzi sisalovými vláknami a epoxidovou matricou. Roztok 5% roztoku hydroxidu sodného zlepšil adhézne vlastnosti vlákien k matrici, pretože úprava zvýšila povrchové napätie aj drsnosť povrchu. Výsledný kompozit bol tuhší, menej pórovitý a mal vyššiu hustotu. Vykazovali tiež lepšie pevnosti v tlaku. Upravené vlákna vykazovali lepšiu odolnosť voči adsorpcii vody po 24 a 72 hodinách [25].

Jähn a kolektív zist'ovali vplyv hydroxidu sodného na jemnú celulóзовú štruktúru ľanových vlákien. Hydroxid sodný ovplyvnil chemické zloženie ľanových vlákien, aj stupeň polymerizácie. Počas úpravy bolo zredukované množstvo hemicelulózy a lignínu, v dôsledku čoho majú alkalické úpravy trvalý negatívny vplyv na mechanické vlastnosti ľanových vlákien, najmä na pevnosť a tuhosť. Mercerizácia viedla k zvýšeniu amorfného podielu celulózy na úkor kryštalickej, čím sa znížilo aj množstvo vodíkových väzieb [26].

4.1.3 Acetylácia

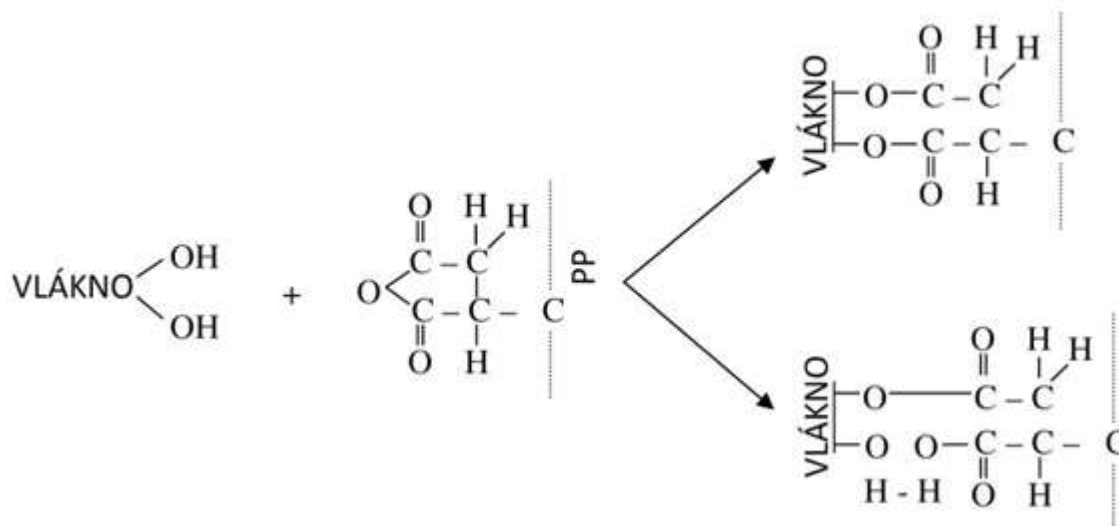
Acetylácia je ďalšou metódou, ktorou sa dá dosiahnuť hydrofóbnejší povrch celulóзовých vlákien. Hlavným princípom je naviazanie acetylových funkčných skupín na hydroxylové skupiny na vláknach. S väčším množstvom naviazaných acetylových skupín úmerne klesá nasiakavosť vlákien vodou aj molekulová hmotnosť. Okrem toho táto úprava zlepšuje rozmerovú stabilitu kompozitov a poskytuje drsnejší povrch vlákien. Vlákná sa dajú upravovať s kyslým katalyzátorom, ale aj bez neho. Všeobecne platí, že kyselina octová ani anhydrid kyseliny octovej nereagujú jednotlivo dostatočne s povrchom vlákna. Pre urýchlenie reakcie sa vlákna namočia najprv do kyseliny octovej a následne do jej anhydridu po dobu 1-3 hodín [3, 19].

4.1.4 Úprava maleínovými činidlami

Maleínové činidlá poskytujú efektívne interakcie medzi funkčným povrchom vlákna a matricou. Rozdiel oproti iným chemickým úpravám spočíva nielen v úprave samotných vlákien anhydridom kyseliny maleínovej, ale tiež matrice. V samotnej úprave najprv dochádza

k naviazaniu anhydridu kyseliny maleínovej na polymérny reťazec matrice. Maleínové činidlo následne reaguje s hydroxylovými skupinami v amorfnej oblasti vlákna a odstraňuje ich z bunkovej steny pri vytvorení kovalentnej väzby medzi činidlom a povrchom vlákna.

Reakčný mechanizmus anhydridu kyseliny maleínovej, polypropylénu a celulózoového vlákna je znázornený na obrázku 11. Anhydrid sa naviaže na polypropylénový reťazec pri teplote 1700 °C, následne prebieha samotná esterifikácia s celulózoovým vláknom [3, 19].



Obrázok 11: Chemická reakcia celulózoového vlákna s MAPP [19]

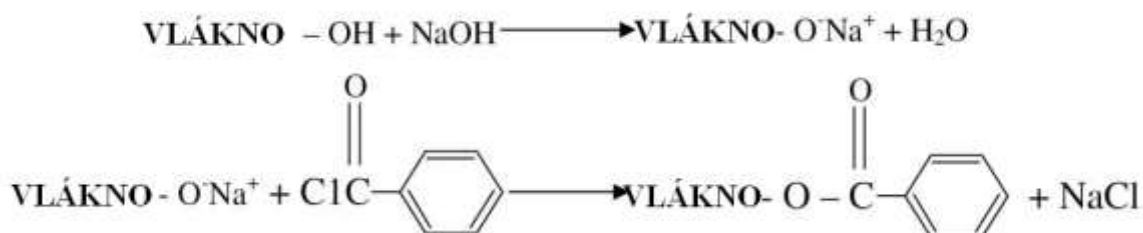
Mohanty so spolupracovníkmi upravovali jutové vlákna 0,5% roztokom upraveného PP reťazca anhydridom kyseliny maleínovej (MAPP) v toluéne po dobu 5 minút. Výsledný kompozitný materiál s PP maticou vykazoval až o 72 % vyššie pevnosti v ohybe, v porovnaní s neupravenými jutovými vláknami [27].

Sawpan a kolektív sa venovali úprave konopných vlákien rôznymi spôsobmi. Jednou z nich bola aj úprava v 5% roztoku anhydridu kyseliny maleínovej v acetóne. Vlákna boli uložené do banky a po dobu 3 hodín refluxované pri 65 °C. XDS analýzou bol zistený väčší podiel amorfnej časti celulózy ako pri inak upravených prípadne neupravených vláknach. Po úprave sa hustota vlákien zvýšila, ale ich pevnosť v ťahu mierne klesla [28].

4.1.5 Benzoylácia

Pri benzoylácii sa na zníženie hydrofilnej povahy vlákien používa benzoylchlorid. Pri úprave je nutná alkalická predúprava vlákien. Po tejto predúprave sú už vosky, nečistoty a lignín odstránené a reaktívne hydroxylové skupiny sú prístupnejšie. Na ne sa následne viažu benzoylové skupiny. Schéma reakcie je znázornená na obrázku 12. Na sisalových vláknach bola tiež pozorovaná zlepšená termálna stabilita.

Wang a kolektív skúmali benzoyláciu na ľanových vláknach, pričom výsledná hodnota odolnosti proti vlhkosti bola vyššia o 33 % a pevnosť vlákna v ťahu sa zvýšila o 6 % [19].



Obrázok 12: Schéma úpravy benzoylchloridom [19]

4.1.6 Ďalšie úpravy

Medzi ďalšie úpravy patrí napríklad úprava peroxidom, kde voľné peroxidové radikály reagujú s polyetylénom, ktorý sa následne naväzuje na povrch vlákna. Okrem toho voľné radikály reagujú s hydroxylovými skupinami na vlákne a aj so samotnou matricou. Úprava zahŕňa alkalickú predúpravu, po ktorej nasleduje roztok benzoyl peroxidu v acetóne.

Úprava chloritanom sodným je používaná na bielenie vlákien v kyslom prostredí. Po okyslení chloritanu dochádza k uvoľňovaniu kyseliny chloritej, ktorá podlieha oxidácií a vytvára oxid chloričitý. Vznikajúci oxid reaguje s lignínom a odstraňuje ho z prírodných vlákien. Po jeho odstránení sa vlákna stávajú ohybnejšie, no zároveň klesajú hodnoty tuhosti.

Okrem už zmienených úprav existujú ešte úpravy izokyanátom, kyselinou steárovou, manganistanom draselným, halogenderivátmi mastných kyselín, či naväzovaním akrylonitrilu [19].

4.2 Fyzikálne úpravy

Alternatívou ku chemickým úpravám sú fyzikálne úpravy, medzi ktoré patrí napínanie, kalandrovanie, tepelné úpravy, ale tiež úpravy v plazmových výbojoch. Fyzikálne úpravy nemenia výrazne chemické zloženie vlákien, ale mení ich štruktúrne a povrchové vlastnosti, preto sa na rozhraní zlepšujú hlavne mechanické väzby medzi vláknom a matricou.

Modifikácia povrchov v plazme je spôsobená elektrónmi a voľnými radikálmi, pričom opracovávaná vrstva dosahuje len niekoľko desiatok nanometrov. V súčasnej dobe je rozšírené opracovávanie studenou plazmou. Podrobnejšie sa tejto problematike venuje nasledujúca kapitola [3].

5 PLAZMA

Vo vesmíre je takmer 99 % hmoty tvorené plazmou, to znamená v podobe elektricky vodivého plynu s atómami disociovanými na kladné ióny a záporné elektróny. Na Zemi je prirodzený výskyt plazmy pomerne zriedkavý. Obmedzuje sa na niekoľko prípadov ako napríklad úder blesku, jemný svit polárnej žiary, vodivý plyn v žiarivkách alebo neónových reklamách.

5.1 Definícia a charakteristika plazmy

Plazma je ionizovaná plynná zmes skladajúca sa z elektrónov, kladne a záporne nabitých častíc, neutrálnych atómov a molekúl, ktorá je kvázineutrálna a vykazuje kolektívne chovanie. Je považovaná za štvrté skupenstvo. Plazma má oproti kvapalnému, plynnému či pevnému stavu extrémne vysokú energiu. Vzniká procesom ionizácie plynu, pričom častice vznikajú párovo (súčasne vznikne záporný elektrón a kladný ión).

Kvazineutralita znamená, že plazma sa chová skoro elektricky neutrálne, hoci obsahuje nabité častice. Neutralita v skutočnosti nie je tak výrazná, aby sa neprejavovali elektromagnetické sily.

Pod kolektívnym pohybom sú chápané pohyby v plazme, ktoré nezávisia iba na lokálnych podmienkach, ale tiež na stave plazmy vo vzdialenejších oblastiach [11, 12, 13].

5.1.1 Stupeň ionizácie plazmy

Stupeň ionizácie je charakterizovaný ako pomer počtu ionizovaných častíc k celkovému počtu častíc. Je to jeden z najdôležitejších parametrov, ktoré charakterizuje chovanie plazmy. Dá sa

približne odhadnúť zo Sahovej rovnice (3), pokiaľ berieme do úvahy jedenkrát ionizovanú plazmu v termodynamicknej rovnováhe.

$$\frac{P_i^2}{P_N} = C \cdot T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{U_i}{k \cdot T_p}\right), \quad (3)$$

kde P_i odpovedá počtu jedenkrát ionizovaných častíc, P_N je počet neutrálnych častíc, $C \sim 2,4 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$, T_p je teplota plazmy, U_i je ionizačný potenciál k je Boltzmannova konštanta [12, 13].

5.1.2 Debyeove tienenie

Ďalším charakteristickým rysom chovania plazmy je schopnosť odtieniť elektrické potenciály, ktoré sú do plazmy vložené. Pokiaľ vložené pevné teleso nesie náboj, ovplyvňuje ním nabitú časticu plazmy, čo sa prejaví ako Debyeovo tienenie. Charakterizované je Debyeovou tieniacou dĺžkou λ_D . Táto dĺžka vyjadruje vzdialenosť, v ktorej sa plazma bude opäť prejavovať ako kvázineutrálna a nebude ovplyvnená nábojom telesa [12, 13].

5.2 Rozdelenie plazmy

Plazma sa rozdeľuje podľa rôznych kritérií. Jedným z nich je stupeň ionizácie. Podľa neho sa rozdeľuje plazma na slabo ionizovanú a silne ionizovanú plazmu. V slabo ionizovanej plazme je koncentrácia nabitých častíc zanedbateľne malá v porovnaní s koncentráciou neutrálnych atómov a molekúl. Nabitú časticu sa preto prevažne zrážajú s neutrálnymi časticami. Za silne ionizovanú plazmu považujeme plazmu, v ktorej koncentrácia nabitých častíc prevláda a prevažujú zrážky nabitých častíc.

Z hľadiska teploty a teda aj strednej energie častíc rozlišujeme vysokoteplotnú plazmu (*high temperature plasma* – HTP) a nízokoteplotnú plazmu (*low temperature plasma* – LTP). Plazma sa považuje za vysokoteplotnú vtedy, ak stredná energia nabitých častíc je väčšia ako 100 eV čomu prislúcha teplota väčšia ako 1 MK. Tento druh sa takmer výhradne vyskytuje pri termonukleárnej syntéze. Oproti tomu plazma vo výbojoch a plazmových technológiách je nízokoteplotná do 1 MK.

Nízokoteplotná plazma sa ďalej podľa teplotnej rovnováhy delí na rovnovážnu (izotermickú) a nerovnovážnu (neizotermickú), čo ukazuje tabuľka 3. V izotermickej plazme je teplota elektrónov približne rovná teplote ostatných častíc. Teplotne nerovnovážna plazma sa vyznačuje vysokou teplotou elektrónov, pričom ióny a neutrálne atómy a molekuly majú teplotu blízku izbovej. Pri nízkom tlaku je plazma v teplotnej nerovnováhe, pretože elektróny majú malú hmotnosť, preto sú elektrickým poľom urýchlené viac ako ostatné častice a nadobúdajú vyššie hodnoty energie [11, 12].

Tabuľka 3: Rozdelenie plazmy z hľadiska teplôt. [12]

Nízokoteplotná plazma (LTP)		Vysokoteplotná plazma (HTP)
Izotermická LTP	Neizotermická LTP	$T_i \approx T_e > 10^7 \text{ K}$
$T_e \approx T_i \approx T < 2 \cdot 10^4 \text{ K}$	$T_i \approx T \approx 300 \text{ K}$ $T_i \ll T_e < 10^5 \text{ K}$	

5.2.1 Nízko-teplotná plazma za atmosférického tlaku

Súčasný trend v priemysle nízko-teplotnej plazmy je nahradiť opracovanie plazmou vo vákuových systémoch opracovaním plazmou pri atmosférickom tlaku. Technologicky sa nízko-teplotná plazma generuje spravidla elektrickým poľom a môže byť realizovaná v rôznych typoch zariadení.

Hlavné výhody povrchového opracovania pri atmosférickom tlaku, oproti postupom pri zníženom tlaku, sú kontinuita opracovania. Preto je možné zaradenie opracovania priamo do výrobných linky, jednoduchosť tohto zariadenia a nízka cena oproti drahým vákuovým zariadeniam. Táto metóda má omnoho nižšie energetické nároky na opracovanie a tiež je spravidla potrebný kratší čas opracovania. Výboje za atmosférického tlaku majú oproti nízko-tlakovému aj mnoho nevýhod.

Pri atmosférickom tlaku sa opracovávaná látka priloží na dielektrikum obalenej elektródy. Druhá elektróda je priložená do vzdialenosti niekoľkých milimetrov od opracovávanej látky. Následne je na elektródy pripojené napätie, ktoré v plyne medzi elektródami vytvára plazmu vo forme bariérového či tlejivého výboja [14].

5.2.1.1 Korónový výboj

Koróna je výboj, ktorý existuje v nehomogénnom elektrickom poli. Pole je vytvárané pri vyšších tlakoch ako 1 kPa. Jedna z elektród má malý polomer krivosti a nazýva sa korónujúca elektróda. Najčastejšie má tvar hrotu alebo ihly. Druhá elektródu tvorí elektróda s veľkým polomerom krivosti. V okolí korónujúcej elektródy je silné elektrické pole, v ktorom vznikajú tzv. elektrónové lavíny. Oblasť ionizácie sa nachádza iba v okolí korónujúcej elektródy. Je nazývaná korónujúcou alebo ionizačnou vrstvou. Vizuálne sa táto vrstva javí ako svietiaci obal elektródy. Oblasť, kde nedochádza ku ionizácii je nazývaná vonkajšia oblasť korónového výboja.

So zvyšujúcim sa napätím sa zväčšuje ionizačná vrstva a vonkajšia oblasť sa zmenšuje. Ak ionizačná vrstva dosiahne elektródu s veľkým polomerom krivosti, vzniká už výboj dútnavý alebo oblúkový. Korónový výboj sa taktiež mení na dútnavý alebo oblúkový v homogénnom poli. Stabilita koróny sa dá dosiahnuť vonkajšími odporami a rýchlim prúdom pracovného plynu. Na opracovanie materiálu sú potrebné dlhé časy. Na tvorbu korónových výbojov sa najčastejšie používajú napätia nízkych frekvencií alebo pulzné vysoké napätie.

Podľa polarít korónujúcej elektródy sa dá výboj rozdeliť na kladnú korónu, kde korónujúca elektróda je kladne nabitá, a zápornú korónu, kde korónujúca elektróda je pripojená na záporný pól zdroja. Kladná koróna je stabilná vo všetkých plynách, zatiaľ čo záporná koróna je stabilná len v plynách elektronegatívnych [11].

