

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 224

ISSN 1213-418X

Barbora Lapčíková

MATERIÁLOVĚ INŽENÝRSKÉ APLIKACE POLYMERŮ

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta strojního inženýrství

Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.

**MATERIÁLOVĚ INŽENÝRSKÉ APLIKACE
POLYMERŮ**

Material Engineering Applications of Polymers

Zkrácená verze habilitační práce



BRNO 2007

Klíčová slova: půda, lignit, huminové kyseliny, adsorpce – desorpce, polyuretan, činitel zvukové pohltivosti

Key words: soil, lignite, humic acids, adsorption –desorption, polyurethane, sound absorptiom koeficient.

Místo uložení habilitační práce: Fakulta strojního inženýrství VUT v Brně

OBSAH

OBSAH	3
1 ÚVOD.....	5
2 MATERIÁLOVĚ INŽENÝRSKÉ APLIKACE POLYMERNÍCH SOUSTAV V AGROCHEMII.....	7
2.1 Využití lignitu jako sorpčního materiálu.....	12
3 REOLOGIE DISPERZNÍCH SOUSTAV NA BÁZI VODOSROZPUSTNÝCH DERIVÁTŮ CELULÓZY.....	16
3.1 Tokové vlastnosti hydroxyetylcelulózy (HEC) a oxycelulózy (OC)	19
4 SPUMOIDNÍ SOUSTAVY PRO ABSORPCI ZVUKU A TLUMENÍ VIBRACÍ.....	22
5 ZÁVĚR.....	25
6 POUŽITÁ LITERATURA.....	26
7 ABSTRACT	29

PŘEDSTAVENÍ AUTORKY PRÁCE

Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.
roz. Parschová, dříve Mikulášková



Narodila se 31. 3. 1968 v Brně. Po studiu na Střední průmyslové škole chemické v Brně, kterou ukončila maturitou v roce 1986, byla v téže roce přijata na Přírodovědeckou fakultu MU, obor fyzikální chemie. Po dobu studia se orientovala především na problematiku elektrochemických procesů a termodynamiku homogenních soustav. Tématem diplomové práce byly „Termodynamické a aktivační parametry elektrodové reakce $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ “ pod vedením doc. L. Kišové, CSc.

Po skončení studia svůj profesní zájem orientovala na problematiku fyzikální chemie, především polymerních systémů s důrazem na polyelektrolyty. V roce 1994 byla přijata na postgraduální studium na Fakultě chemické VUT v Brně v oboru makromolekulární chemie pod vedením prof. Ing. Lubomíra Lapčíka, DrSc. Postgraduální studium ukončila obhájením disertační práce „Studium zpracování jihomoravského lignitu fyzikálními a chemickými procesy“ v roce 1998. V rámci tohoto studia absolvovala na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze kurz „Vibrační spektroskopie“ (1995). Od roku 2004 je členkou Americké chemické společnosti (ACS). Od roku 1997 je zaměstnána na Fakultě technologické UTB ve Zlíně jako odborný asistent na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství, kde vede laboratorní a výpočetní cvičení z fyziky, z koloidní a povrchové chemie a přednášky z „Instrumentálních metod analýzy pevné fáze“.

Její vědecko-výzkumná činnost je zaměřena na studium adsorpčních procesů probíhajících na látkách s vysokým obsahem organicky vázaného uhlíku, materiálové inženýrství, fyziku, elektrochemii a jejich využití v oblasti polymerních materiálů.

Uchazečka je autorem nebo spoluautorem 8 původních prací v mezinárodních časopisech nebo knižně vydaných sbornících a 33 původních publikací v národních časopisech a sbornících, oponovaných řešení a technologicko-ekonomických projektů. Dále je spoluautorkou nebo autorkou 34 přednášek na vědeckých mezinárodních nebo domácích konferencích, spoluřešitelkou 5 mezinárodních vědeckých grantů a šesti národních grantů, 4× členkou evropského programu Socrates/Erasmus.

1 ÚVOD

Adekvátní a dostupné zásoby energie a jejich ekologicky spolehlivé využití tvoří základ ekonomické prosperity kvality života a politické stability světa. Zabezpečení dostatku energie je dominantní úlohou současnosti. Nejekonomičtějším řešením této úlohy je celkové snížení její spotřeby a komplexní využití přírodních obnovitelných zdrojů, tzn. synchronizace komplexního a racionálního využití energetického potenciálu země jako celku [1], [2], [3].

OSN vyhotovuje roční statistické přehledy o vývoji lidské společnosti a ochrany životního prostředí ve 174 zemích světa. Jedním ze základních ukazatelů je „Index vývoje společnosti“ (Human development index – HDI), který z hlediska ČR není uspokojivý [1]. ČR se blíží k limitní hodnotě spotřeby ve vyspělých zemích (USA, Kanada, GB), avšak naší charakteristické hodnotě HDI a roční spotřebě elektrické energie na jednoho obyvatele celkový objem HDP nereplikuje kvalitu přidané hodnoty technicky dokonalejších výrobků a přímého průmětu z hlediska celosvětové soutěže v ekonomické úspěšnosti.

Globální situace v celosvětovém měřítku není uspokojivá. Šest set generací lidské populace vystačilo s jednoduchými zdroji energie až do poloviny 19. století. Rozvoj průmyslu, nadměrná spotřeba a nárůst obyvatelstva způsobili, že posledních šest generací spotřebovalo téměř 40 % z celkových zásob energie na zemi. Proto se jeví nevyhnutelná:

Intenzifikace vývoje přímého využití sluneční energie.

Komplexní využití produktů fotosyntézy (zejména lignocelulózové materiály) [4], [5].