5.2.1.2 Dielektrický bariérový výboj

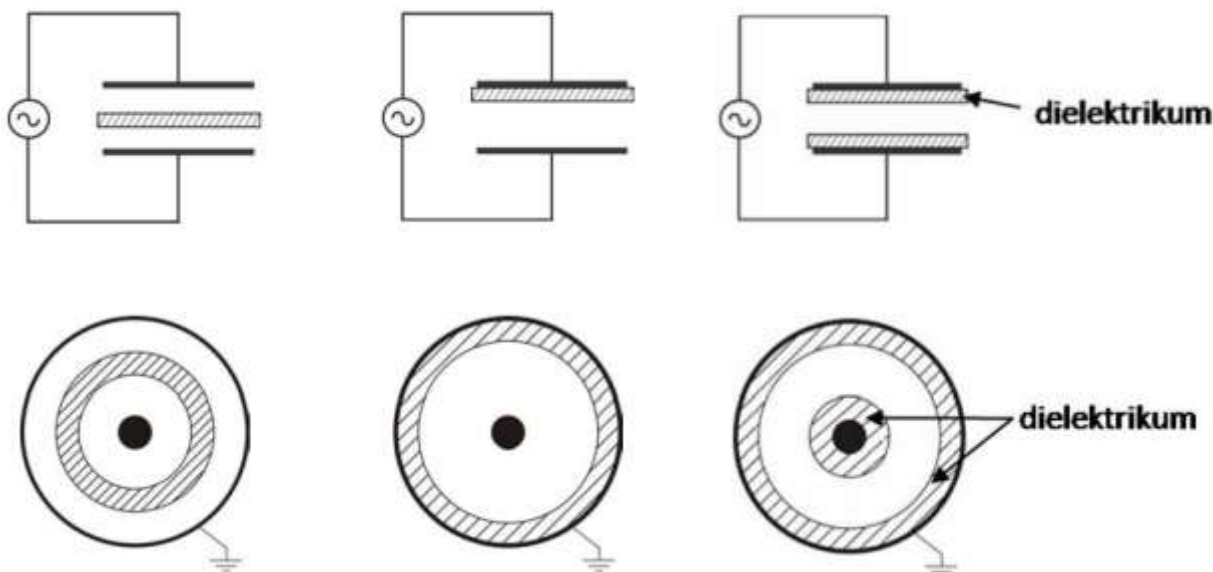
Dielektrický bariérový výboj, je generovaný medzi dvoma elektródami vysokofrekvenčným striedavým napätím pri tlaku blízkom atmosférickému. Vznikajúca plazma je neizotermická. Minimálne jedna z elektród je pokrytá dielektrikom, pričom opracovávaná látka sa ukladá na povrch dielektrika. Dielektrikum zabraňuje kontaktu plazmy s povrchom elektródy, čo navyše predlžuje jej životnosť. Preferovanými dielektrickými materiálmi sú sklo, keramika, teflón či tenké polymérne vrstvy.

Medzi elektródami v plyne vzniká množstvo malých výbojov. Tieto krátkotrvajúce výboje následne ionizujú plyn v okolí. Vlastnosti výboja sú závislé na polarite a amplitúde napätie, vzájomnej polohe a vzdialenosti elektród, druhu a hrúbke dielektrickej vrstvy a od pracovného

plynu. Podľa usporiadania elektród rozlišujeme tri druhy dielektrického bariérového výboja: objemový, povrchový a koplanárny [11, 14, 22].

Objemový dielektrický bariérový výboj (VDBD)

Tento typ výboja sa generuje medzi dvoma rovinnými paralelne umiestnenými elektródami, alebo valcovými elektródami (obrázok 13). Plazma sa generuje v homogénnom elektrickom poli v celom medzielektródovom priestore. Vznikajúce výboje sú orientované kolmo na rovinu dielektrika. Čím väčšie napätie je vložené na elektródy, tým narastá aj počet vznikajúcich výbojov. VDBD má vysoko nehomogénny charakter.

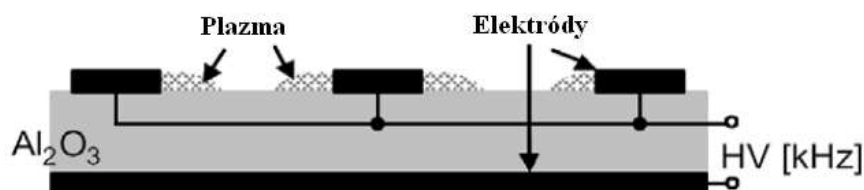


Obrázok 13: Možné usporiadanie elektród objemového dielektrického bariérového výboja [23]

Priemyselne sa objemový dielektrický bariérový výboj používa na zvýšenie povrchovej energie papiera, plastových fólií, či polymérnych tkanín. Výhodami VDBD je jednoduchosť usporiadania elektród, pomerne nízke nároky na dielektrickú pevnosť dielektrika a tiež relatívne veľký objem plazmy. Veľkou nevýhodou však je neopracovateľnosť materiálov hrubších ako je vzdialenosť používaných elektród [23].

Povrchový dielektrický bariérový výboj

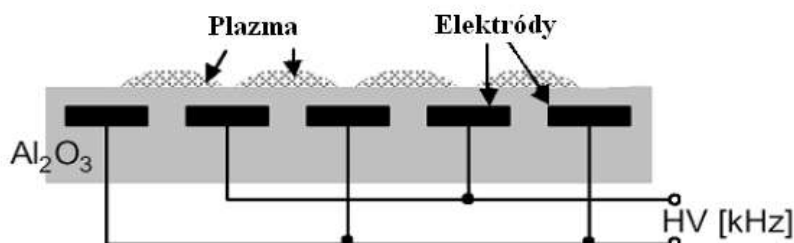
Pri povrchovom výboji sú elektródy usporiadané na povrchu, ako je znázornené na obrázku 14. Dielektrickú bariéru tvorí platnička vytvorená z Al_2O_3 a 0,5 až 2 mm hrubá. Na vrchu sú paralelne usporiadané kovové pásové elektródy, na spodnej strane sa nachádza jedna plošná uzemnená elektróda. Pri povrchových výbojoch nie je elektrické pole homogénne. Nevýhodou je krátka životnosť elektród, z dôvodu priameho kontaktu s plazmou [23].



Obrázok 14: Usporiadanie elektród povrchového dielektrického bariérového výboja [23]

Koplanárny bariérový výboj

Koplanárny výboj vzniká na povrchu dielektrika medzi paralelne usporiadanými elektródami opačnej polarita (obrázok 15). Elektrické pole je nehomogénne a jeho veľkosť závisí od vzdialenosti a tvaru elektród, hrúbky dielektrika a jeho permitivity [23].



Obrázok 15: Usporiadanie elektród koplanárneho bariérového výboja [23]

5.2.1.3 Tlejivý výboj pri atmosférickom tlaku (mikroductinový katódový výboj)

Vývoj nových typov elektród a hlbšie pochopenie tlejivého výboja umožňuje skonštruovať reaktor s tlejivým výbojom pri atmosférickom tlaku s homogénnou štruktúrou plazmy podobnou nízkotlakovej plazme. Takéto plazmové reaktory by mohli slúžiť na takmer všetky typy plazmového opracovania.

Hoci bolo vykonaných množstvo pokusov na opracovanie netkaných textílií, jediný systém, ktorý priniesol pozitívne výsledky, bol systém APPS (Atmospheric pressure plasma system) vyvinutý firmou Plasma Ireland. Najväčšou nevýhodou použitia APPS je veľmi nízka rýchlosť opracovania netkaných textílií, ktorá sa pohybuje nižšie ako 100 m/min. Ďalšou je nestabilita výboja v reaktívnych plynch.

Špeciálnym typom tlejivého výboja pri atmosférickom tlaku je mikroductinový katódový výboj. Vzniká pri použití kovovej dutinovej katódy s veľkosťou dutín 0,1-0,25 mm. Druhá elektróda môže mať rôzny tvar. Medzi elektródy je vložený keramický izolátor. V porovnaní s APPS má mikroductinový katódový výboj nevýhodu v pomerne krátkej životnosti používaných elektród, pretože prichádzajú do priameho kontaktu s plazmou [14].

5.3 Vplyv plazmy na celulózu a celulózové vlákna

Pretože plazmové opracovanie povrchu materiálov je netoxické voči životnému prostrediu a disponuje ďalšími výhodami, uskutočňujú sa rôzne výskumy.

Gassan a spol. skúmali vplyv korónového výboja na jutové vlákna. Korónovou úpravou dosiahli nárast polárnych zložiek voľnej povrchovej energie s rastúcou energiou koróny. Vplyv výboja skúmali ako na jednotlivé vlákna, tak na priadze. Upravené priadze vykazovali len veľmi malé zmeny oproti neupraveným, čo bolo pripísané problémom opracovania trojrozmerných materiálov v korónovom výboji. Úprava spôsobila pokles pevnosti vlákien, zatiaľ čo Youngov modul pružnosti v ťahu sa zvýšil až o 15 % pri optimálnych podmienkach úpravy [32].

Pizzi a kolektív skúmali vplyv korónovej úpravy netkanej ľanovej rohože na výsledné vlastnosti kompozitných materiálov na báze prírodnej matrice zloženej zo zmesi tanínu a glyoxalovaného lignínu. Vzorky boli upravované korónou počas 5-30 minút. Úprava zvýšila drsnosť povrchu, čo bolo preukázané na SEM. Výskum preukázal, že na dostatočné zlepšenie adhézie stačí relatívne krátky čas úpravy (5 minút). Zistili, že pri dlhších časových intervaloch už nedochádza k ďalšiemu zlepšeniu, zatiaľ čo degradácia vlákien prebieha ďalej. Pripravené

kompozitné materiály z upravených rohoží vykazovali zlepšené moduly pružnosti v ťahu a v ohybe [33].

Vesel so spolupracovníkmi riešili vplyv plazmových modifikácií povrchu na viskóznú textíliu. Bola použitá kyslíková, dusíková a vodíková plazma po dobu 5 sekúnd. Analýzou XPS preukázali, že úprava kyslíkovou a dusíkovou plazmou zvýšila koncentráciu a tvorbu nových kyslíkových funkčných skupín, zatiaľ čo vodíková plazma túto koncentráciu znižovala. SEM analýzou povrchu zistili, že upravená textília dusíkovou plazmou bola podobná povrchu neupravenej textílie. Kyslíková a vodíková plazma zvyšovali drsnosť [34].

Bozaci a kolektív sa zaoberal úpravou ľanových vlákien pomocou plazmy v atmosfére vzduchu a argónu a ich následné použitie do kompozitného materiálu s HDPE matrice alebo matrice z nenasýtenej polyesterovej živice. Po úprave sa zlepšila medzifázová adhézia. Pre polyesterovú nenasýtenú živicu bolo vhodnejšie použiť plazma v atmosfére vzduchu, naopak pre HDPE vlákna upravené v atmosfére argónu. SEM preukázala drsnejšie povrchy po oboch úpravách [2].

Temmerman skúmal vplyv tlejivého výboja pri atmosférickom tlaku na bavlnenú priadzu. Bolo pozorované zlepšenie zmáčavosti, adhézie aj farbitel'nosti. Preukázal, že rýchlosť zmáčania bola ihneď po úprave väčšia, ako po 5 hodinách od úpravy. Po 5 hodinách od úpravy, ale bavlnená priadza vykazovala stále výrazné zvýšenie zmáčania, ako pred úpravou [35].

Ren a kolektív skúmali vplyv dielektrického bariérového výboja v atmosfére vzduchu na schopnosť naviazať kyselinu akrylovú a farbitel'nosť ľanovej textílie. Po úprave bola pozorovaná zmena morfológie a zloženia textílie, čo zvýšilo schopnosť naviazať kyselinu akrylovú. Zvýšená schopnosť naväzovania veľmi výrazne zlepšila farbitel'nosť. Taktiež nanosená farba na upravenej textílii bola jednotnejšia [36].

Zanini sa venoval úprave lignocelulózových vlákien nízkoteplotnou plazmou v argónovej atmosfére za zníženého tlaku. Sledoval vplyv plazmy na štruktúru lignínu vo vláknach. Obsah fenolových a alkoholových skupín klesol, čo bolo vysvetlené vznikom semichinónových radikálov a nových väzieb. Poklesla taktiež molekulová hmotnosť lignínu, ktorý bol extrahovaný z vlákien po úprave. Plazmatická úprava bola považovaná za alternatívu enzymatickej úpravy [37].

6 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

6.1 Materiály

6.1.1 Vystužujúce ľanové vlákna

Používané vlákna (obrázok 16) boli dodané francúzskou firmou Safilin, ktorá vyrába ľanové vlákna určené pre široké spektrum použitia. Jedným z produktov je práve roving s nízkym zakrútením testovaný pre výrobu kompozitných materiálov pomocou pultrúznej linky. Ľanové vlákna mali dĺžkovú hmotnosť 1000 tex. Výrobcom boli vyprané od nečistôt a predupravené roztokom NaOH. Vlákna boli v rámci tejto práce následne upravované v atmosférickej plazme a tiež silánovými väzbovými činidlami.



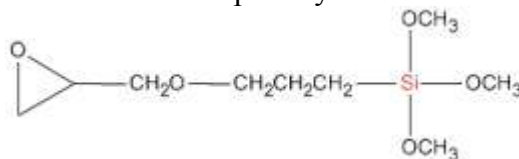
Obrázok 16: Používané ľanové vlákna

6.1.2 Matrica

Na prípravu kompozitných materiálov bola zvolená nízkoviskózná epoxidová matrica RIM 235 a aminové tvrdidlo RIM 237, ktorá sa mieša v pomere 100 dielov epoxidu ku 34 dielom tvrdidla. Matrica bola dodaná firmou Havel Composites. Epoxidová matrica je určená na konštrukcie, ktoré sú veľmi staticky aj dynamicky zaťažované napr. veterné turbíny, športové vybavenie či konštrukčné diely na lode. Zmes epoxidovej matrice s tvrdidlom má dobu spracovateľnosti až 4,5 hodiny.

6.1.3 Silánové väzbové činidlo

Ako väzbové činidlo bol zvolený glycidoxypropyltrimethoxysilan (obrázok 17) obsahujúci epoxidovú skupinu kompatibilnú s matricou. Silánové činidlo bolo dodané firmou Xiameter, ktoré je používané na povrchové úpravy sklenených vlákien. Úprava vlákien podľa výrobcu zlepšuje výsledné mechanické vlastnosti kompozitných materiálov s epoxidovou matricou.



Obrázok 17: Molekula glycidoxypropyltrimethoxysilanu

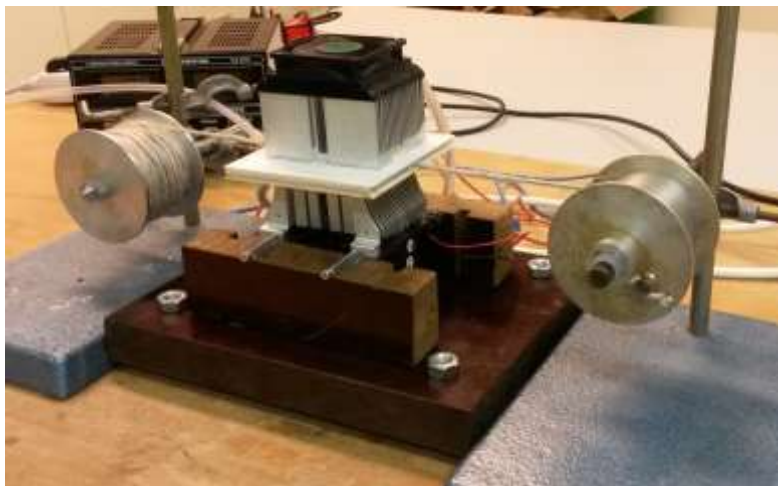
6.2 Technológie

6.2.1 Úprava silánovými väzbovými činidlami

Bolo pripravené 200 ml roztoku etanol-voda v pomere 80:20. Silanizácia bola realizovaná v 3% roztoku silánu. Pomocou kyseliny octovej bolo pH roztoku upravené na hodnotu pH 4. Roztok bol ponechaný hydrolyzovať po dobu 2 hodiny za stáleho miešania na magnetickom miešadle. Po hydrolyze bolo do roztoku pridané 15 m vlákien. Na banku bol upevnený chladič a vlákna boli ponechané silanizovať za zvýšenej teploty až 4 hodiny. Následne boli premyté v 200 ml čistého roztoku etanol-voda v rovnakom pomere a usušené v sušiarňi pri 80 °C.

6.2.2 Plazmochemická úprava

Vlákna boli upravované pomocou nízko-temperatúrnej plazmy generovanej dielektrickým bariérovým výbojom (obrázok 18). Úprava bola vykonávaná pri atmosférickom tlaku v argónovej atmosfére. Rozmery elektród boli 78×35 mm a vzdialenosť elektród bola 5,8 mm. Napätie pri opracovaní bolo v rozmedzí 5-10 kV, výkon dodávaný do systému nebolo možné kvôli vlastnostiam zdroja určiť. K dispozícii boli dve odťahové rýchlosti tj. pomalšia $v_1 = 0,38 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$ a rýchlejšia $v_2 = 1,97 \text{ m} \cdot \text{min}^{-1}$. Čas opracovania vlákien plazmou pri pomalšej odťahovej rýchlosti v_1 bol 12,2 sekúnd, pre odťahovú rýchlosť v_2 bol čas opracovania 2,4 sekundy.



Obrázok 18: Dielektrický bariérový výboj používaný na úpravu vlákien

6.2.3 Ručne kladené kompozitné materiály

Na zhodnotenie vplyvu plazmochemických úprav vlákien na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu bolo potrebné ručne pripraviť vzorky kompozitných materiálov na testovanie. Do formy z Lukoprenu (obrázok 19) boli po jednom kladené zväzky ľanových vlákien v celkovom počte 18 zväzkov. Bol vytvorený kompozitný materiál so 40 % obj. ľanových vlákien. Dĺžka formy bola 90 mm, šírka 10 mm a hrúbka 3 mm.

Vlákna boli nastrihané na požadovanú dĺžku, pomocou pinzety boli jednotlivé zväzky zmáčané v epoxidovej matrici, následne vyžmýkané a uložené do formy. Z formy boli vytlačované prebytky epoxidovej matrice. Naplnená forma bola zaťažená a rámčeky boli ponechané 24 hodín vytvrdnúť pri laboratórnej teplote. Vzorky boli vybraté z foriem, zabrusené a ponechané odležať 7 dní pred ďalším testovaním. Pripravené neobrusené vzorky sú vyfotené na obrázku 20.



Obrázok 19: Lukoprenová forma na prípravu rámčekov



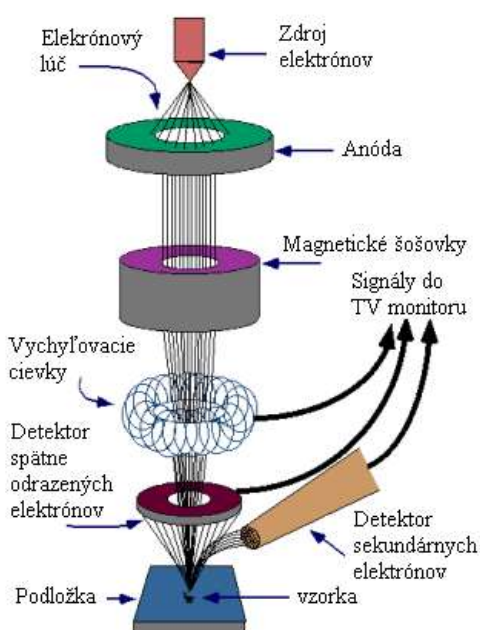
Obrázok 20: Pripravené zabrúsené kompozitné rámčeky

6.3 Charakterizačné techniky

6.3.1 Mikroskopické techniky

6.3.1.1 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Skenovacia elektrónová mikroskopia, tiež označovaná ako rastrovacia elektrónová mikroskopia, je metóda, pomocou ktorej sa dá sledovať povrch vzoriek. Výsledný obraz sa skladá postupným skenovaním povrchu pomocou úzkeho lúča sondy. Oproti svetelným mikroskopom, dosahuje SEM vyššie rozlíšenie aj zväčšenie. Pri interakcii zväzku elektrónov s atómami vzorky dochádza k javom, ktoré vyvolávajú detekovateľné signály, pomocou ktorých je vytváraný obraz. Ako je zobrazené na obrázku 21, skenovací elektrónový mikroskop sa skladá zo zdroja elektrónov, vákuového systému, elektromagnetických šošoviek, vychýľovacích cievok, objektívov a detektorov.



Obrázok 21: Schéma SEM

Elektróny sú emitované z katódy vyrobenej z volfrámu či LaB₆, do vákuu a zväzok elektrónov je zaoštrovaný pomocou elektromagnetických šošoviek, urýchľovaný pomocou cievok a dopadá na preparát. Sekundárne elektróny vznikajú ako dôsledok interakcie zväzku elektrónov s atómami preparátu. Okrem sekundárnych elektrónov sa emitujú aj Augerove elektróny či röntgenové žiarenie [38, 39].

Pri nevodivých materiáloch je potrebné, aby sa vzorky pred vložením do mikroskopu pokovili zmesou Au/Pd vrstvou hrubou asi 6 nm.

Existuje viacero druhov elektrónových mikroskopov, ale na potrebné snímky a analýzy bol použitý ZEISS EVO/LS10. Mikroskop je tiež vybavený energiovo disperzným analyzátorom röntgenového žiarenia EDS pre prvkovú analýzu vzorky. Vzorky vlákien aj lomových plôch boli pred mikroskopiou upevnené pomocou obojstrannej uhlíkovej pásky na kovové valčeky a taktiež boli pokovené zmesou Au/Pd.

6.3.2 Charakteristika vlastností kompozitného materiálu

6.3.2.1 Ťahová skúška

Skúška slúži na hodnotenie pevnosti materiálov v ťahu, Youngovho modulu pružnosti a ťažnosti, prípadne medze klzu. Na skúšobné teleso pôsobí sila, dôsledkom ktorej je deformácia vzorky. Pevnosť v ťahu je vyjadrená podľa normy určenou silou, vzťahnutou na prierez podľa rovnice (4),

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (4)$$

kde F je sila v N, a S je prierez skúšobnej vzorky.

Vzorka sa uchyťí do čeľustí skúšobného zariadenia a následne je naň vyvíjané napätie v ťahu. Vzorka by mala v čeľustiach držať pevne, no zovretie by nemalo byť príliš silné kvôli možnému poškodeniu ešte pred testom. Metóda je použiteľná takmer na všetky typy materiálov, naopak vhodná nie je pre pórovité materiály. Ťahové skúšky sú popísané normou ČSN ISO 527-1 a ČSN ISO 527-2. Ťahovú skúšku pre kompozitné materiály podrobnejšie popisuje norma ČSN ISO 527-4 [41, 42, 43].

V priebehu skúšky sa meria závislosť napätia na deformácií. Zo získanej krivky sa vyhodnocuje napríklad aj modul pružnosti v ťahu, ktorý popisuje tzv. elastickú deformáciu, ktorá sa prejavuje takmer okamžite. V prvej fáze skúšky deformácia lineárne rastie so silou. Toto chovanie popisuje Hookov zákon (5),

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} \quad (5)$$

kde ε je deformácia,

σ odpovedá napätiu,

a E modulu pružnosti v ťahu.

Pri meraní modulu pružnosti v ťahu sa dá využiť optický extenzometer, ktorý je schopný zaznamenávať zmenu dĺžky vzorky pri skúške. Pracuje s presnosťou okolo 1 % [44].

Pre zistenie ťahovej pevnosti a modulu pružnosti v ťahu bol použitý univerzálny testovací prístroj INSTRON 4302. Vzďialenosť čeľustí bola 45 mm. Boli pripravené 4 rady, no k dispozícii boli z každej rady 2 trámčeky, preto meranie pevnosti a modulu pružnosti bolo iba orientačné.

6.3.2.2 Dynamicko-mechanická analýza (DMA)

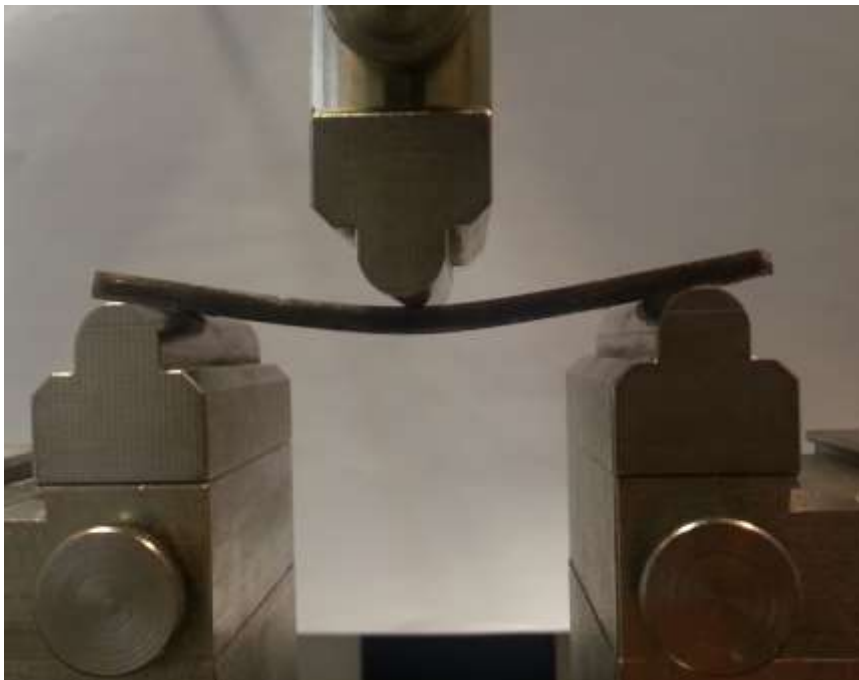
Princípom dynamicko-mechanickej analýzy je sledovanie odozvy materiálu na vybudené kmity v závislosti na teplote. Analýza odhaľuje spojenie medzi dynamickými mechanickými charakteristikami so štruktúrou materiálov. Testovanie vzoriek je nedeštruktívne. DMA analýza sa dá využiť na určenie teploty skelného prechodu, bodu mäknutia, mechanických strát materiálu, kríp, stupeň kryštalizácie, bod sieťovania, atď. DMA analýza je tiež schopná poskytnúť základné informácie o adhézií na rozhraní [46].

V našom prípade bol pomocou DMA analýzy zmeraný dynamický modul pružnosti na zariadení DMA 2980. Pripravené boli 4 rady po 6 testovacích teliesok rozmerov $3,5 \times 10 \times 40$ mm (hrúbka \times šírka \times dĺžka). Test bol realizovaný pri nastavení prístroja do módu „single cantilever“. Ramená na uchytienie telieska boli vzdialené cca 17,4 mm. Prístroj bol nastavený na meranie pri laboratórnej teplote, bez teplotného skenu. V priebehu testu bola vzorka zaťažovaná kombináciou statického ťahového napätia a dynamickej silovej zložky o frekvencii 1 Hz. Pred samotným testom bol prístroj kalibrovaný na kalibračné teliesko rozmerov $3,18 \times 12,8$ mm (hrúbka \times šírka).

6.3.2.3 Ohybová skúška

Jednou z možností na stanovenie ohybových vlastností kompozitného materiálu, je trojbodový alebo štvorbodový ohybový test. Testované teleso je umiestnené na podpery a je ohýbané konštantou rýchlosťou, až kým nedôjde k poklesu merného napätia alebo ku dopredu nastavenej deformácii [40].

Pevnosť v ohybe a modul pružnosti v ohybe boli stanovené v trojbodovom usporiadaní (obrázok 22) pomocou testovacieho zariadenia Zwick Z010. Boli testované 4 sady po 6 vzoriek. Skúšobné telesá mali rozmery $3,5 \times 10 \times 90$ mm (hrúbka \times šírka \times dĺžka). Telesá boli zaťažované rýchlosťou $2 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$ pri laboratórnej teplote. Polomer podpier bol 5 mm a ich rázvor bol 64 mm.



Obrázok 22: Usporiadanie podpier a telieska pri ohybovom teste

Z výsledkov ohybovej skúšky sa pomocou rovnice (6) dá vypočítať pevnosť v ohybe σ v MPa,

$$\sigma = \frac{3 \cdot F_{Max} \cdot L}{2 \cdot b \cdot h^2} \quad (6)$$

čo F_{Max} zodpovedá maximálnej záťažovej sile v N,
 L sa rovná vzdialenosti podpier v mm,
 h je hrúbka telesa v mm,
 b je šírka telesa v mm.

Ohybový modul pružnosti sa dá určiť pomocou rovnice (7). Kde E_f je modul pružnosti v ohybe v MPa, Δs je rozdiel medzi s' a s'' , kde s' a s'' sú prihyby telesa v mm a ΔF je rozdiel medzi silou F' a F'' pri prihybe s' a s'' .

$$E_f = \frac{L^3}{4bh^3} \cdot \frac{\Delta F}{\Delta s} \quad (7)$$

6.3.2.4 Nasiakavosť vo vode

Testovanie vplyvu absorpcie vody, extrakcie vo vode rozpustných zlúčenín alebo zmeny iných vlastností pôsobením vody sa dá realizovať ponorením skúšobných vzoriek do destilovanej vody pri laboratórnej teplote. Množstvo absorbovanej vody sa zisťuje pomocou merania rozdielu hmotností v daných časových intervaloch.

Je dôležité, aby mali testovacie telieska rovnaké rozmery a pre väčšiu presnosť merania je nutné pripraviť minimálne 3 telieska z každej testovanej rady. Vzorky sa pred testom vysušia a odvážia [45].

Na testovanie boli pripravené 4 rady po 3 testovacie telieska rozmerov $3,5 \times 10 \times 40$ mm (hrúbka \times šírka \times dĺžka). Boli vložené do destilovanej vody tak, aby sa navzájom nedotýkali. Vzorky boli vážené v 24 hodinových intervaloch.

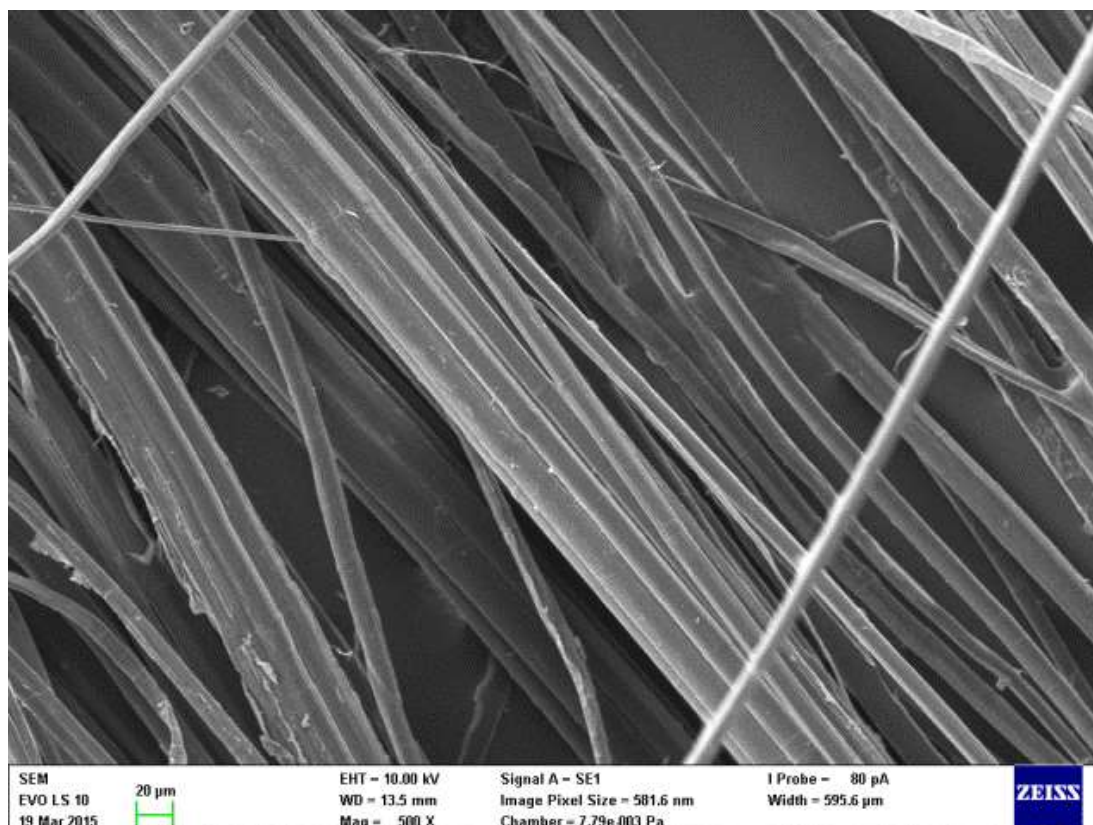
7 VÝSLEDKY A DISKUSIE

7.1 Vplyv plazmy na morfológiu povrchu vlákien

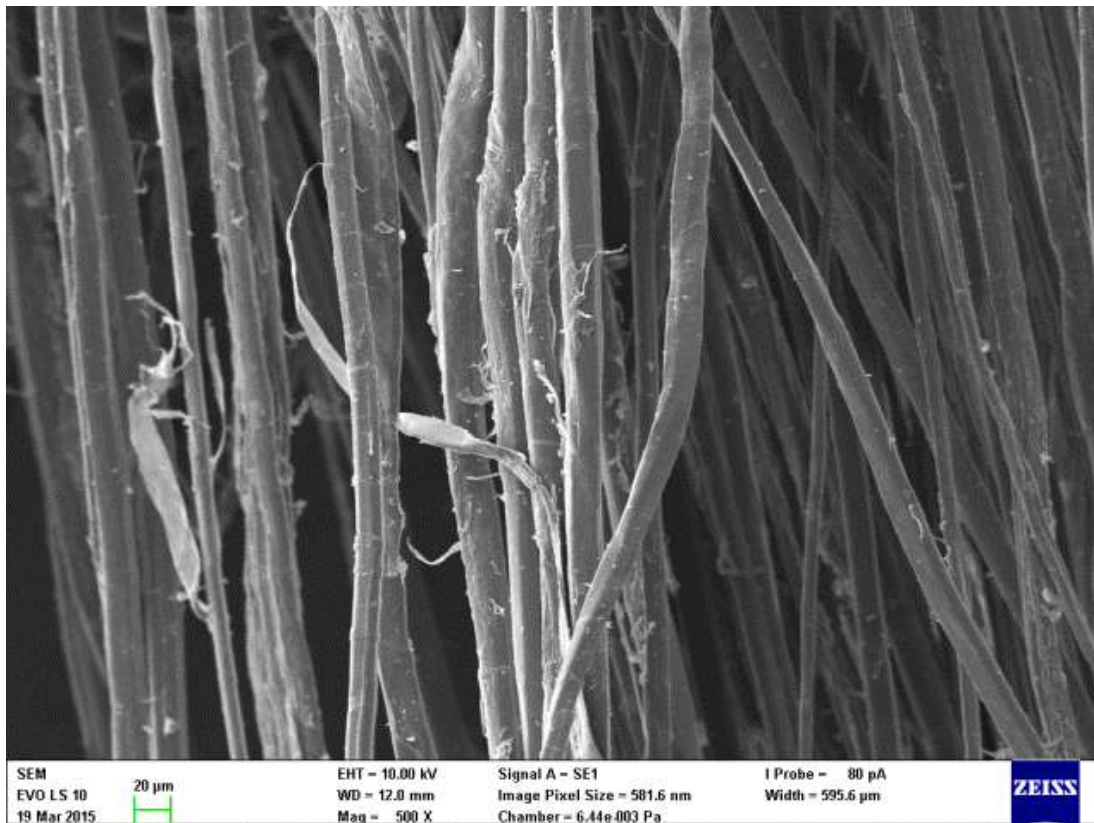
Pomocou SEM, boli nasnímané povrchy vlákien, prostredníctvom ktorých bola určená miera opracovania povrchu vlákien plazmou. Na obrázku 23 je viditeľné, že neupravené vlákna sú pomerne guľaté, hladké bez výrazných povrchových defektov.