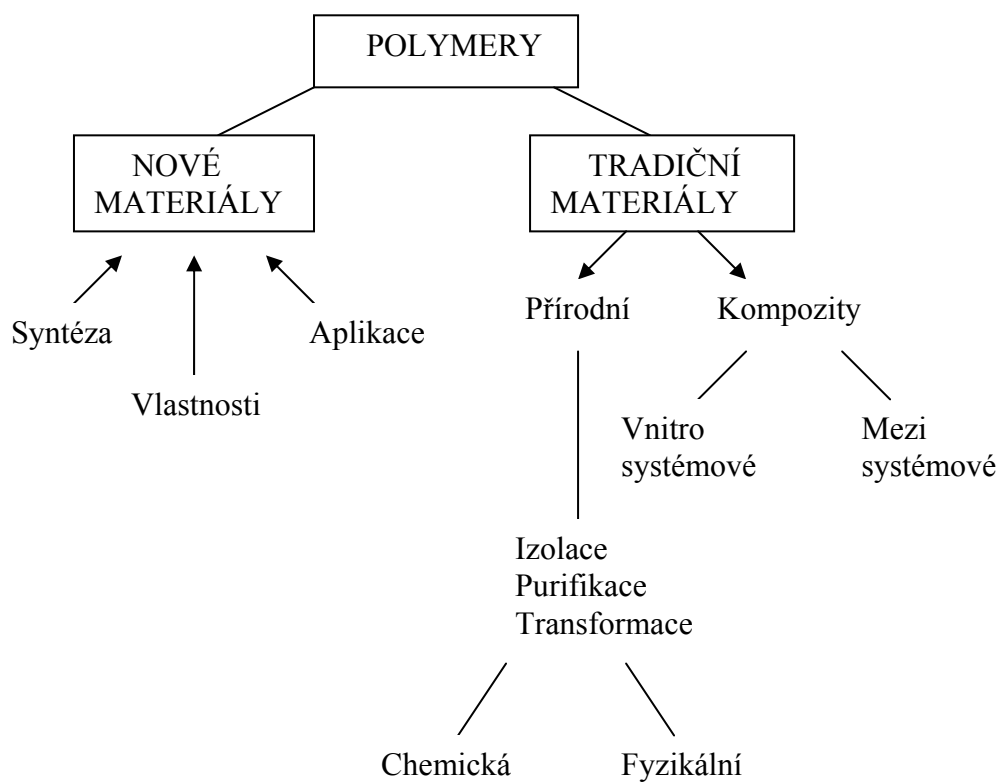
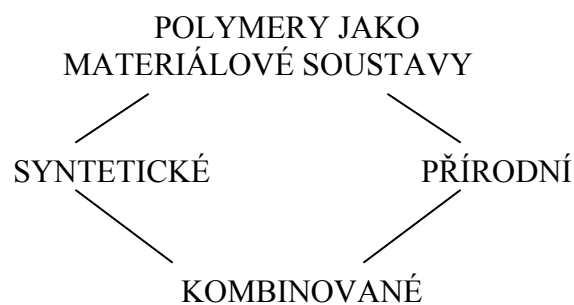
Racionalizace spotřeby materiálů ve všech průmyslových oborech a substituce energeticky náročných materiálových komodit komoditami s podstatně nižšími energetickými vstupy (např.: náhrada kovových materiálů polymerními).

Reorganizace zemědělské prvovýroby ve smyslu racionálního využití agrochemikálií, současně se změnou biologických cyklů s cílem snížit emanaci skleníkových plynů [6].

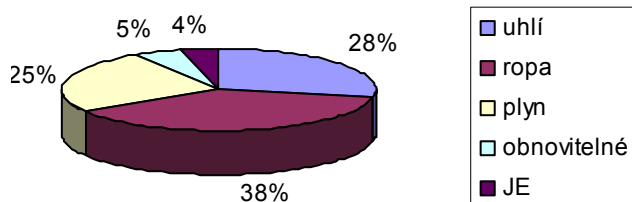
Ekonomické možnosti obnovitelných zdrojů energie byly přehledně zpracovány J. Fiedlerem [7], který uvádí světové spotřeby primárních zdrojů energie ve světě a v ČR (Obr. 1), z čehož je zřejmé, že je nezbytně nutné snížit energetickou spotřebu uhlí a tuto surovinu racionálně využít pro užitečnější aplikace v hospodářství, a to přímým využitím produktů fotosyntézy (dřevní hmota, uhlí – zejména mladé druhy, odpady zemědělské prvovýroby) zvláště tam, kde přímá substituce materiálů energeticky náročných je možná (stavebnictví, automobilový průmysl apod.).

Vzhledem k trvalému růstu cen ropy a zemního plynu, jakož k jejich možnému vyčerpání ve střednědobém časovém horizontu se jeví tato politika jako jediná racionální.

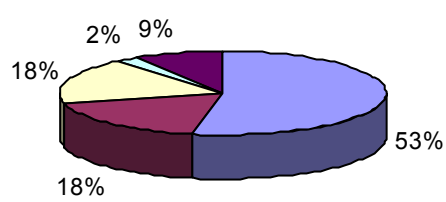
Uvedené skutečnosti se staly základem pro koncepci pracovních týmů jak na FCH VUT v Brně, tak i na FT UTB ve Zlíně, ve kterých autorka měla možnost pracovat, a v důsledku toho jsou i příčinou profesionální orientace, kterou lze souhrnně označit jako materiálově inženýrské aplikace polymerů a jejich kompozitních soustav.



Struktura spotřeby primárních energetických zdrojů ve světě



Struktura spotřeby primárních energetických zdrojů v ČR



Obr. 1: Primární spotřeba energetických zdrojů ve světě a v ČR [7].

2 MATERIÁLOVĚ INŽENÝRSKÉ APLIKACE POLYMERNÍCH SOUSTAV V AGROCHEMII

Základními přírodními zdroji, na kterých je závislý život, jsou půda, voda a vzduch. Pro zabezpečení trvalé kvality půdy podle J. W. Dorana a T. B. Parkina [8] je potřebné ochránit její funkčnost z hlediska udržení její produktivity kvality životního prostředí rostlin a živočichů. Chemizace zemědělské prvovýroby v předcházejících obdobích (20. stol.) přinesla s sebou mnohá rizika projevující se postupným znehodnocováním půdy. Autoři [9] uvádějí následující prvotně přírodní faktory znehodnocování půdy:

- geochemické anomálie (nadměrný výskyt Se, Sb, As, Cu, Ni, Mg...),
- mineralizované podzemní a sezónně mineralizované povrchové vody s obsahem převyšujícím 1 g/L minerálních látek,
- podmíněná kompakce povrchových vrstev půdy.

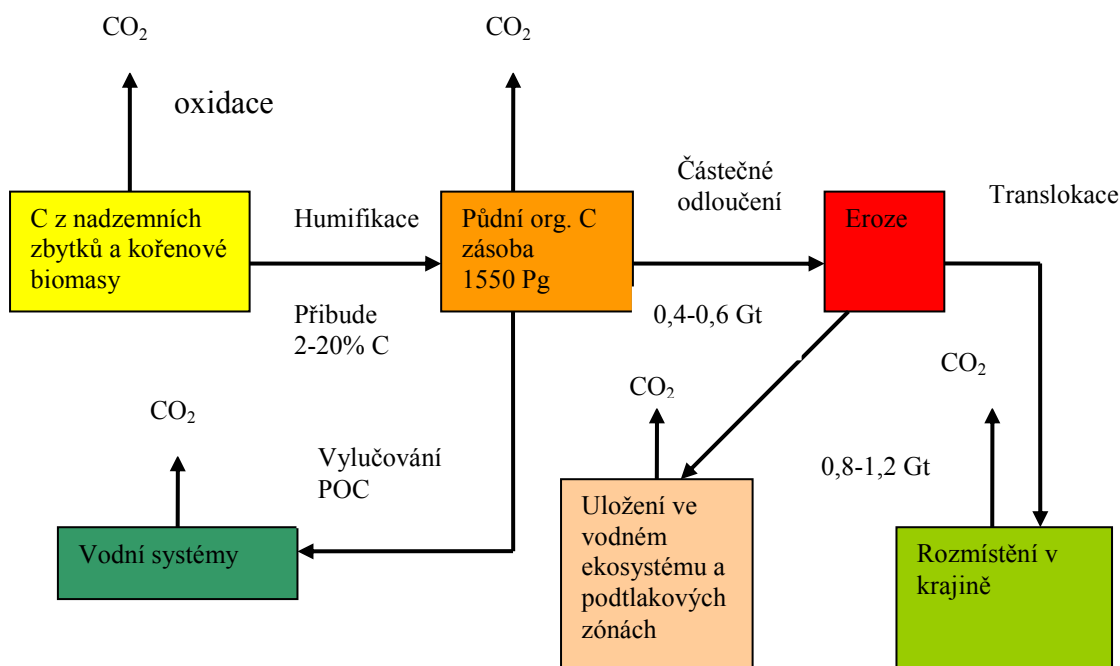
Tento soubor faktorů rozšířil J. A. Roberts o další [10]:

- deflorizace (odstranění vegetace),
- změna vegetace,
- rozrušení půdy těžbou surovin,
- stavební činnost (pozemní stavby, silnice, železnice, ...),
- nevhodné způsoby obdělávání i meliorace půdy,
- akumulace toxických škodlivých látek,
- aktivita obyvatelstva (turistika, vojenské prostory, sportovní areály).

Pozitivní antropizaci půdy lze do jisté míry dosáhnout zvýšenou aplikací polymerních soustav zaměřenou zejména na racionálnější využití agrochemikálií, syntetických hnojiv. Na základě analýzy totálního využití minerálních hnojiv [11] bylo zjištěno, že z celkového objemu aplikovaných soustav se více než 60 % mine svým účinkem, dostává se do povrchových a podzemních vod, čímž iniciuje vznik dodatečně nutných finančních nákladů spojených s odstraněním takto vznikajících negativních dopadů. Problém je v tom, že uvolňování živin má při standardní aplikaci fickovský charakter, tj. uvolněné množství do kořenové soustavy kulturních rostlin v čase má exponenciální charakter. Proto jsme se snažili vyvinout takové systémy, ve kterých toto uvolňování je v čase lineární. Takto potřebná hmotnost živin spojená se stejným růstovým efektem by vyžadovala aplikaci pouze $\frac{1}{3}$ doposud užívaného množství.

Vedle uvedeného efektu je nezanedbatelné i celkové zvýšení hodnoty uvolněného CO_2 z půdního tělesa do atmosféry (Soil Carbon Sequestration Impact – SCSi) [12], které v konečném důsledku vede až ke kritickému snížení obsahu organického uhlíku v půdě a přispívá vedlejšími efekty ke zvýšené toxicitě a vyššímu tetanovému indexu půdního tělesa. Údaje v literatuře jsou alarmující, neboť:

- v případě orné půdy je odhadována celková ztráta organického C za rok na 0,4–0,8 Gt,
- na zatravněných plochách 0,01–0,3 Gt za rok,
- na zavlažovaných plochách 0,01–0,03 Gt za rok.



Obr. 2: Procesy ovlivňující dynamiku půdního organického uhlíku (POC). Šipky naznačují únik půdního CO₂ do atmosféry. Pod anaerobními podmínkami může též vznikat emise CH₄ [12].

Přeměny organické hmoty v půdě ve smyslu destrukce i nové syntézy představují dynamický faktor půdní úrodnosti. V biochemických procesech se vytváří živný humus a postupně vznikají i různé předstupně humusových látek, které významně přispívají k formování prostředí růstu rostlin. V literatuře se rozlišují dvě skupiny humusových látek, a sice huminové kyseliny a fulvinové kyseliny. Základem ekologických vztahů mezi půdním humusem a rostlinou jsou jednoznačně rozpustné alkalické nebo amonné humáty, které přímo ovlivňují fyziologické procesy v rostlinách, zlepšují též výživu rostlin fosforem a stopovými prvky a zároveň chrání rostlinu před toxickými vlivy prostředí [14].

Systematickým studiem možností aplikace partikulárního lignitu se jeví jeho využití jako hnojiva zabezpečujícího přínos organického uhlíku do půd. Důležitou roli ve vyvinutých inteligentních soustavách hnojiv s řízeným uvolňováním hrají sorpčně-desorpční nerovnováhy, ve kterých dominantní význam mají huminové a fulvinové kyseliny, jejichž struktura a samovolná agregace byly zejména v posledním desetiletí předmětem hlubšího studia [15]. Celková filozofie byla tedy založena na vytvoření nesymetricky vrstevnatého tělesa využívajícího rozdílné distribuce vnitřních tlaků při bobtnání kompozitního tělesa a tzv. crazing II. efektu vedoucího k postupnému zvětšujícímu se kontaktnímu mezifázovému rozhraní prostřednictvím mikrotrhlín. Tyto mikrotrhlíny postupují do těžiště granulí difúzním mechanismem, čehož důsledkem je lineární závislost jejich hloubky od odmocniny času. Na vnitřních mezifázových rozhraních dochází k opětovnému oživení difúzního prostředí projevujícího se skokem na kinetických křivkách, jak bylo zjištěno již dříve na modelových soustavách polymer/ rozpouštědlo [16], [17], [18], [19].