Na obrázku 24 a obrázku 25 sú zobrazené vlákna opracované v atmosférickej plazme pri dvoch rýchlostiach odťahu. Vlákna sú rozštiepené, disponujú hrubším a drsnejším povrchom, no opracovanie vlákien nie je homogénne. Pri rýchlejšej odťahovej rýchlosti sú zreteľne vlákna opracované lokálne, na niektorých miestach s výraznými defektmi. Pri nižšej odťahovej rýchlosti došlo k väčšej zmene povrchu a homogénnejšej úprave vlákien. S ohľadom na opracovanie a technické možnosti plazmového výboja, bola na úpravu zvolená rýchlejšia odťahová rýchlosť v_2 .

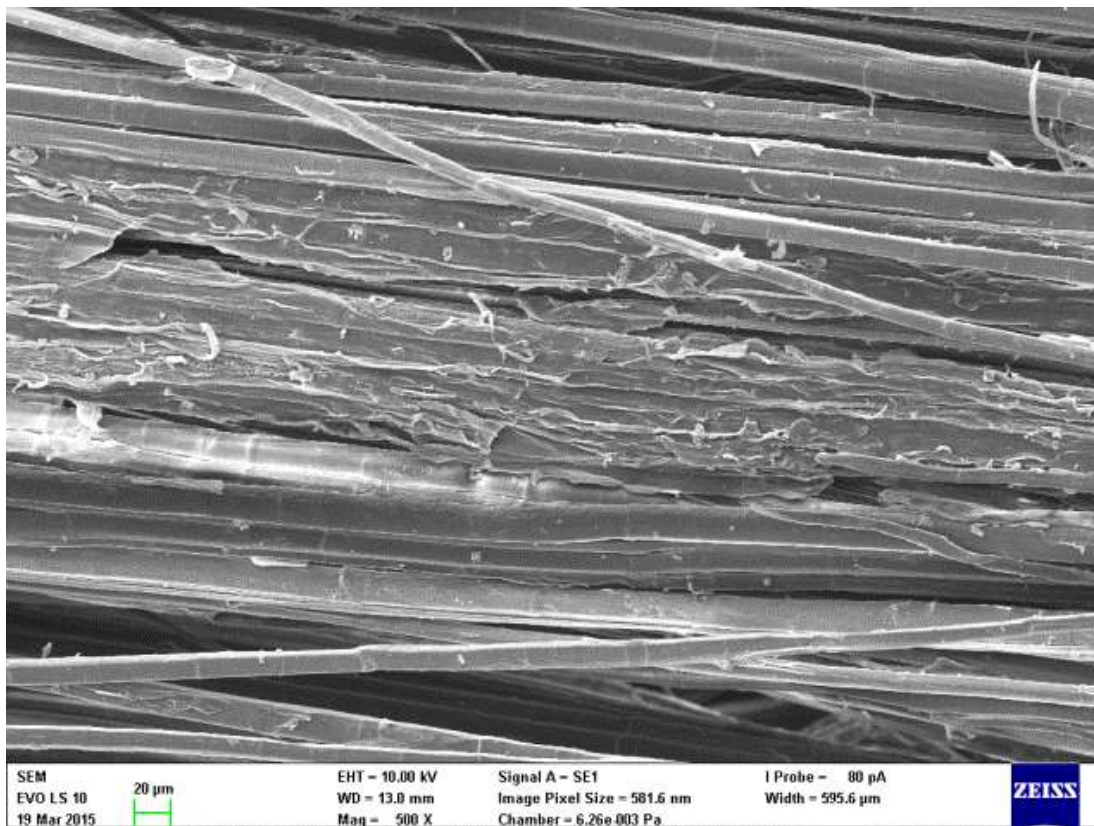
Pre porovnanie vplyvu plazmy na povrch vlákien boli vlákna opracované aj v nízkotlakovej plazme po dobu 4 a 6 minút. Úprava prebiehala pri výkone plazmy 40 W a v atmosfére vzduchu. Na obrázku 26 a obrázku 27 je viditeľné zdrsnenie a narušená povrchová štruktúra. Opracovanie sa však javí jemnejšie a homogénnejšie, a preto nízkotlaková plazma by mohla predstavovať vhodnejšiu alternatívu úpravy vlákien.



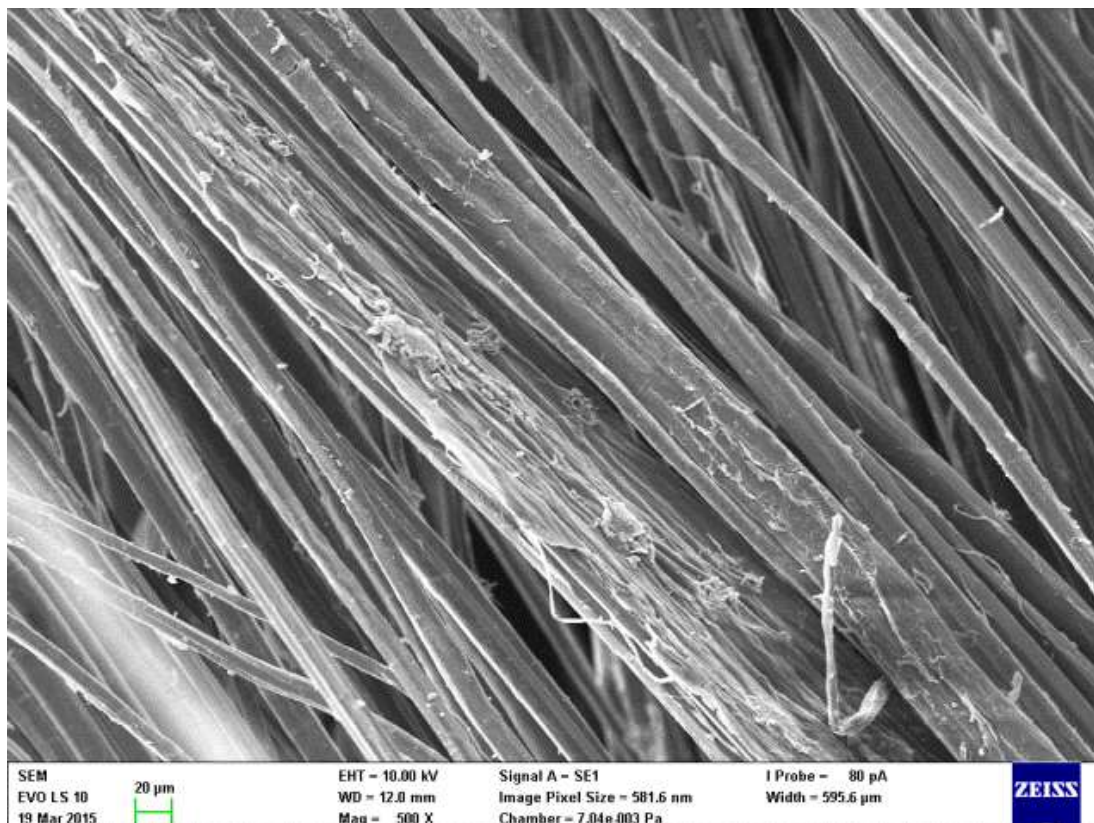
Obrázok 23: Neupravené vlákna



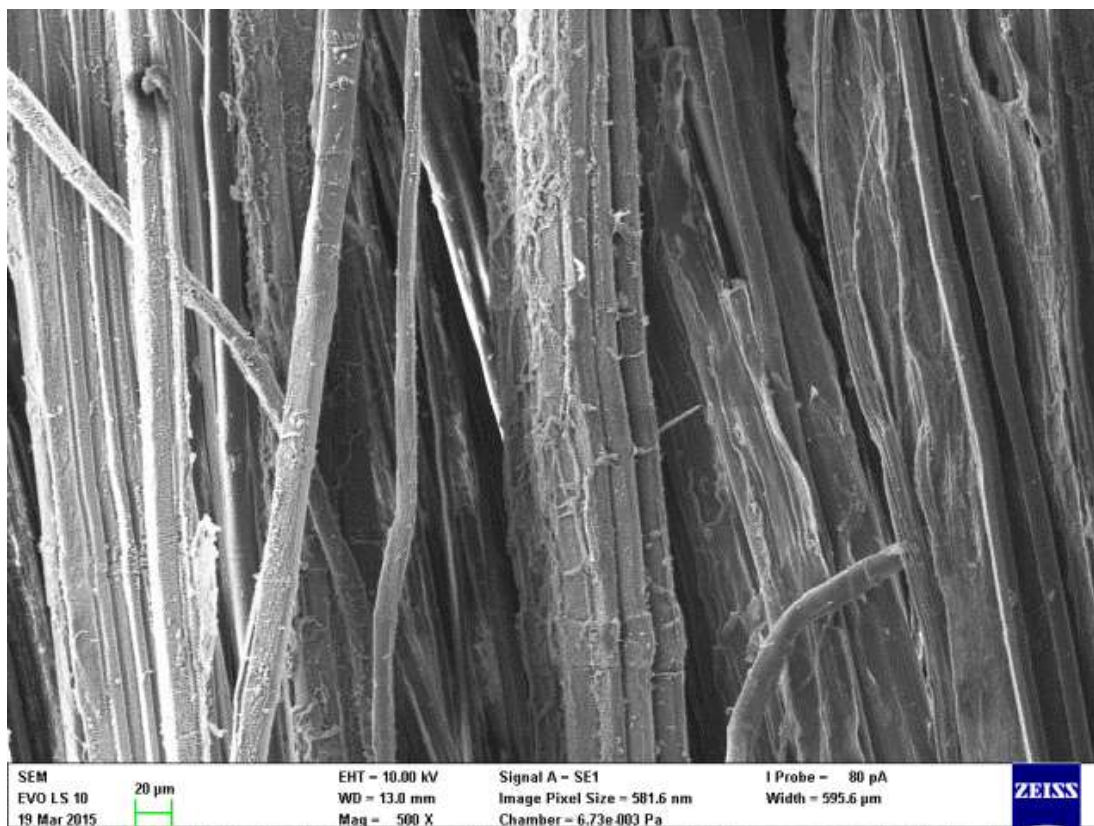
Obrázok 24: Vlákna upravené v atm. plazme pri odťahovej rýchlosti v_2



Obrázok 25: Vlákna upravené v atm. plazme pri odťahovej rýchlosti v_1 .



Obrázok 26: Vlákna upravené 4 minúty v nízkotlakovej plazme



Obrázok 27: Vlákna upravené 6 minút v nízkotlakovej plazme

7.2 Silanizácia

Silanizácia bola urobená na dvoch typoch ľanových vlákien a to neupravených a s plazmovou predúpravou. Postup silanizácie je podrobne popísaný v kapitole 6.2.1 a vznikli tak vzorky vlákien vid' tabuľka 4.

Tabuľka 4: Pripravené vzorky vlákien

	Vlákna 1	Vlákna 2	Vlákna 3	Vlákna 4
Úprava plazmou	-	×	-	×
Úprava silanizáciou	-	-	×	×

7.3 Prvková analýza povrchu vlákien

Pomocou EDS analýzy na SEM mikroskope bolo zistené prvkové zloženie vlákien a percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov, čo je znázornené v tabuľke 5. V tabuľke sú na porovnanie uvedené aj vzorka čistej celulózy. Neupravená referenčná vzorka obsahovala iba molekuly uhlíka a kyslíka. Na vláknach opracovaných iba v plazme bol zaznamenaný nárast obsahu kyslíka oproti referenčnej vzorke, čo zodpovedá oxidačným účinkom plazmy. Analýzou bola potvrdená prítomnosť silánu na oboch typoch silanizovaných vlákien. Množstvo silánu namerané na povrchu vlákien však nie je relevantné, pretože analýza bola urobená len z veľmi malej plochy jedného vlákna.

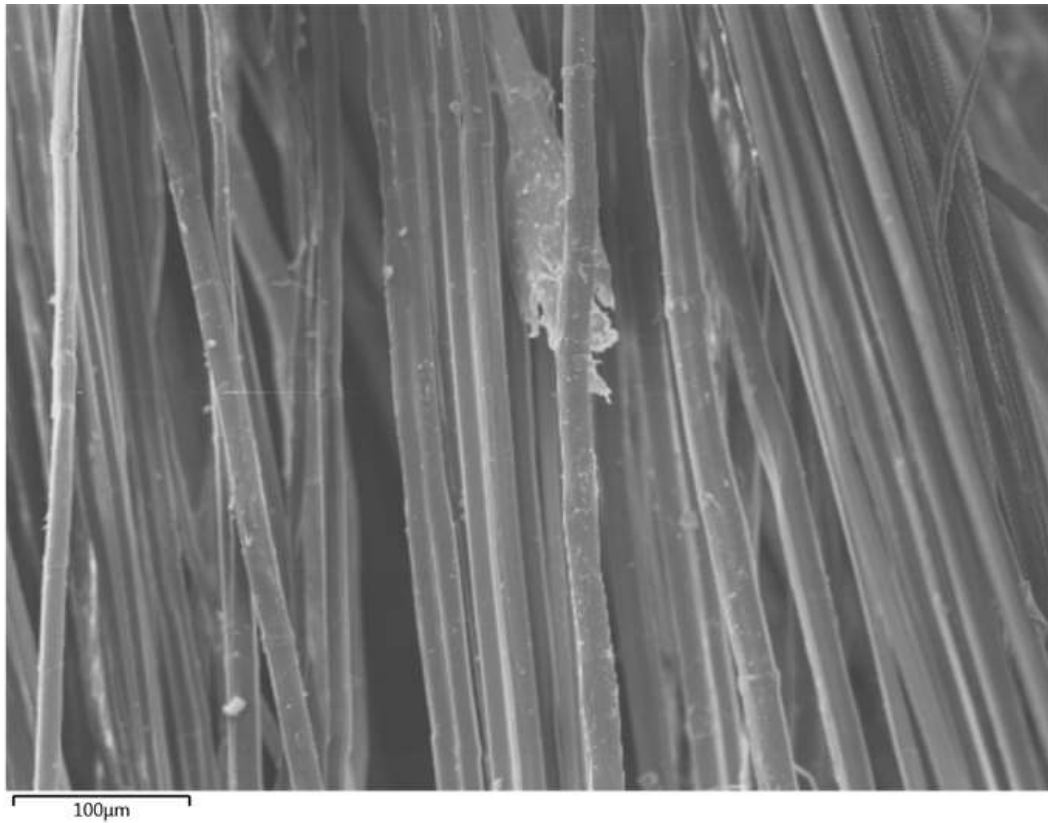
Tabuľka 5: Percentuálne zastúpenie jednotlivých prvkov.

	Čistá celulóza	Bez úpravy	Upravené plazmou	Upravené silánom	Upravené plazmou a silánom
	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)	w (%)
C	55,6	62,48	53,74	56,54	74,6
O	44,4	37,52	46,26	40,79	24,16
Si		-	-	2,66	1,24

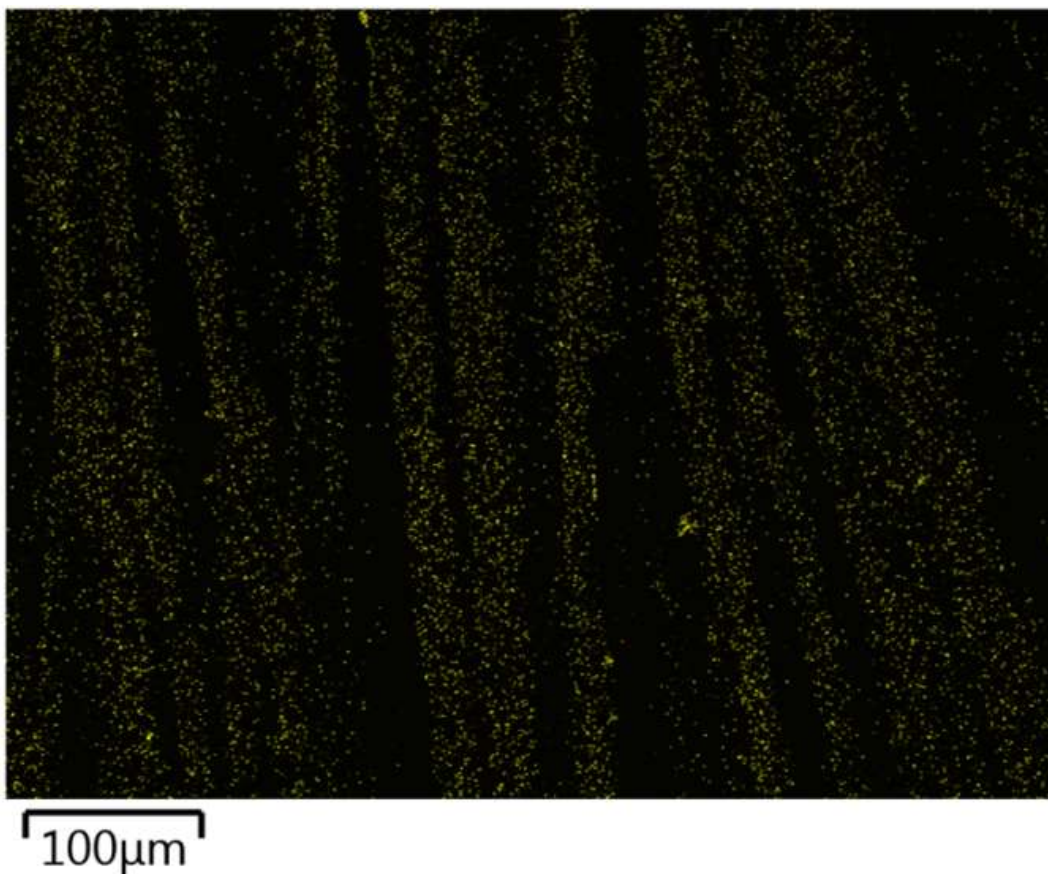
7.3.1 Prvková mapa

Pomocou prvkovej mapy bolo zistené, či sa silán nachádza na vláknach homogénne alebo v zhlukoch. Na obrázkoch 28 a 30 sú zobrazené vlákna, na ktorých bola realizovaná analýza. Na obrázkoch 29 a 31 je prvková mapa kremíka. Analýza preukázala, že v oboch prípadoch sa kremík na vláknach nachádza takmer rovnomerne, po celom povrchu vlákien. Na vláknach upravených iba silanizáciou boli nájdené drobné zhluky, ktoré na vláknach predupravených plazmou pozorované neboli. Vzhľadom ku časovej náročnosti metódy a vyťažnosti prístroja nebolo možné urobiť tieto analýzy z viacerých miest. Mohlo sa teda jednať iba o náhodný jav.

1. Vlákna upravené plazmou a silánom

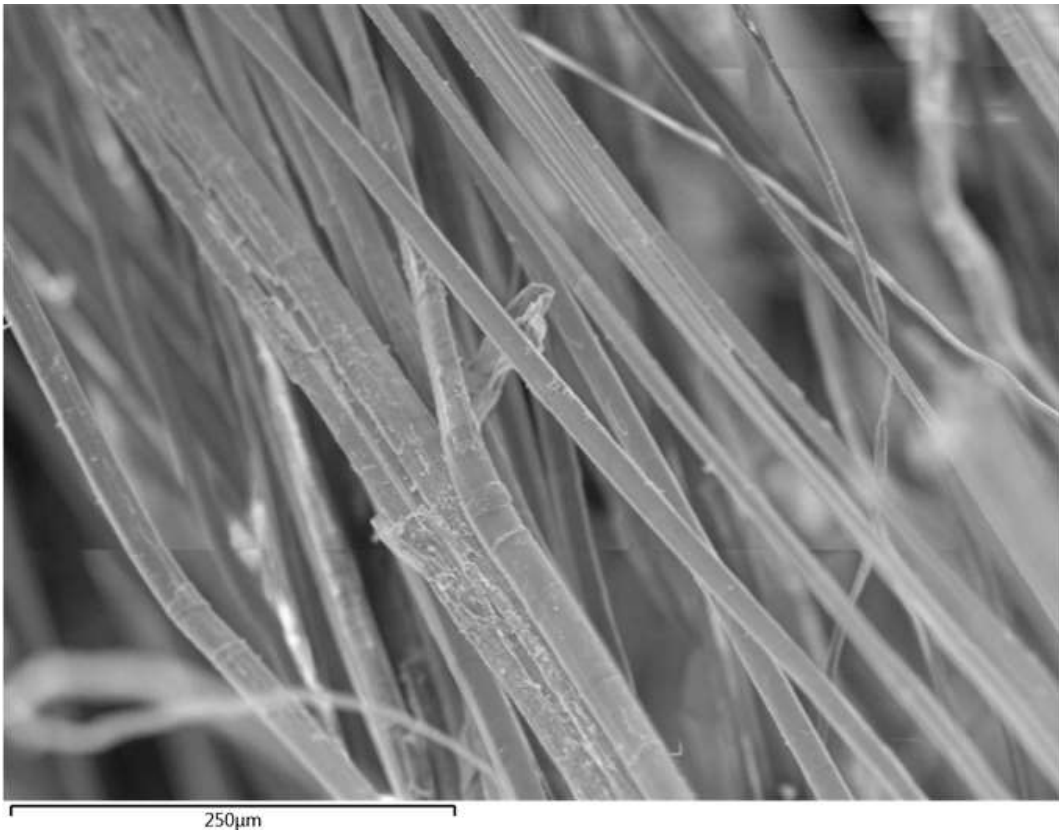


Obrázok 28: Snímka silanizovaných vlákien predúpravených plazmou použitá na prvkovú mapu

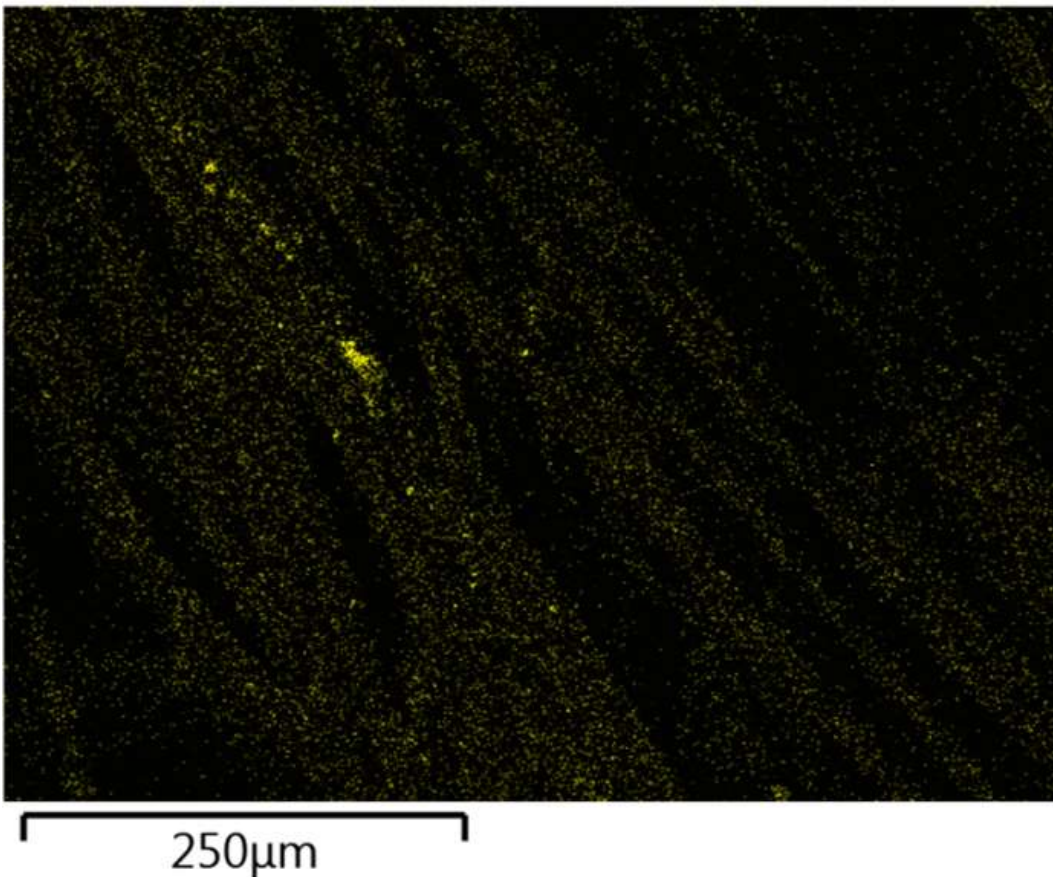


Obrázok 29: Mapa výskytu kremíka na silanizovaných vláknach s plazmovou predúpravou

2. *Vlákná upravené silánom*



Obrázok 30: Snímka silanizovaných vlákien použitá na prvkovú mapu



Obrázok 31: Mapa výskytu kremíka na silanizovaných vláknach

7.4 Ohybová skúška

Ohybová skúška bola realizovaná za laboratórnej teploty podľa inštrukcií bližšie popísaných v kapitole 6.3.2.3. Typické ohybové krivky z testovania sú zobrazené v prílohe 1-4. Namerané hodnoty pevnosti a modulu pružnosti sú uvedené v tabuľke 6.

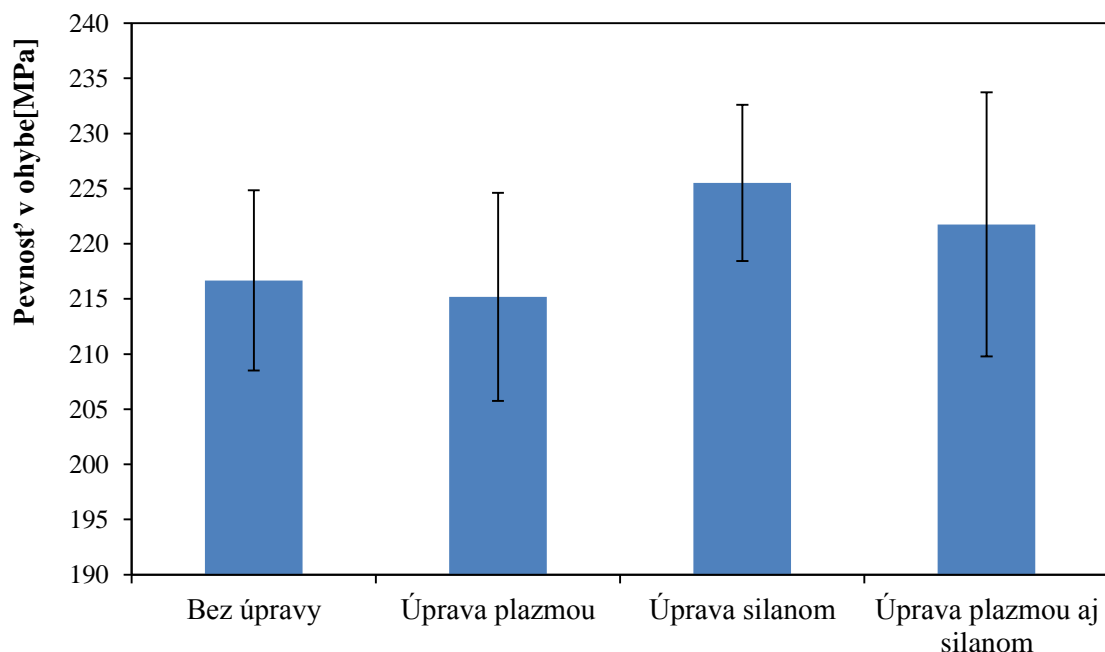
Pri zohľadnení priemerných hodnôt pevnosti a modulu pružnosti sa dá pozorovať pokles o 0,7 % pevnosti kompozitov vystužených vláknami upravenými v plazme oproti neupravenej výstuži, nárast o 4,1 % pre silanizovanú výstuž a 2,3 % nárast pevnosti pre vlákna silanizované s plazmatickou predúpravou. Nižšie pevnosti s výstužami, ktoré boli upravené v plazme, môžu byť spôsobené značnou degradáciou pevnosti vlákien. Počas úpravy plazmou boli pozorované výrazné lokálne defekty, ktoré boli potvrdené aj SEM analýzou.

Namerané priemerné hodnoty modulu pružnosti vykazujú zlepšenie pri všetkých typoch úprav. Úprava plazmou zlepšila modul o 3,3 %. Toto zlepšenie by mohlo byť spôsobené zväčšením povrchovej plochy vlákien, čím sa zabezpečuje lepšie presýtenie matricou a väčšia styčná plocha. Oba typy silanizovaných vlákien vykazujú zlepšený modul pružnosti, čím sa preukázala zlepšená adhézia medzi vláknami a matricou.

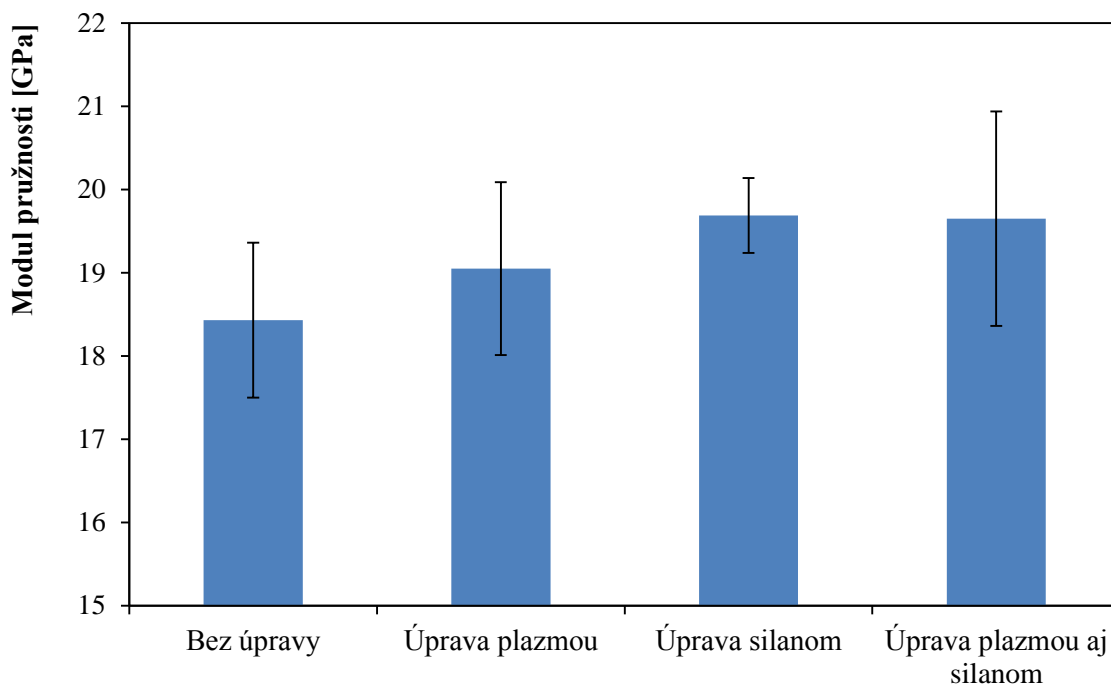
Pretože chybové úsečky sa pretínajú na rovnakej úrovni, nedá sa usudzovať jednoznačný vplyv úprav na konečnú pevnosť a modul pružnosti v ohybe. Veľký rozptyl nameraných dát mohol byť spôsobený aj ručným skladaním kompozitných materiálov, kedy sa bohužiaľ nedá zaručiť výroba identických vzoriek.

Tabuľka 6: Namerané hodnoty pevnosti a modulu pružnosti v ohybe

	Pevnosť v ohybe [MPa]	Smerodajná odchýlka [MPa]	Modul pružnosti v ohybe [GPa]	Smerodajná odchýlka [GPa]
Bez úpravy	217	8	18,4	0,9
Úprava plazmou	215	9	19,0	1,0
Úprava silánom	226	7	19,7	0,5
Úprava plazmou a silánom	222	12	19,6	1,3



Obrázok 32: Pevnosť v ohybe



Obrázok 33: Modul pružnosti v ohybe

7.5 Ťahová skúška

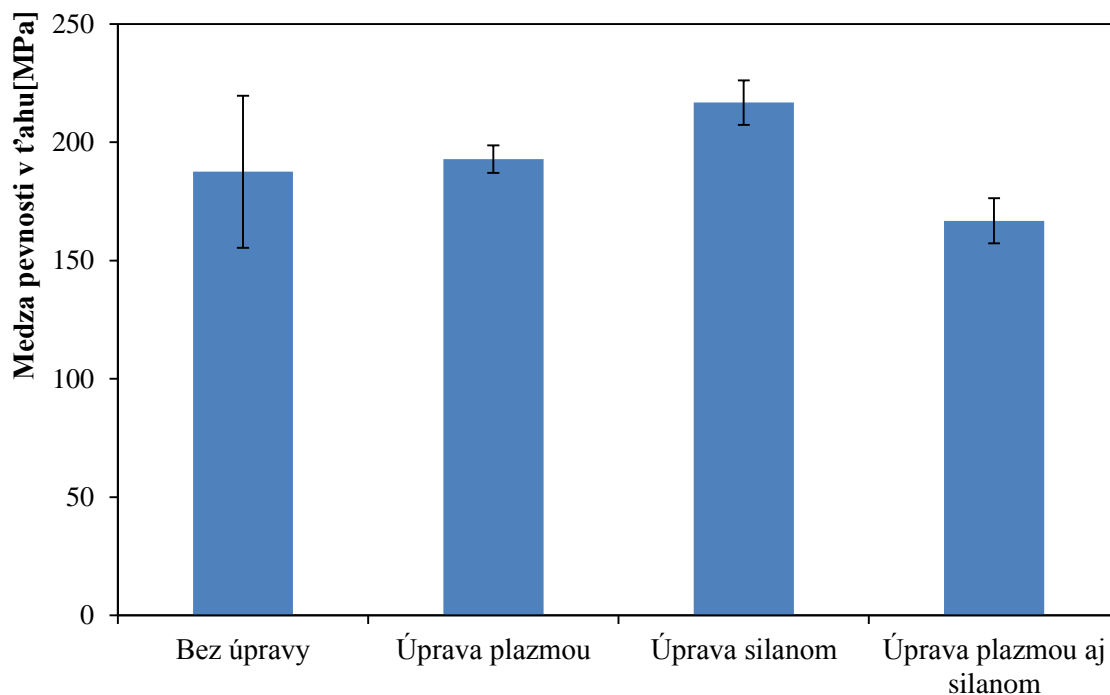
Tabuľka 7: Namerané hodnoty pevnosti a modulu pružnosti v ťahu

	Pevnosť v ťahu [MPa]	Smerodajná odchýlka [MPa]	Modul pružnosti v ohybe [GPa]	Smerodajná odchýlka [GPa]
Bez úpravy	187	32	14,8	1,3
Úprava plazmou	193	6	14,0	0,7
Úprava silánom	217	9	14,8	1,4
Úprava plazmou a silánom	167	10	20,5	1,1

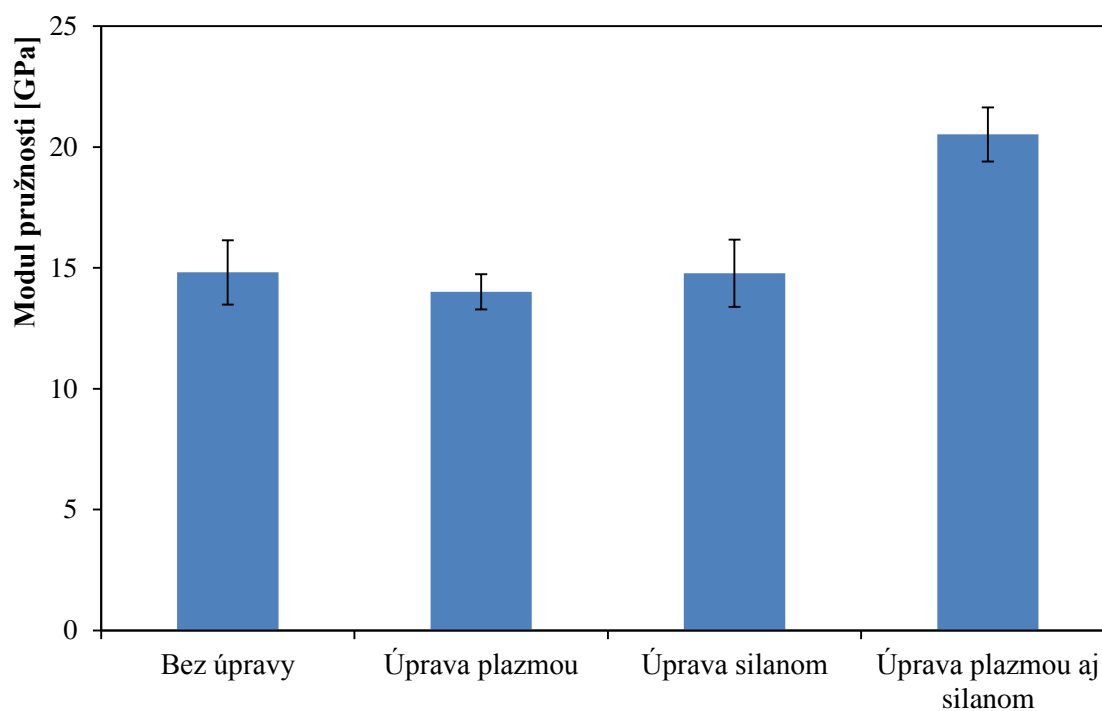
Z ťahovej skúšky boli zistené orientačné hodnoty pevnosti a modulu pružnosti v ťahu, ktoré sú zaznamenané v tabuľke 7. Typické ťahové krivky sú uvedené v prílohe 5-8.