Cílený výzkum v tomto směru byl iniciován konkrétní potřebou snížení tetanového indexu našich půd a doplněním jejich složení o organické uhlíkaté složky tak, aby došlo alespoň

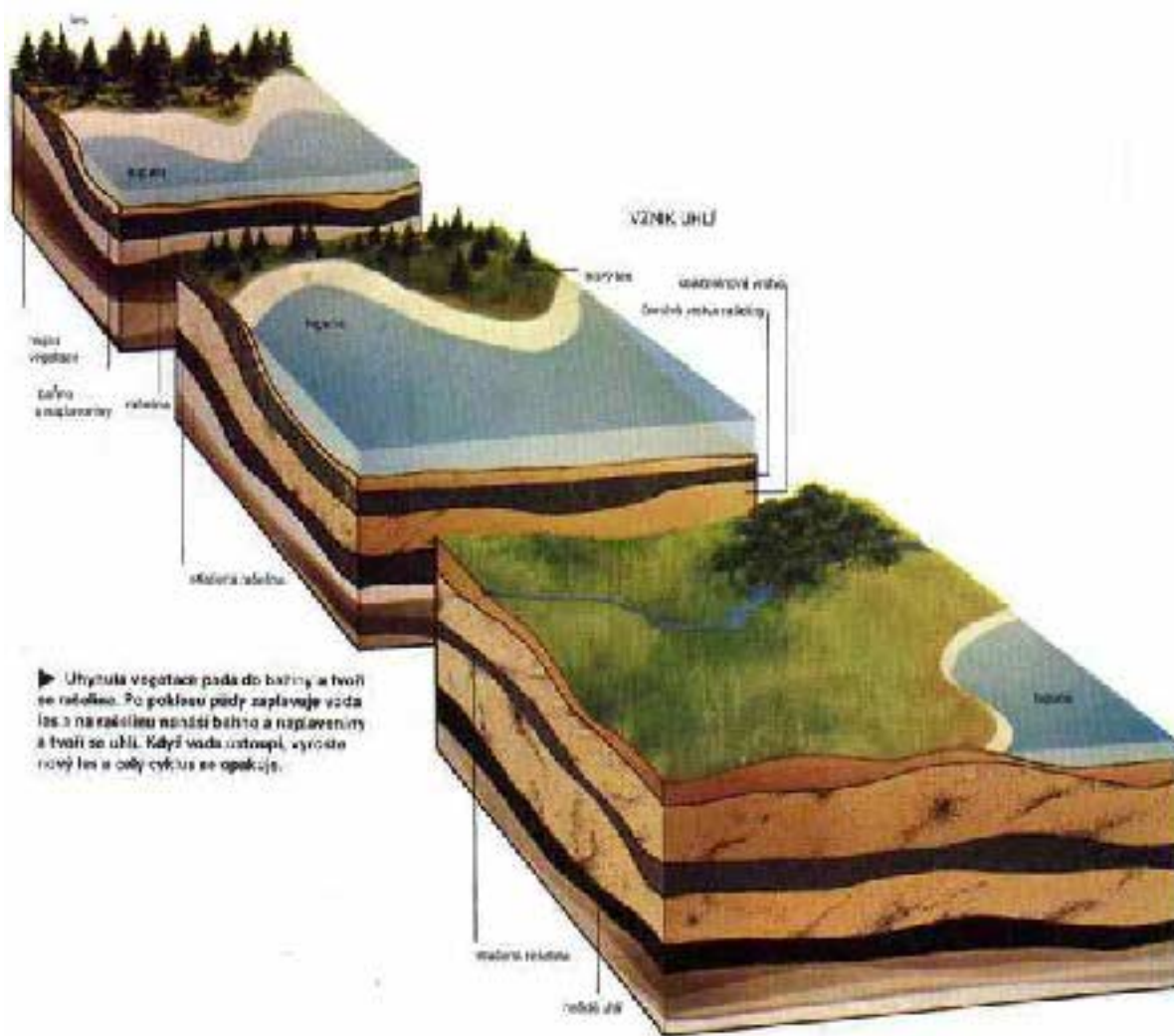
částečně k náhradě chlévské mrvy, kterou nemůže produkovat naše zemědělství v dostatečném množství. Produktem tohoto snažení byl vyvinutý aktivátor HUMINOL C–L, kterého dominantními složkami jsou humínové a fulvínové kyseliny ve formě jejich hořečnatých a vápenatých solí, dále minerální hnojiva (např. NPK, NF podle ČSN 4925), konformační a partikulární polymerní složky zabezpečující vznik gelové struktury s řízeným uvolňováním bioaktivních složek a možnost její přípravy běžnými aglomeračními technologiemi [20], [21].

Významným cílem těchto projektů bylo taktéž nalezení vhodnějšího využití jihomoravských lignitů z dolu „Mír“ v Mikulčicích, než je jejich přímé spalování.

Bylo zjištěno, že tento lignit je vhodnou surovinou pro stanovené cíle. V zásadě je směsí hemifázového xylitického a detritického uhlí. Xylitické složky připomínající svým vzhledem původní dřevitou strukturu hmoty jsou především nositelem spalitelnosti. V tmavších detritech zemitého vzhledu se koncentrují ve větší míře původní horniny přítomné při vzniku lignitové sloje (jílovité podíly) – popeloviny. Obě složky jsou navzájem promísené – celá sloj připomíná sendvičovou strukturu, ve které tloušťka jednotlivých vrstviček xylitických a detritických podílů kolísá od několika milimetrů do řádově centimetrů. (Obr. 3: Vznik ložisek lignitu).

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické chemické složení, které determinuje dané povrchové vlastnosti, charakteristický volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitý povrch, na kterém jsou situovány defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny). Nerovnoměrné rozložení napětí v strukturálním rozmanitém povrchu související s přítomností nízkomolekulárních látek a různě orientovaných molekul vody (jako základního „peptizačního činidla“) vyvolává časovou nestabilitu a je stálým zdrojem proměn [23], [24]. Pro hodnocení uhlí jako paliva se obvykle vystačí s jednoduchým rozbořením, tj. stanovením popela, výhřevnosti, vody, uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku a síry. Tento způsob hodnocení však nedostačuje pro studium chemické struktury uhelné hmoty. Na rozdíl od elementárního složení uhlí hovoříme při tom o strukturálním složení uhlí [25]. Přesné chemické složení uhlí není dosud známo z důvodu koloidního charakteru uhelné hmoty (podle místa výskytu), její komplikované struktury a nedostatku vhodných chemikálií pro izolaci jednotlivých složek komplikované směsi. V uhlí nacházíme různé látky, které můžeme na základě jejich povahy rozdělit na několik skupin:

- a) rostlinné zbytky,
- b) humínové kyseliny,
- c) humíny,
- d) bitumen (uhelný nebo montání vosk z lignitů, rašeliny a jiného uhlí).



Obr. 3: Vznik ložisek lignitu a hnědého uhlí [13].

Každá z těchto skupin zahrnuje látky přibližného chemického složení a je charakterizována určitými vlastnostmi.

Lignit z hlediska makromolekulární struktury je uhlíkatý materiál, který představuje složitý chemický systém složený ze základních složek původní prahmoty, tj. fytohmoty, mezi kterými mají hlavní postavení celulóza, hemicelulóza a lignin, jakož i jeho produkty vznikající jejich složitou geologicky přesně nejednoznačnou transformací. Aromatické rezidua modifikované polykarboxylovými skupinami postupně přecházejí do složitého systému humínových kyselin, jejichž obsah významným způsobem určuje nejen rozpustný podíl této hmoty, ale i sorpční schopnosti vázat kationty těžkých kovů, případně i některé toxické látky (fenolické látky, ropné komponenty, polychlorované bifenyl apod.) [26], [27].

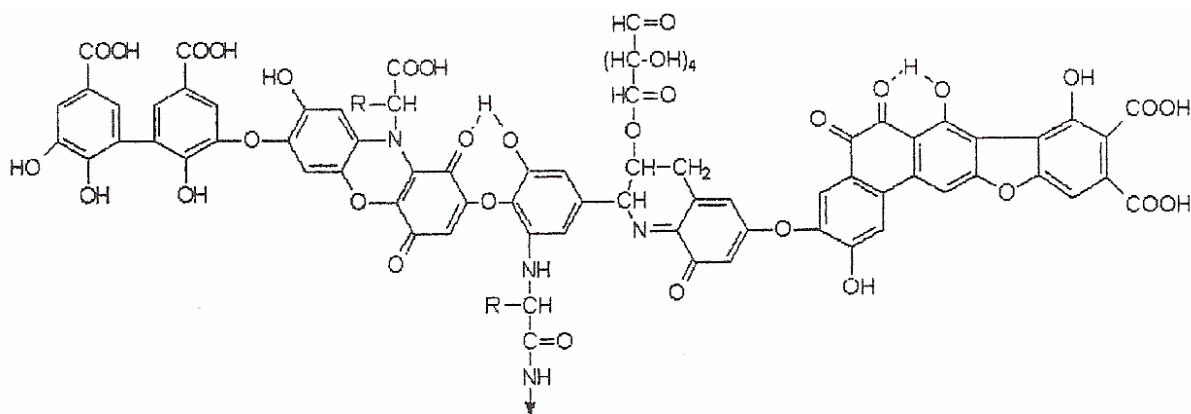
Humínové kyseliny přes svůj různý původ a molekulární strukturu se dají charakterizovat jako soustavy skládající se z různých aromatických sloučenin s alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a sírnými můstky, mající různé dlouhé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a zřejmě i chemicky aktivní skupiny. Mohou být popsány jako kyselé aromatické polymery obsahující převážně karboxylové, fenolické a hydroxylové skupiny ve své struktuře.

Tabulka č. 1. Konstituční skupiny humínových kyselin [28].

Konstituční skupina	počet	%
COOH	3–4	13
OH	4	5
CH ₂ OH	1	3
-O-	2	2
CH=CH	1	2
H substituovatelný	1	0,1
H dehydrovatelný	1–8	0,4

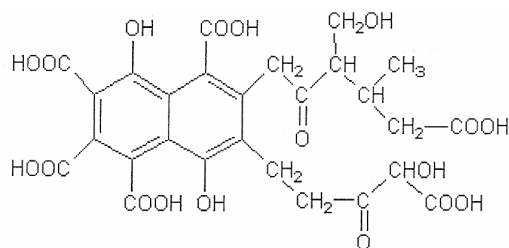
Je zřejmé, že humínové sloučeniny jsou složeny ze směsi heterogenních sloučenin, pro které neexistuje jednoznačný vzorec. V důsledku jejich složitosti se dá jen obtížně definovat struktura. Podle nejnovějších poznatků [28] lze humínové kyseliny považovat za koloidně chemické látky vzniklé kondenzací anebo polymerací jednodušších základních složek spojených přímo nebo můstkovou vazbou.

Otázka absolutní struktury humínových substancí je velmi diskutabilní, protože se jedná o heterogenní směs látek, jejich složení závisí na zdroji, metodách extrakce a dalších parametrech, proto i naměřené vlastnosti jsou komplexem vlastností určujících daný systém. Při existenci velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organismech vedou jejich degradační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu typů molekul. Proto není překvapující, že mají široký okruh vlastností. Předpokládaná struktura těchto látek je na Obr. 4 a 5.



Obr. 4: Strukturní model kyseliny humínové (Stevenson, F. J. 1982) [29].

Humínové kyseliny jsou komplexem aromatických makromolekul s aminokyselinami, aminocukry, peptidy, alifatickými složkami zapojenými do spojování aromatických skupin. Hypotetická struktura pro humínovou kyselinu obsahuje volné a vázané fenolové OH skupiny, chinoidní struktury, dusík a kyslík, jako můstkové jednotky a COOH skupiny různorodě rozmístěné na aromatických kruzích. V tabulce č. 1 jsou uvedeny možné konstituční skupiny huminových kyselin a jejich procentuální zastoupení. Hypotetický model struktury fulvínové kyseliny (model podle Buffleho) obsahuje aromatické i alifatické struktury substituované kyslíkem obsaženým ve funkčních skupinách. Stejně jako humíny nejsou ani humínové kyseliny jednotným produktem, nýbrž směsí látek různé reaktivity a vlastností.