Z nameraných dát na obrázku 34 je zrejmé, že pevnosť v ťahu vzrástla najviac pri silanizovaných vláknach. Tento výsledok odpovedá faktu, že pevnosť vlákien nebola narušená vplyvom plazmy. Tento vplyv sa však preukázal najviac na silanizovaných vláknach predupravených v plazme, kedy pevnosť v ťahu klesla až o 11 %. Taktiež však treba brať do úvahy rozptyl dát, ktorý bol zapríčinený spôsobom výroby testovacích vzoriek. Výsledky sú však v súlade s publikáciami, ktoré poukazujú na pokles pevnosti vlákien po ich úpravách.

Z výsledkov merania modulu pružnosti, ktoré sú zobrazené na obrázku 35 je viditeľné, že samotná úprava silánom nemala vplyv. Modul klesol o 0,7 % pre vlákna upravené v plazme. Výraznejší výsledok sa preukázal až pri vláknach upravených oboma typmi úprav. Modul pružnosti v ťahu vzrástol až o 38 %. Tento trend je však iba orientačný z dôvodu nízkeho počtu vzoriek. Bolo preto potrebné vplyv plazmy a silanizácie na adhéziu medzi vláknami a maticou a tým aj výsledný modul pružnosti v ťahu overiť DMA analýzou.



Obrázok 34: Pevnosť v ťahu

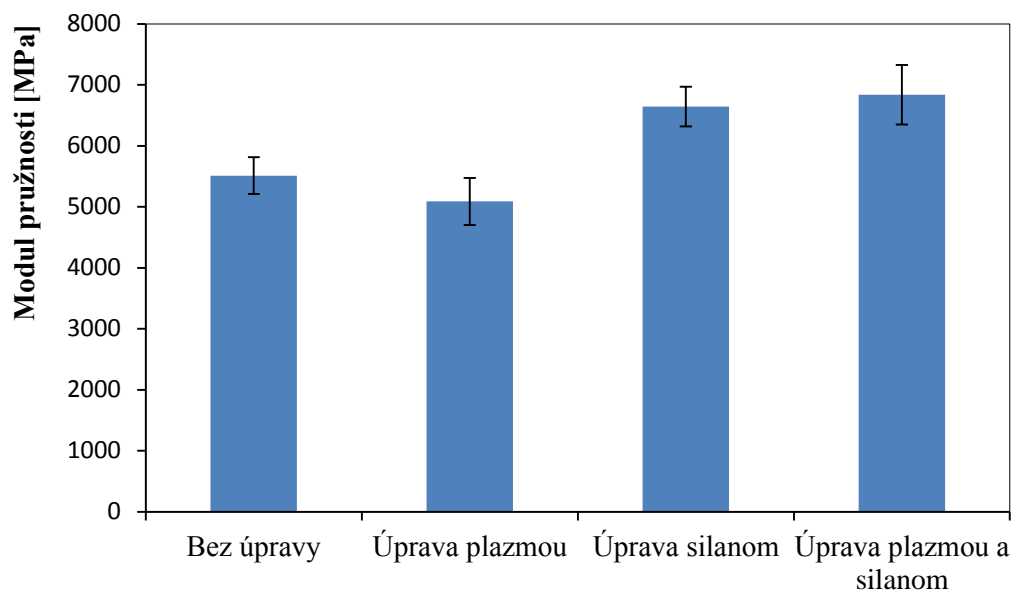


Obrázok 35: Modul pružnosti v ťahu

7.6 DMA

Analýza DMA preukázala vplyv úprav na adhéziu medzi vláknami a matricou. Namerané dáta sú zobrazené na obrázku 36. Pre vlákna upravené plazmou sa povrch stal viac polárnejší, tým pádom sa zhoršila aj adhézia medzi zložkami kompozitu a podľa očakávania klesol aj dynamický modul pružnosti. Prejavil sa však jednoznačný vplyv silánovej úpravy vlákien. V oboch typoch upravených vlákien silanom bol pozorovaný nárast dynamického modulu

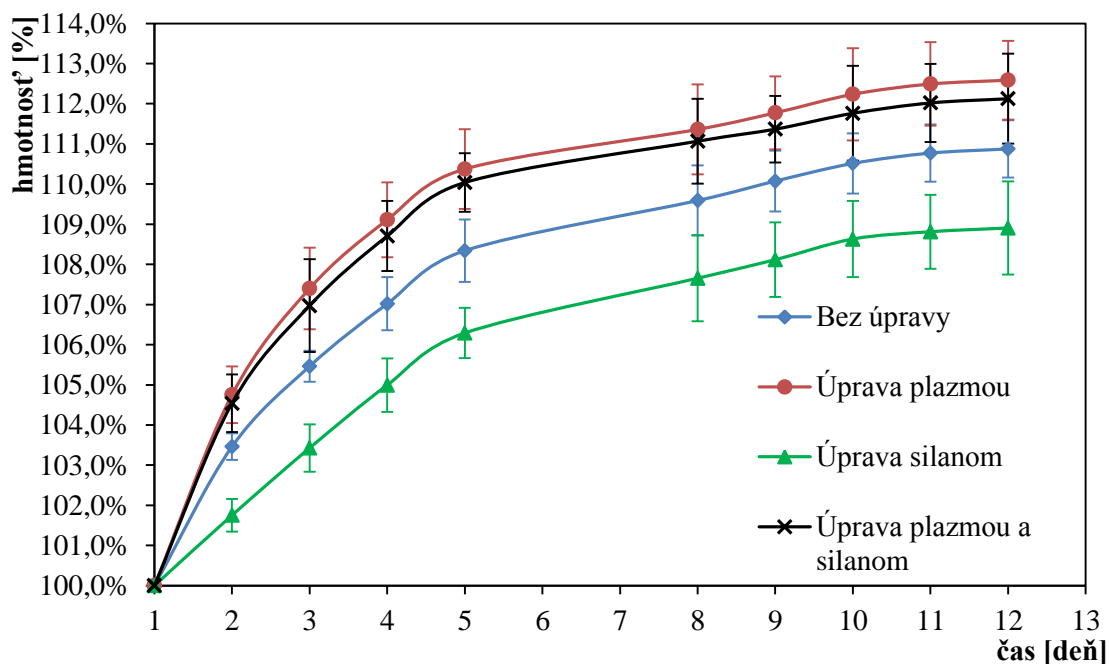
pružnosti až o 24 %. Z výsledkov v rámci rozptylu hodnôt sa nedá jednoznačne vyhodnotiť dopad plazmatickej predúpravy pred silanizáciou ako pozitívny.



Obrázok 36: Dynamický modul pružnosti

7.7 Nasiakavosť vo vode

Podľa kapitoly 6.3.2.4 bola urobená skúška kompozitných vzoriek na nasiakavosť vody. Výsledky získané behom 12 dní sú znázornené na obrázku 37. Preukázateľne sa znížila nasiakavosť vody pre vzorky s upravenými vláknami silanom. Naopak zvýšila sa nasiakavosť oboch typov vlákien upravených v plazme. Zvýšená nasiakavosť bola spôsobená väčšou polaritou vlákien a samozrejme zväčšením ich povrchu pri plazmovej úprave. Nasiakavosť sa líšila najviac v prvé dni testu, pričom v posledných dňoch bola rýchlosť sorpcie vody jednotlivých vzoriek už takmer rovnaká. Okrem hmotnosti sa výrazne zmenilo aj sfarbenie kompozitných materiálov po teste z hnedozelenej, na svetlú béžovú.



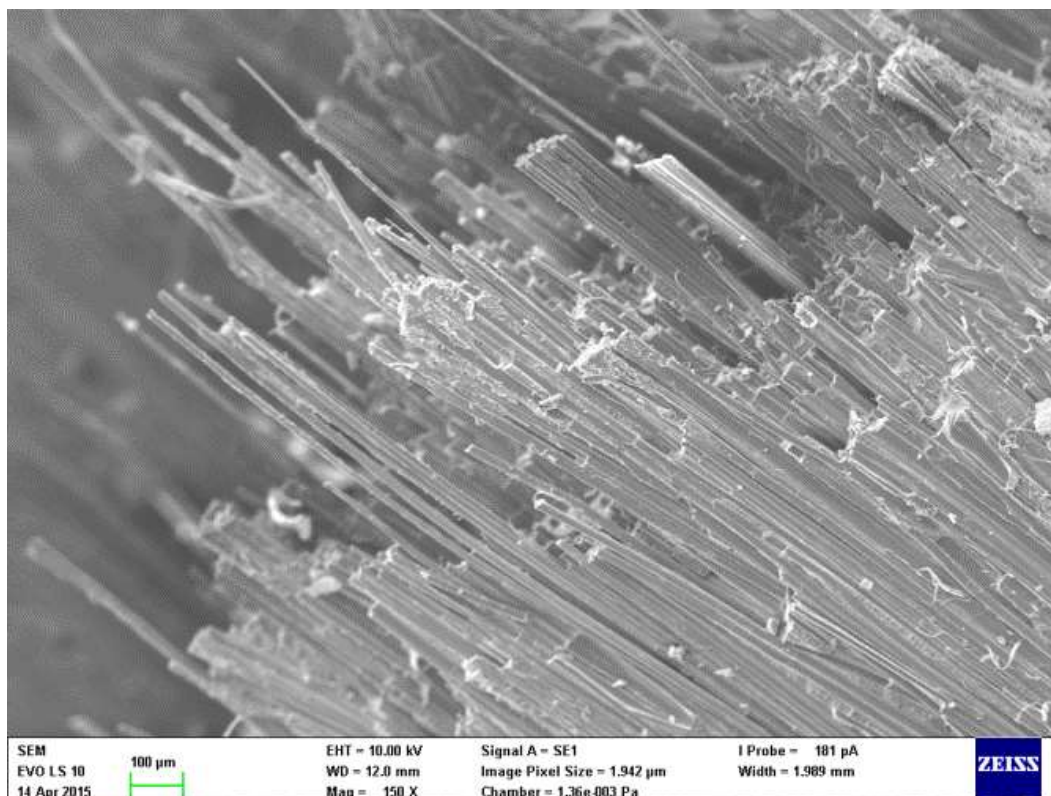
Obrázok 37: Graf závislosti hmotnosti kompozitných materiálov na čase

7.8 Lomové plochy

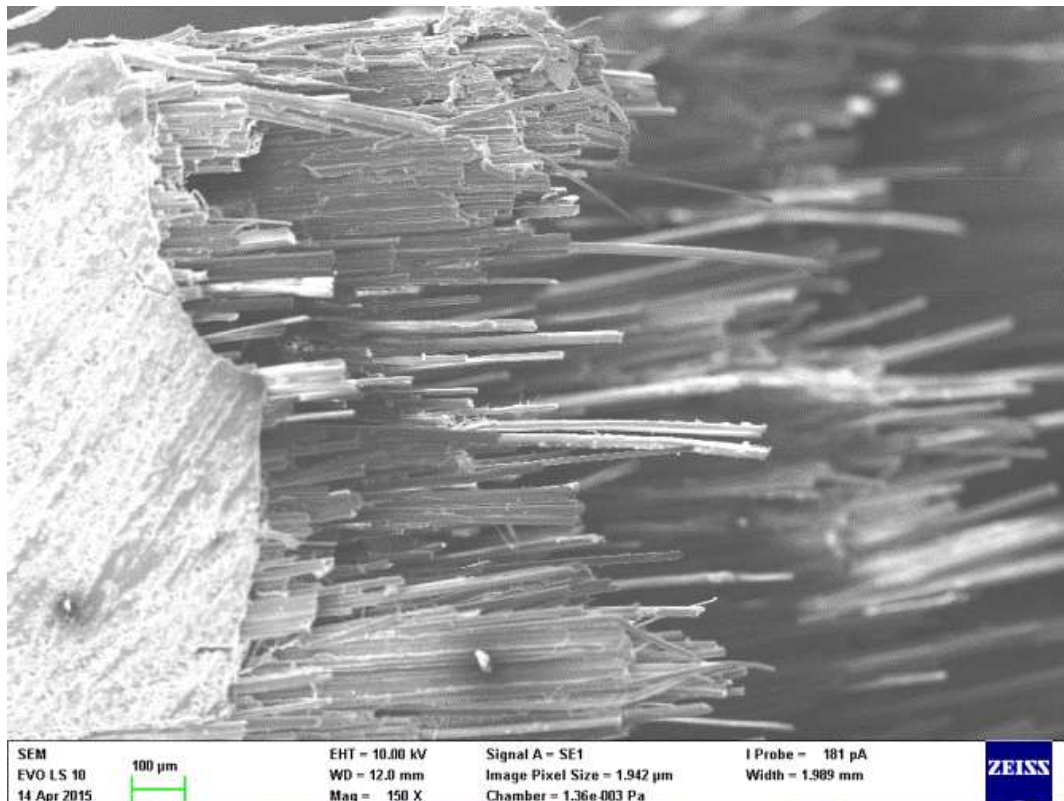
Pomocou SEM boli nasnímané obrázky lomových plôch. Na analýzu boli potrebné krehké lomy kompozitných materiálov, ktoré boli docielené schladením pomocou tekutého dusíka a následným zlomením.

Z obrázkov 38 a 39 je viditeľné, že vlákna nie sú matricou obalené homogénne, ale matrica sa nachádza vo forme malých zhlukov na povrchu vlákna. Taktiež sa dá pozorovať, že vlákna trčia jednotlivito a pôsobia dojemom, že sú vytiahnuté z matrice. Táto skutočnosť sa však dala predpokladať z faktu, že ľanové vlákna a epoxidová matrica nie sú kompatibilné. Pri vláknach upravených v plazme lomová plocha vykazuje podobné vlastnosti ako u neupravených vlákien, dajú sa však pozorovať horšie obalený povrch matricou. Príčinou zhoršenej kompatibility sú oxidačné účinky plazmy a tým aj polárnejší povrch vlákna.

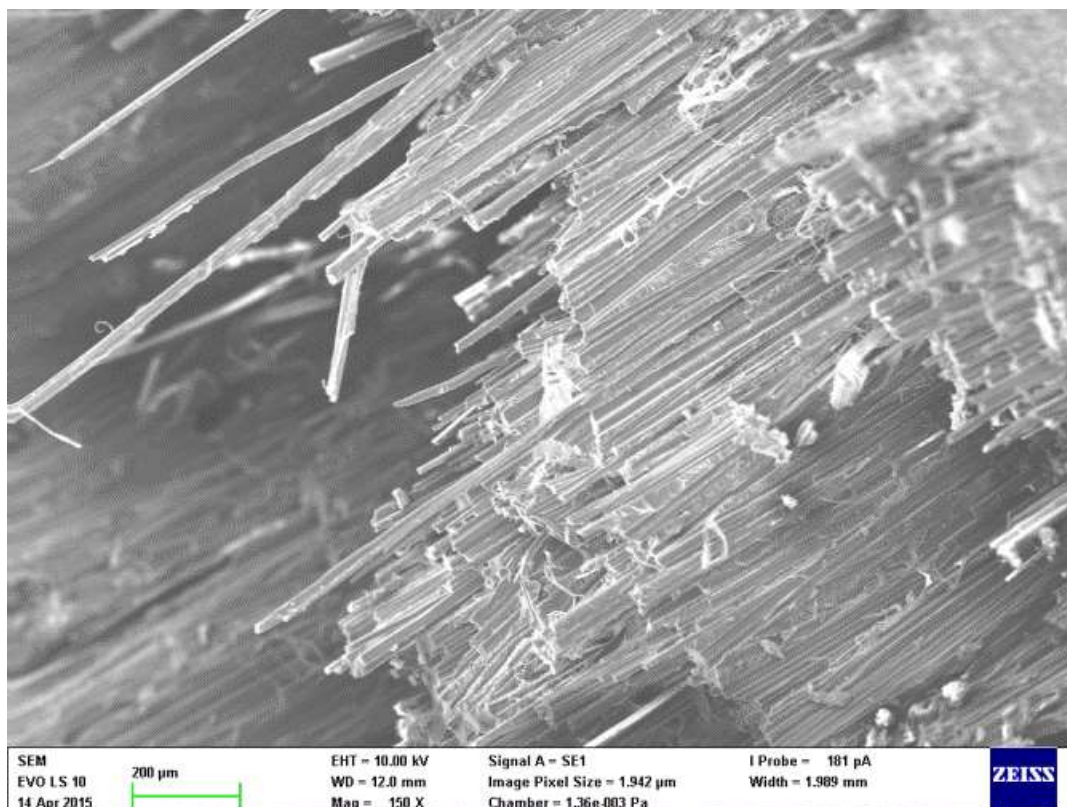
Na obrázkoch 40 a 41 sa dá pozorovať, že kompozitný materiál so silanizovanými vláknami bol zlomený v jednej línii. Vlákna sa zlomili zároveň s matricou. Jednotlivé vlákna sa na obrázku 40 nachádzajú v značne menšej miere ako na obrázkoch 38 a 39, na obrázku 41 v prípade vzoriek s plazmovou predúpravou sa nenachádzajú takmer vôbec. Vlákna sa dajú pozorovať obalené a vnorené do matrice. Kompatibilita vlákna a matrice teda bola výrazne zlepšená úpravou silánom, vplyv predúpravy plazmou sa dá len ťažko vyhodnotiť z malého počtu snímok.