Obr. 5: Strukturní model kyseliny fulvinové (podle Buffle, J.) [30].

Dále v návaznosti na tato studia bylo provedeno testování směsování modifikovaných/nemodifikovaných lignitů s jinými funkčními složkami s cílem připravit inteligentní systémy pro řízené dávkování minerálních živin do kořenové soustavy kulturních rostlin [31].

2.1 VYUŽITÍ LIGNITU JAKO SORPČNÍHO MATERIÁLU

Schopnost tuhých látek adsorbovat látky z plynné a kapalné fáze je předmětem intenzivního zkoumání od 19. století [32]. Průmyslové využití tohoto procesu sahá do 20. let minulého století. Adsorpčního procesu se v industriálním měřítku používá k:

- čištění plynů a kapalin od nežádoucích příměsí,
- separaci složek plynných a kapalných směsí,
- zakoncentrování radionuklidů rozptýlených ve velkých objemech hmoty do menšího objemu vhodného pro bezpečné uložení,
- přípravě disperzních soustav se specifickými vlastnostmi.

Adsorpce nastává při styku dvou fází. Je charakterizována zvýšením koncentrace na fázovém rozhraní vzhledem k její koncentraci uvnitř fáze. Zpravidla tento proces – adsorpce – může mít příčinu ve vzniku chemické nebo nevazebné interakce adsorbátu s adsorbentem. Při fyzikální adsorpci se uplatňují relativně slabé mezimolekulární síly, při chemisorpci vzniká chemická vazba mezi adsorbátem a adsorbentem. Je však mnoho kombinovaných případů, např. adsorpce je difúzní proces, při kterém dochází ke sdílení hmoty mezi tekutinou a pevnou látkou [33].

Chování reálných soustav můžeme popsat Langmuirovou adsorpční izotermou vyjadřující naadsorbované množství v závislosti na tlaku nebo rovnovážné koncentraci adsorbátu, platných pro konstantní teplotu.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot bp}{1 + bp} \quad (1)$$

kde $\Gamma_{\max}$ je maximální možné nasorbované množství a b je tzv. adsorpční koeficient charakterizující schopnost dané látky adsorbovat se na použitý adsorbent [33–41]. Lze ji použít i pro adsorpci látek z roztoků za stejných předpokladů jako u plynů a v našem případě nejlépe vyhovuje popisu adsorpce vybraných kationtů a aniontů na plazmochemicky nebo tepelně upravený povrch lignitu. V těchto případech se parciální tlak v příslušných vztazích nahradí koncentrací.

Vhodným potenciálním sorpčním materiálem z praktického hlediska průmyslového využití se zdají být různé formy uhlíkatých soustav. Jedním ze zdrojů těchto materiálů mohou být lignity a hnědá uhlí [42], [43].

Bylo zjištěno, že adsorpční vlastnosti modifikovaného lignitu mohou být s dobrou přesností popsány pomocí Langmuirovy adsorpční izotermy a kinetiky adsorpce pro amonné ionty, jakož i kationy těžkých kovů [26], [44] a dále některé vybrané aniony z vodní fáze (tabulka č. 2 a 3).

Kinetika adsorpce vede ke dvěma rozdílným krokům z hlediska rychlosti. Rychlý proces, kdy rovnováha se ustavuje během několika minut až hodin, a pomalý proces, k jehož dosažení rovnováhy dochází až během několika měsíců až roků. Pomalá adsorpce probíhá polymerní difúzí, která je složena z pomalé difúze skrz organickou hmotu [47]. Většina prací týkajících se kinetických experimentů adsorpce sleduje pouze rychlé procesy, které jsou termodynamicky kontrolovaným procesem, tzn. že teplotní závislost je zcela určena rovnovážnou entalpií adsorpce a může být popsána kinetickou rovnicí 1. řádu vyjádřenou pomocí adsorbovaných množství [46], [47].

Rovnovážná entalpie adsorpce je dána rozdílem aktivační entalpie adsorpce a aktivační entalpie desorpce sledovaného procesu, které získáme z teplotní závislosti adsorpce a desorpce sledovaného systému z následující rovnice:

$$\Delta H^0 = \Delta H_{\text{ads}}^{\neq} - \Delta H_{\text{des}}^{\neq} \quad (2)$$

$$k_{\text{exp}} = K \frac{k_b T}{h} \exp(\Delta S^{\neq} / R) \exp(-\Delta H^{\neq} / RT) \quad (3)$$

kde k_b je Boltzmanova konstanta ($1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), T je termodynamická teplota, h je Planckova konstanta ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$), $\Delta H^{\neq}$ je změna aktivační entalpie a $\Delta S^{\neq}$ je změna aktivační entropie, transmisní koeficient K se předpokládá, že je roven 1. Ve shodě s elementární termodynamikou platí:

$$\Delta G^{\neq} = \Delta H^{\neq} - T \Delta S^{\neq} \quad (4)$$

kde $\Delta G^{\neq}$ je aktivační volná entalpie [36–46].

Tabulka č. 2. Aktivační parametry pro adsorpci a desorpci amonných iontů na povrch granulovaného modifikovaného lignitu (ϕ 8 mm) (pH = 6,68) [27].

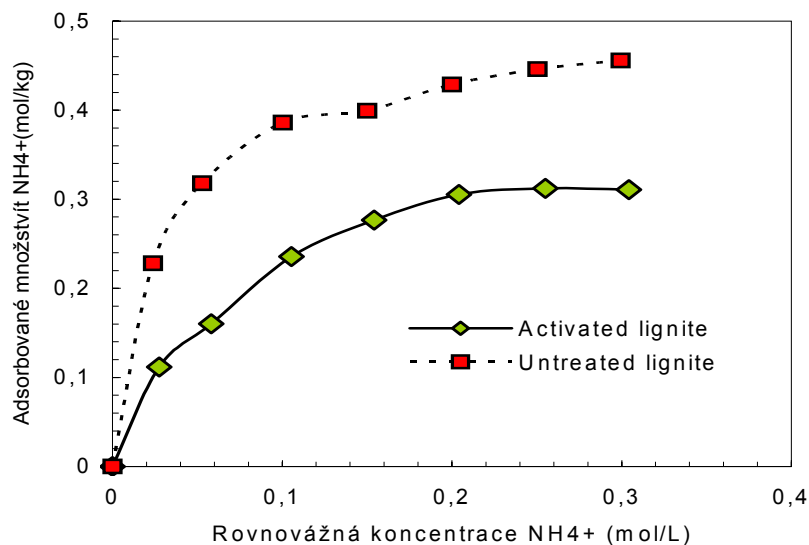
	$\Delta H^{\neq}$ [kJ.mol ⁻¹]	$\Delta S^{\neq}$ [kJ. mol ⁻¹ .K ⁻¹]	$\Delta G^{\neq}$ [kJ.mol ⁻¹] (298,15K)
adsorpce	8 ± 2	$-1,2 \pm 0,2$	350 ± 70
desorpce	13 ± 3	$-1,2 \pm 0,2$	371 ± 74

Tabulka č. 3. Maximální adsorbované množství $a_{\max}$ [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$] Al^{3+} , Cd^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} ve vzorcích sorbentů 1–5 [26].