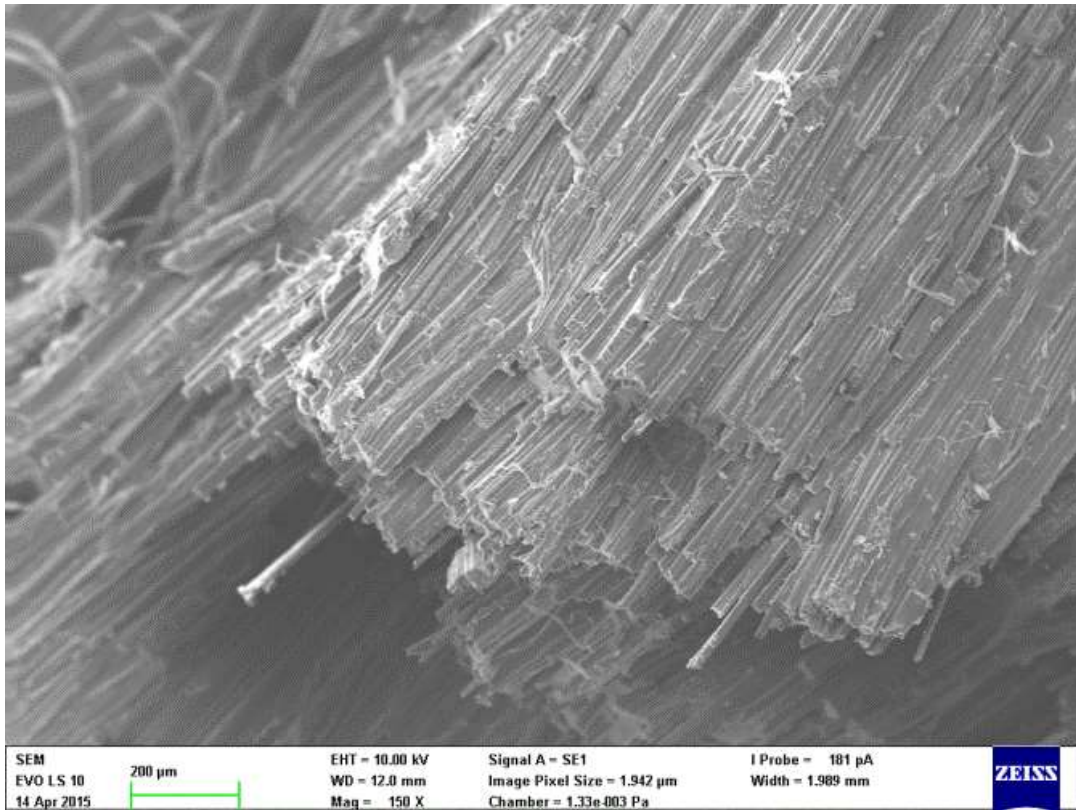
Obrázok 38: Kompozitný materiál s vláknami bez úpravy



Obrázok 39: Kompozitný materiál s vláknami upravenými v plazme



Obrázok 40: Kompozitný materiál so silanizovanými vláknami



Obrázok 41: Kompozitný materiál so silanizovanými vláknami prepravenými v plazme

8 ZÁVER

Cieľom bakalárskej práce bolo zoznámenie sa s rôznymi možnosťami úpravy vlákien na zlepšenie adhézie medzi matricou a vláknami a zlepšenie mechanických vlastností výsledného kompozitného materiálu.

Teoretická časť bola venovaná zorientovaniu sa v problematike kompozitných materiálov a získavaniu čo najnovších informácií z literatúry. Práca bola zameraná na úpravu ľanových vlákien dielektrickým bariérovým výbojom, silánovým väzbovým činidlom, prípravou a následnou charakterizáciou kompozitného materiálu radou testov. Používané materiály ako aj technologické postupy úprav a prípravy vzoriek sú popísané v experimentálnej časti.

Pomocou SEM boli nasnímané vlákna upravené plazmou a boli prediskutované vplyvy rôznych podmienok plazmy na povrch vlákien, ktoré potvrdili, že plazma robí povrch drsnejším a defektným. Plazma negatívne vplývala na pevnosť vlákien, čo sa však prejavilo až pri testoch mechanických vlastností výsledného kompozitu. Vlákna boli upravené vo výboji pri odťahovej rýchlosti zvolenej s ohľadom na výsledky zo SEM analýzy a možnosťami DBD zariadenia.

Silanizované vlákna boli upravené spôsobom podrobne popísaným v experimentálnej časti. Prítomnosť silánu bola overená prvkovou analýzou EDS. Silán bol prítomný na vláknach, na ktorých spravidla netvoril zhluky a bol rovnomerne naviazaný na povrchu vlákien. Drobné rozdiely boli pozorované medzi vláknami silanizovanými a predupravenými v plazme. Taktiež boli preukázané oxidačné účinky plazmy.

Mechanické vlastnosti kompozitu boli charakterizované ohybovými, ťahovými testami a DMA analýzou. Z výsledkov pevností v ťahu a ohybe bolo zreteľné, že pevnosť vlákien bola plazmou poškodená. Naopak z nameraných hodnôt modulov pružnosti bolo pozorované zlepšenie. Toto zlepšenie bolo potvrdené aj DMA analýzou. Vyššie moduly pružnosti zodpovedali zlepšenej adhézií medzi vláknami a matricou, vďaka prítomnosti silánu na vláknach.

Vlastnosti kompozitu boli charakterizované aj nasiakavosťou vody. Negatívne výsledky voči referenčnému kompozitu z neupravených vlákien vykazovali kompozity vystužené oboma typmi vlákien upravených plazmou. Nasiakavosť vody sa pravdepodobne zvýšila z dôvodu zväčšeného povrchu vlákien po plazmovej úprave a väčšej polarite povrchu v plazme naoxidovanej celulózy. Naopak kompozit so silanizovanou výstužou vykazoval nižšie nasiakavosti ako kompozit vystužený neupravenými vláknami.

Ako posledné boli pomocou SEM porovnané krehké lomy kompozitov. Na snímkach sa dali pozorovať vytŕčajúce vlákna slabo obalené matricou v prípade neupravených vlákien a vlákien upravených v plazme. Na snímkach oboch typov silanizovaných výstuží bol viditeľný lom v jednej línii a lepšie obalenie matricou, vzorky s predúpravou.

Pozitívny vplyv na výsledné vlastnosti kompozitu mala podľa očakávania silanizácia. Samotná plazma má na vlákna skôr negatívny vplyv v podobe zníženej pevnosti vlákien kvôli vzniku defektov na vláknach. Plazma vytvára polárnejší povrch, čo zrejme môže ovplyvňovať kvalitu väzby silánového činidla na vlákno. To naznačovali výsledky mikroskopie lomových plôch, ktoré sa javili kompaktnejšie a o cca 25 % zvýšený modul pružnosti v ťahu oproti vzorkám z iba silanizovaných vlákien. Pozitívne účinky plazmy sú tiež zrejme v podobe drsnejšieho a zväčšeného povrchu vlákien. Z nameraných hodnôt mechanických vlastností kompozitov vyplýva, že vďaka poklesu pevnosti väzbových vlákien je pozitívny efekt zvýšenia medzifázovej pevnosti vlákien a matrice prekrytý poklesom pevnosti

kompozitu. Je potrebné sa zamerať na optimalizáciu podmienok plazmy s ohľadom na menšie porušenie zväzkov vlákien a vyššiu homogenitu úpravy. Takéto podmienky sa však zrejme nedajú zabezpečiť použitím DBD výboja. Istý potenciál by mohla mať vyfukovaná koróna alebo nízkotlakový výboj.

9 LITERATÚRA

- [1] SHAH, Darshil U., Mohd Sapuan SALIT, Michael F. ASHBY, Mohd Sapuan SALIT, Mohd Sapuan SALIT a Mohd Sapuan SALIT. *Natural fibre composites: Comprehensive Ashby-type materials selection charts. Materials*. 2014, vol. 62, s. 103-118. DOI: 10.1007/978-981-287-155-8_6.
- [2] BOZACI, Ebru, Kutlay SEVER, Mehmet SARIKANAT, Yoldas SEKI, Asli DEMIR, Esen OZDOGAN a Ismail TAVMAN. *Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber–matrix for composite materials. Composites Part B: Engineering*. 2013, vol. 45, issue 1, s. 565-572. DOI: 10.1016/j.compositesb.2012.09.042.
- [3] FARUK, Omar, Andrzej K. BLEDZKI, Hans-Peter FINK a Mohini SAIN. *Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. Progress in Polymer Science*. 2012, vol. 37, issue 11, s. 1552-1596. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003.
- [4] DULEBOVÁ, Ludmila a Tomasz GARBACZ: *Termická analýza polymérnych kompozitov*, In: Transfer inovácií. Č. 26 (2013), s. 130-134. - ISSN 1337-7094.
- [5] KRATOCHVÍL, Bohumil, Václav ŠVORČÍK a Dalibor VOJTĚCH. *Úvod do studia materiálu*. Vyd. 1. Praha: VŠCHT, 2005, 190 s. ISBN 80-708-0568-4.
- [6] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavel ALEXEY, Ernest GONDÁR a Viera KHUNOVÁ.: *Polymérne konštrukčné materiály*, EDIS vydavateľstvo Žilinskej univerzity, Žilina, 2012, ISBN 978-80-554-0505-6
- [7] BODNÁROVÁ, L.: *Kompozitní materiály vestavebnictví*. Skriptum VUT FAST Brno, Akademické nakladatelství CERM, s. r. o., Brno 2002.
- [8] JANČÁŘ, Josef. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003, 194 s. ISBN 80-214-2443-5.
- [9] HULL, D. *An introduction to composite materials*. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 1996, 326 s. ISBN 05-213-8855-4.
- [10] MILITKÝ, Jiří. *Textilní vlákna: klasická a speciální*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2002, 238 s. ISBN 80-708-3644-X.
- [11] MARTIŠOVITŠ, V. *Základy fyziky plazmy: učebný text pre magisterské štúdium*. 1. vyd. Bratislava: Univerzita Komenského, 2006, 189 s. ISBN 80-223-1983-X.
- [12] INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Lancaster: Technomic Publishing Company, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [13] CHEN, Francis F. *Úvod do fyziky plazmatu*. 3. vyd. Praha: Academia, 1984, 328 s.
- [14] ŠIMOR, M, J RÁHEL, D KOVÁCIK, A ZÁHORANOVÁ, M MAZÚR a M CERNÁK. *Atmospheric-pressure plasma treatment of nonwovens using surface dielectric barrier discharges*. Dostupné z: <http://www.nanocontact.cz/~trunec/texts/DCSD/Articles/TANDEC/TANDEC2002.pdf>
- [15] KIM, J. K.; MAI, Y. W. *Engineered interface in fiber reinforced composites*. 1st ed. Amsterdam: Elsevier, 1998. ISBN 0-08-042695-6.
- [16] SAYUTI, M., S. SULAIMAN, T.R. VIJAYARAM, B.T.H.T BAHARUDIN a M.K.A. ARIFI. *Manufacturing and Properties of Quartz (SiO₂) Particulate Reinforced Al-11.8%Si Matrix Composites. Composites and Their Properties*. InTech, 2012-08-22. DOI: 10.5772/48095. Dostupné z: <http://www.intechopen.com/books/composites-and-their-properties/manufacturing-and-properties-of-quartz-sio2-particulate-reinforced-al-11-8-si-matrix-composites>

- [17] KAČÍKOVÁ, Danica, Miroslava NETOPILOVÁ a Anton OSVALD. *Drevo a jeho termická degradácia*. 1. vyd. Ostrava: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2006, 79 s. ISBN 80-866-3478-7.
- [18] JOHN, M a S THOMAS. *Biofibres and biocomposites*. *Carbohydrate Polymers*. 2008, vol. 71, issue 3, s. 343-364. DOI: 10.1016/j.carbpol.2007.05.040.
- [19] KABIR, M.M., H. WANG, K.T. LAU, F. CARDONA, M.A. AL-MAADEED a S. LABIDI. *Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview*. *Composites Part B: Engineering*. 2012, vol. 43, issue 7, s. 103-114. DOI: 10.1533/9780857099228.1.103.
- [20] YAN, Libo, Nawawi CHOUW a Krishnan JAYARAMAN. *Flax fibre and its composites – A review*.
- [21] Handbook of fiber chemistry. 3rd ed. Editor Lewin Menachem. Boca Raton: Taylor, 2007, 1044 s. ISBN 08-247-2565-4.
- [22] GIBALOV, Valentin I a Gerhard J PIETSCH. *The development of dielectric barrier discharges in gas gaps and on surfaces*. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2000, vol. 33, issue 20, s. 2618-2636. DOI: 10.1088/0022-3727/33/20/315.
- [23] SZALAY, Zsolt. *Plazmová úprava povrchov lignocelulóзовých materiálov*. Bratislava, 2009. Diplomová práca. Univerzita Komenského v Bratislave. Vedoucí práce RNDr. Jozef Ráhel', PhD.
- [24] KRUMPOLEC, R. *Využitie nízkoteplotnej plazmy generovanej za atmosférického tlaku pri povrchovej úprave skla silanizáciou*. prvé. Bratislava, 2010, 141–146. ISBN 978-80-89186-68-6.
- [25] BISANDA ETN. *The effect of alkali treatment on the adhesion characteristics of sisal fibres*. *Applied Composite Materials* 2000;7:331-9.
- [26] JÄHN, A, M. W. SCHRÖDER, M. FÜTING, K. SCHENZEL, W. DIEPENBROCK (2002). *Characterization of alkali treated flax fibres by means of FT Raman spectroscopy and environmental scanning electron microscopy*. *Spectrochimica Acta Part A* 58(10), 2271-2279.
- [27] MOHANTY, S., S. K. NAYAK, S. K. VERMA a S. S. TRIPATHY. *Effect of MAPP as a Coupling Agent on the Performance of Jute-PP Composites*. *Journal of Reinforced Plastics and Composites*. 2004, vol. 23, issue 6, s. 625-637. DOI: 10.1177/0731684404032868.
- [28] SAWPAN, Moyeenuddin A., Kim L. PICKERING a Alan FERNYHOUGH. *Effect of various chemical treatments on the fibre structure and tensile properties of industrial hemp fibres*.
- [29] Mekki A., Boufi S., Ben Salah A., Belgacem M.N., Gandini A. *Interaction of silane coupling agents with cellulose*. *Langmuir*, 2002, vol.18, n°8, p.3203-3208
- [30] XIE, Yanjun, Callum A.S. HILL, Zefang XIAO, Holger MILITZ a Carsten MAI. *Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review*. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2010, vol. 41, issue 7, s. 806-819. DOI: 10.1016/j.compositesa.2010.03.005.
- [31] THAKUR, Manju Kumari, Raju Kumar GUPTA a Vijay Kumar THAKUR. *Surface modification of cellulose using silane coupling agent*. *Carbohydrate Polymers*. 2014, vol. 111, s. 849-855. DOI: 10.1016/j.carbpol.2014.05.041.