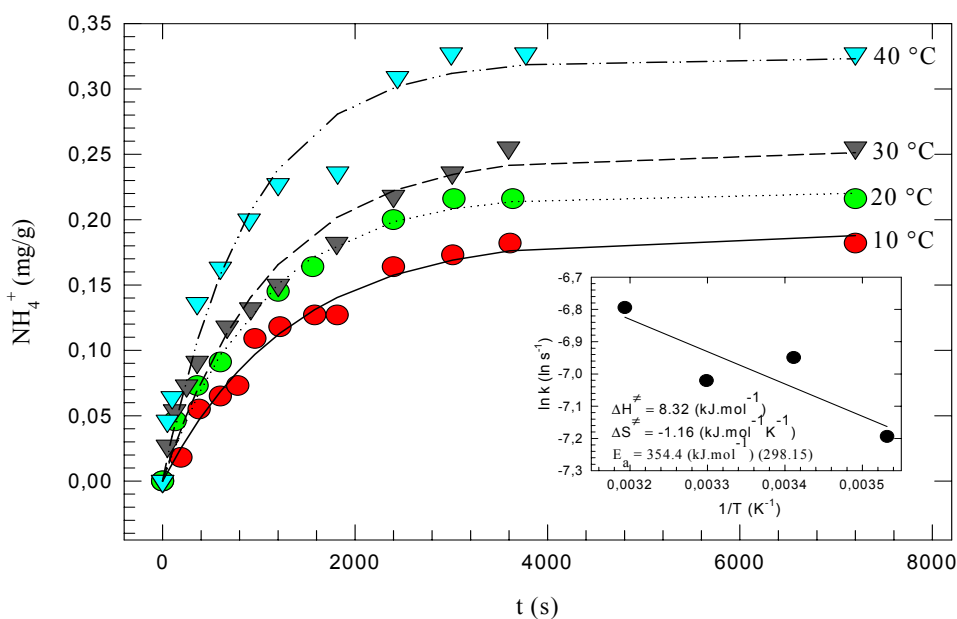
Vzorek	Sorbovaný kation [$\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$]						
	Al^{3+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	248	246	232	1463	617	199	336
2	248	251	225	1418	682	193	387
4	357	218	226	1450	479	164	144
3	345	244	233	1550	483	195	377
5	200	212	82	83	200	135	303
Antracit	-	250	-	1450	-	1240	823
uhlí Merck	-	37	-	142	-	235	75

Se zvyšující se teplotou prostředí dochází ke zvyšování jak adsorpce, tak i desorpce, přičemž při všech studovaných teplotách je desorbované množství amonných iontů řádově nižší. Výsledná entalpie tohoto procesu, která je dána rozdílem aktivační entalpie adsorpce a desorpce, je $\Delta H^0 = -5 \pm \text{kJ mol}^{-1}$, z čehož vyplývá, že jde o exotermický proces a vazba mezi adsorbentem a adsorbátem je elektrostatické povahy. Zároveň nízká hodnota entalpie naznačuje, že se zde uplatňují též interakce typu van der Waalových sil, které jsou typické pro fyzikální adsorpci. Vypočítaná záporná hodnota aktivační entropie (udávající informaci o konfiguraci aktivovaného komplexu) naznačuje, že v našem případě se jedná o částečně uspořádaný proces. Z hodnoty aktivační volné entalpie lze usuzovat, že jde z pohledu mechanického popisu o difúzi probíhající v pórovité struktuře adsorbentu [27].

Z údajů uvedených v tabulce č. 2 a 3 [26], [27] je zřejmé, že původní i plazmovaný lignit vzhledem na nízkou cenu a solidní sorpční kapacitu může představovat zajímavý sorbent v mnohých průmyslových aplikacích i ochraně životního prostředí. Aktivita tohoto subjektu je daná existencí aktivních center, ze kterých možno především uvést semichinoidní fragmenty konjugované s různě velkými kruhy aromatického charakteru [29], [43] vznikajícími z huminových a fulvínových kyselin kondenzací.



Obr. 6: Adsorpční izoterma pro amonné ionty na povrchu upraveného a neupraveného lignitu (velikost částic 0,5–5 mm).



Obr. 7: Teplotní závislost adsorpce amonných iontů na povrch granulovaného modifikovaného lignitu (ϕ 8 mm) (plná klenka znamenají 10 °C, prázdná kolečka 20 °C, plné trojúhelníky 30 °C a prázdné trojúhelníky 40 °C) a závislost $\ln k_{\text{ads}}$ na $1/T$ pro výpočet aktivačních parametrů (počáteční koncentrace amonných iontů byla 0,15 g/L).

Z fyzikálně-chemického hlediska je lignit disperzní systém tvořený průnikem několika strukturních prvků. Vzájemná adheze jednotlivých složek má původ jednak ve struktuře výchozí fytoplazmy (průnik tkáňových pletiv rostlinných buněk) a jednak v kompresi hmot při geologickém tvarování prouhelňujících se vrstev. V naší práci v tomto směru byla věnována zvláštní pozornost dvěma aspektům [48–53], [26]:

- přímé aplikaci lignitu po vytěžení a následném drcení na velikosti odpovídající specifickým požadavkům,
- aktivaci povrchu a vnitřního objemu lignitických částic účinkem induktivně buzeného vysokofrekvenčního plazmatu ve fluidním vznosu a separaci jednotlivých frakcí podle velikosti [26].