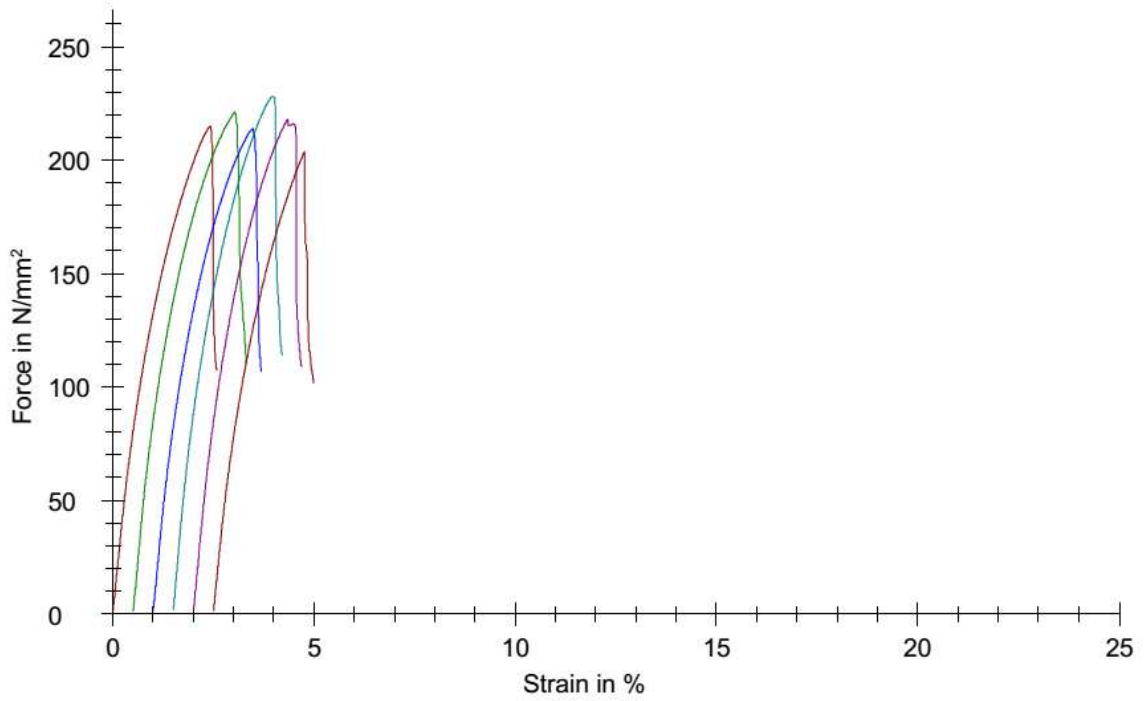
- [32] GASSAN, J. *Effects of corona discharge and UV treatment on the properties of jute-fibre epoxy composites*. Composites Science and Technology. 2000, vol. 60, issue 15, s. 2857-2863. DOI: 10.1016/s0266-3538(00)00168-8.
- [33] PIZZI, A., R. KUENY, F. LECOANET, B. MASSETAU, D. CARPENTIER, A. KREBS, F. LOISEAU, S. MOLINA a M. RAGOUBI. *High resin content natural matrix–natural fibre biocomposites*. Industrial Crops and Products. 2009, vol. 30, issue 2, s. 235-240. DOI: 10.1016/j.indcrop.2009.03.013.
- [34] VESEL, Alenka, Miran MOZETIC, Simona STRNAD, Zdenka PERŠIN, Karin STANA-KLEINSCHEK a Nina HAUPTMAN. *Plasma modification of viscose textile*. Vacuum. 2009, vol. 84, issue 1, s. 79-82. DOI: 10.1016/j.vacuum.2009.04.028.
- [35] TEMMERMAN, Eef a Christophe LEYS. *Surface modification of cotton yarn with a DC glow discharge in ambient air*.
- [36] REN, C.-S., D.-Z. WANG a Y.-N. WANG. *Improvement of the graft and dyeability of linen by DBD treatment in ambient air*. Journal of Materials Processing Technology. 2008, vol. 206, 1-3, s. 216-220. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2007.12.012.
- [37] ZANINI, S., C. RICCARDI, C. CANEVALI, M. ORLANDI, L. ZOIA a E.-L. TOLPPA. *Modifications of lignocellulosic fibers by Ar plasma treatments in comparison with biological treatments*. Surface and Coatings Technology. 2005, vol. 200, 1-4, s. 556-560. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2005.01.090.
- [38] JURAČKA, Petr Jan; NEBESÁŘOVÁ, Jana. *Moderní zobrazovací metody v biologii*. České Budějovice : PřF, OU, 2010. *Skenovací elektronový mikroskop ve službách biologie*, s. 18
- [39] ŠAFÁŘOVÁ, K.: *Skenovací (rastrovací) elektronová mikroskopie*. Workshop: Mikroskopické techniky SEM a TEM, Olomouc, 2009
- [40] ČSN EN ISO 14125. *Vlákný vyztužené plastové kompozity - Stanovení ohybových vlastností*. Praha : Český normalizační institut, 1999.
- [41] ČSN ISO 527-1. *Plastics – Determination of tensile properties - Part 1: General principles*. 1993. 10 p.
- [42] ČSN ISO 527-2. *Plastics – Determination of tensile properties - Part 2: Test conditions for moulding and extrusion plastics*. 1993. 5 p
- [43] ČSN ISO 527-4. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 4: Zkušební podmínky pro izotropní a orthotropní plastové kompozity vyztužené vlány*. Praha : Český normalizační institut, 1998.
- [44] SCHÄTZ, Miroslav, VONDRÁČEK, Petr. *Zkoušení polymerů*. 2. dopl. vyd. Praha : VŠCHT Praha, 1988. 276 s.
- [45] DIN EN ISO 62. *Plastics - Determination of water absorption*. Berlin : Deutsches Institut für Normung, 2008.
- [46] VONDRÁČEK, P., *Metody studia a charakterizace struktury polymerů*. 1. vydání, VŠCHT Praha, 1988

10 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

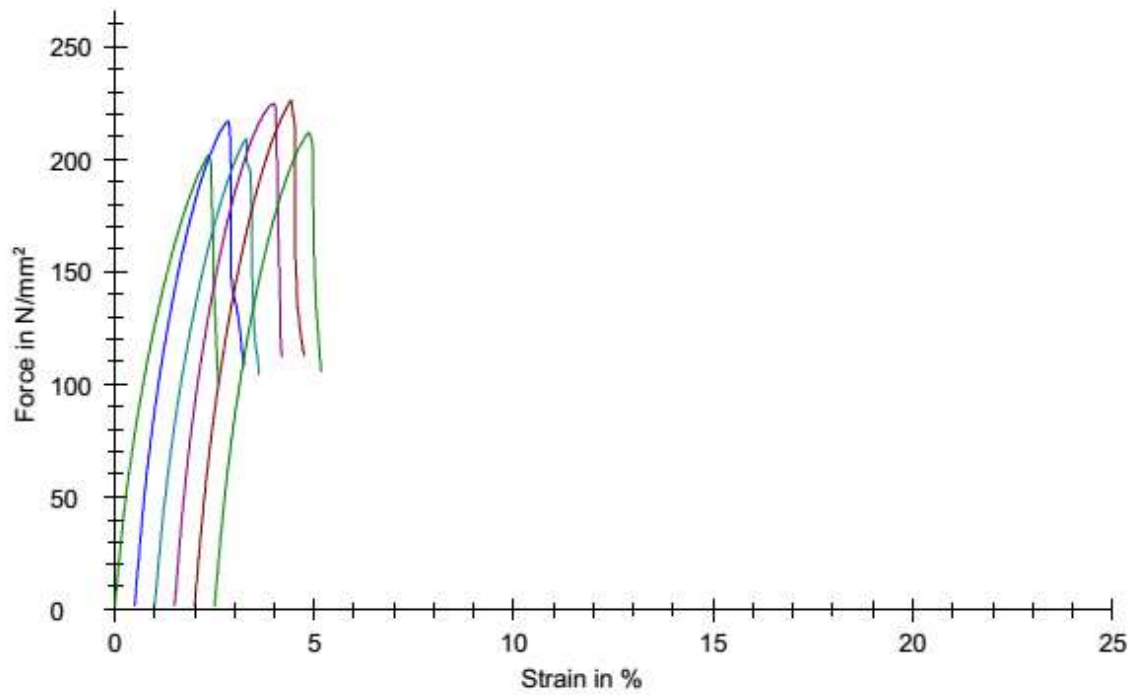
DMA	Dynamicko-mechanická analýza
PE	Polyetylén
PP	Polypropylén
PS	Polystyrén
PC	Polykarbonát
PET	Polyetyléntereftalát
SEM	Rastrovacia elektrónová mikroskopia
EP	Epoxidová živica
PAN	Polyakrylonitril
UHMWPE	Polyetylén s ultravysokou molekulovou hmotnosťou
FTIR	Fourierova transformačná infračervená spektroskopia
TGA	Termogravimetrická analýza
MAPP	Maleínovaný polypropylén
XDS	X-Ray spectrometer detector system
HTP	Vysokoteplotná plazma
LTP	Nízkoteplotná plazma
VDBD	Objemový dielektrický bariérový výboj
APPS	Atmospheric pressure plasma system
XPS	Röntgenová fotoelektrónová spektroskopia
HDPE	Vysokohustotný polyetylén
EDS	Energiovo disperzný analyzátor röntgenového žiarenia

11 ZOZNAM PRÍLOH

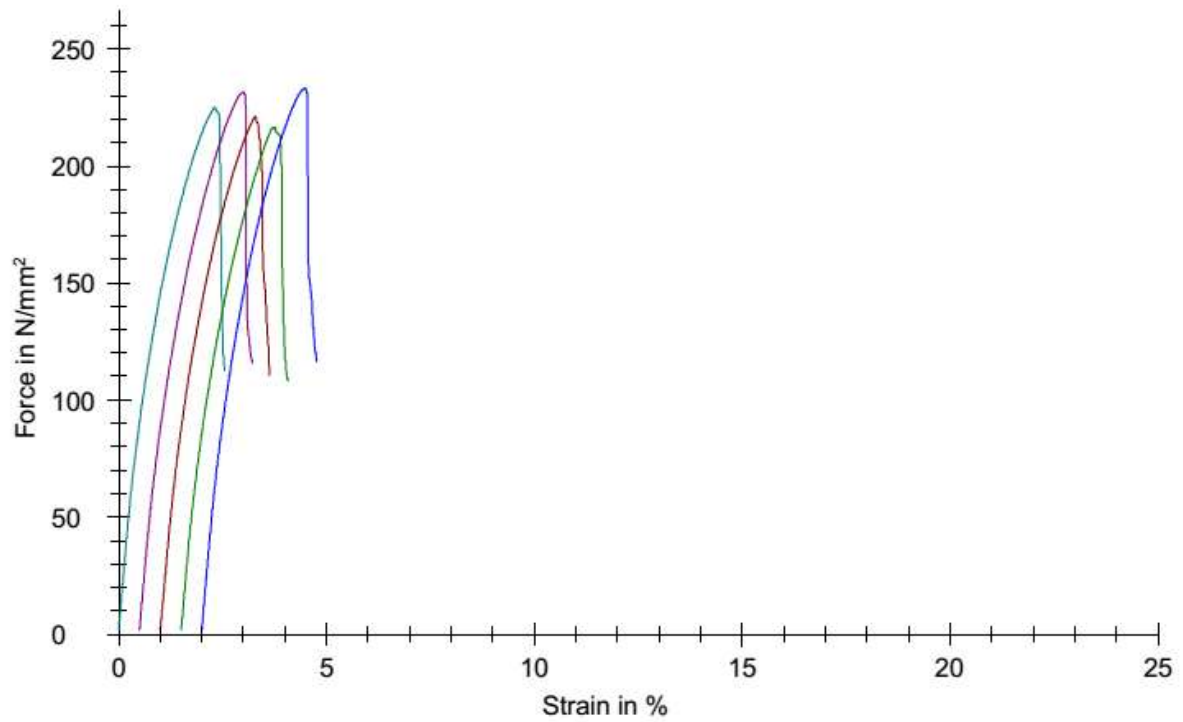
Príloha 1: Ohybové krivky pre neupravené vlákna



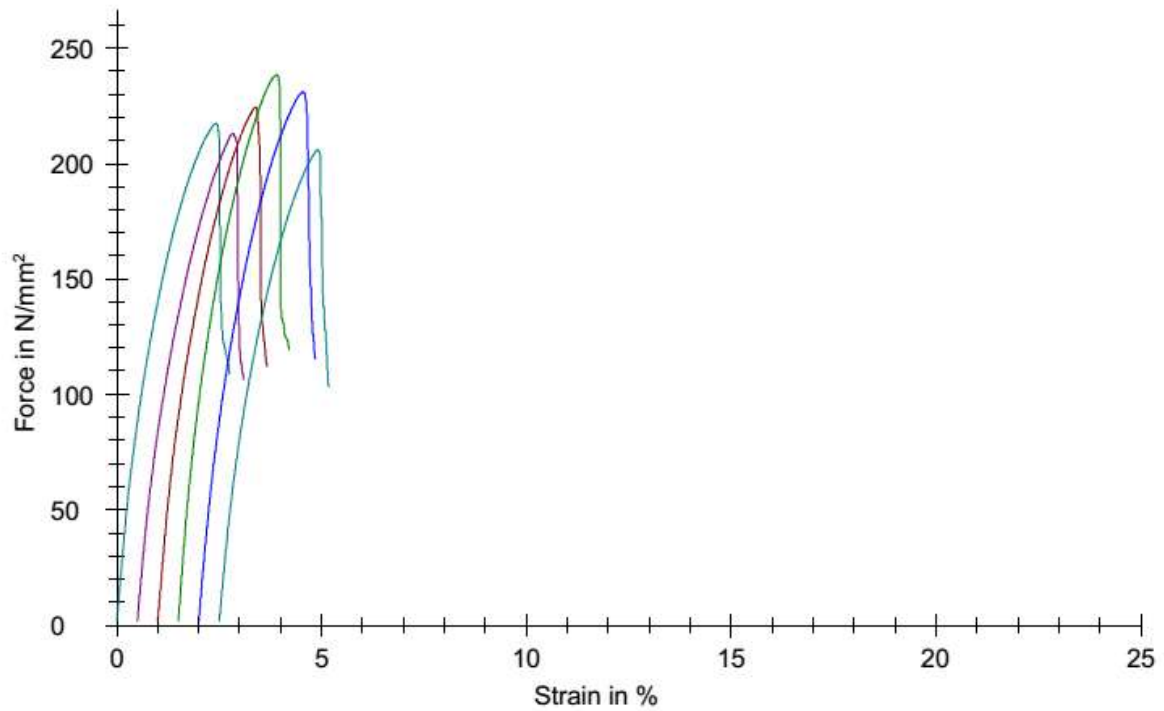
Príloha 2: Ohybové krivky pre vlákna upravené plazmou



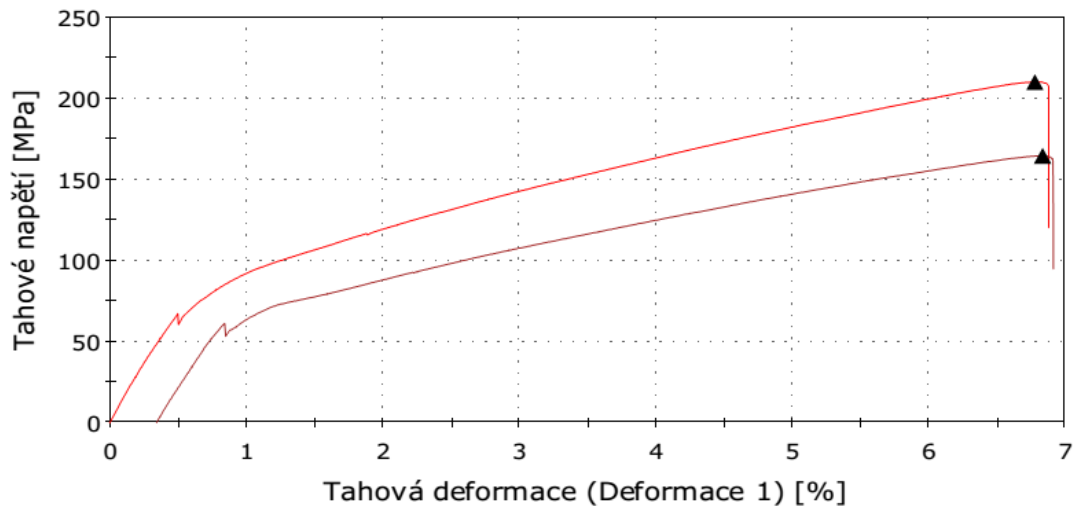
Príloha 3: Ohybové krivky pre vlákna upravené silánom



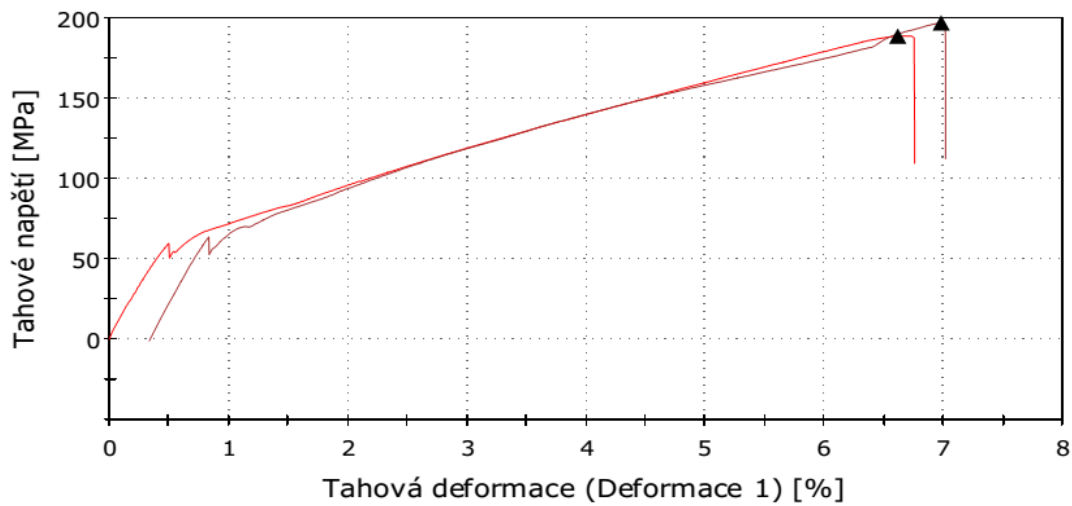
Príloha 4: Ohybové krivky pre silanizované vlákna s predúpravou v plazme



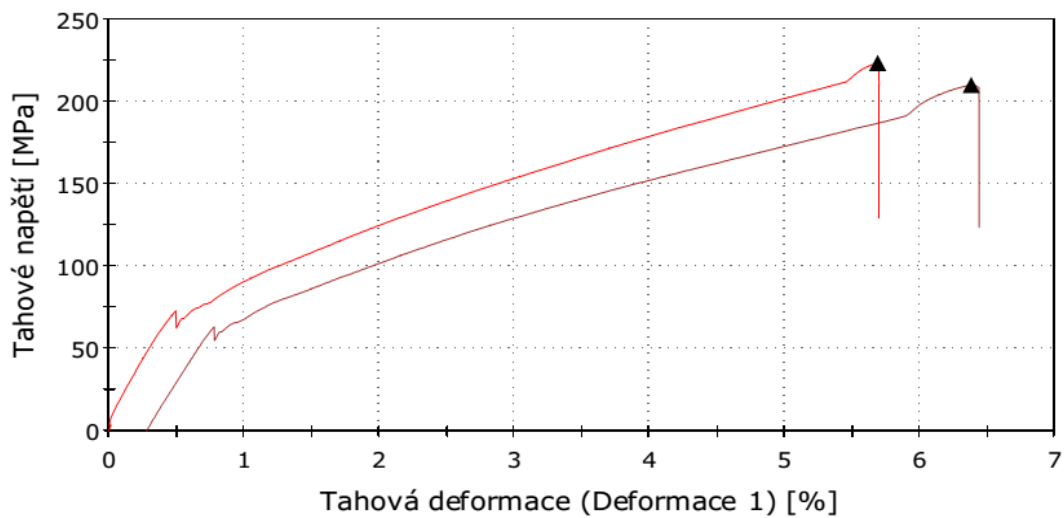
Príloha 5: Ťahové krivky pre neupravené vlákna, výkyv pri 0,5 % deformácií bol spôsobený odstránením extenzometru.



Príloha 6: Ťahové krivky pre vlákna upravené plazmou, výkyv pri 0,5 % deformácií bol spôsobený odstránením extenzometru.



Príloha 7: Ťahové krivky pre silanizované vlákna, výkyv pri 0,5 % deformácií bol spôsobený odstránením extenzometru.



Priloha 8: Ťahové krivky pre silanizované vlákna s plazmovou preúpravou, výkyv pri 0,5 % deformácii bol spôsobený odstránením extenzometru.