Ze strategicko-ekonomického hlediska České republiky lignit jakožto nejmladší uhlí [54], [55] se proto jeví vysoce zajímavou surovinou pro vybrané průmyslové aplikace, zejména z hlediska jeho další transformace na nízkomolekulární organické látky, dále pak jako tuhý adsorbent pro přímé využití v různých oblastech průmyslu a ochrany životního prostředí. Vypracovaná technologie zpracování lignitu na inteligentní disperzní soustavy s řízeným uvolňováním živin do kořenového systému rostlinných společenství a potvrzené možnosti jeho využití jako sorpčního materiálu toto jednoznačně naznačují.

3 REOLOGIE DISPERZNÍCH SOUSTAV NA BÁZI VODOSROZPUSTNÝCH DERIVÁTŮ CELULÓZY

Obsah této části, studium aplikace vodorozpuštěných derivátů celulózy souvisí jak s přípravou inteligentních soustav pro dávkování živin do kořenového systému kulturních plodin, tak s problematikou dispergace minerálních partikulárních látek v povrchových ochranných vrstvách připravovaných odléváním nebo natíráním s možným ředěním vodou jako základním rozpouštědlem. Dále pak pro zpracování těchto disperzí do spumoidní formy při aplikaci jako mulčovací ochranné vrstvy. Proto problematice reologie těchto disperzních soustav byla věnována zvýšená pozornost.

Látky sloužící k ochraně zemědělských kulturních produktů prvovýroby jsou obvykle nazývány pesticidy. Toto vymezení není zcela vyčerpávající, neboť stejné ochranné látky se používají i v lesnictví, stavebnictví a jiných odvětvích průmyslu, i pro další aplikace [56].

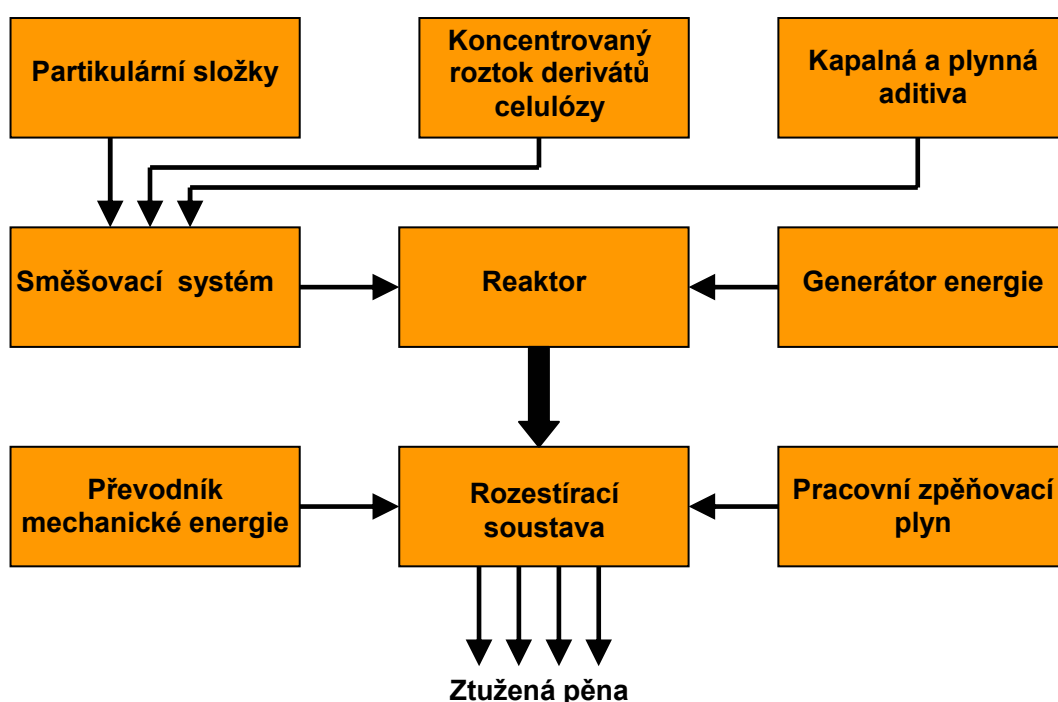
Pesticidy jsou aplikovány několika základními účelnými způsoby, které závisejí na fyzikálních a chemických vlastnostech používaného prostředku, potřebné plošné koncentraci při jejich efektivním rozptylu, vlastnostech ošetřovaného subjektu. Vzhledem na potřebu rovnoměrné plošné zátěže (někdy 1 kg/ha) je nutné vysoké zředění i časové setrvání s prodlevou zabezpečující optimální účinek. Každý pesticid má být účinný při nízké koncentraci a má chránit pouze po určitou danou dobu a nesmí se stát součástí produktu zemědělské prvovýroby, stejně jako ani rezidua při jeho rozkladu světlem, teplem a hydrolytickým působením vzdušné vlhkosti. Ochranná lhůta nesmí překročit dobu od aplikace po sklizeň. Citlivost různých rostlin na účinek ochranných látek může být různá. Ideální se jeví kompozice vyhovující celému spektru čeledí rostlin.

Ve všech aplikacích pesticidů je žádoucí zabezpečení určitého časového profilu aktivní látky na povrchu rostliny proti rychlému odpaření, resp. sublimaci, fotochemickému rozkladu a omytí dešťovou vodou.

Toho lze dosáhnout vytvořením organizované gelové disperze aktivní látky ve vrstvě vodorozpustného derivátu celulózy doplněného o komponenty zabezpečující po odpaření vody vznik:

- fyzikální nebo chemické síťované struktury mezi řetězci makromolekuly,
- optické vrstvy s nesníženou propustností k dennímu světlu,
- porézní struktury umožňující dýchání přes listy,
- systému s nižší koncentrací volné vody k hydrolytickému působení na pesticid, vrstvy se sníženou rozpustností ve vodě.

Tvorba heterofázového spumoidního systému na základě přechodných soustav vodorozpustných derivátů celulózy obsahujících partikulární složky, solidifikační činidla a dalších komponent je složitým chemické-inženýrským problémem (následující schéma).



Cílem bylo studium reologie disperzních soustav na bázi vodných roztoků hydroxyetylcelulózy, karboxymethylcelulózy a oxycelulózy. Jako modelový partikulární systém byl využit ZnO o různé disperzitě, jehož vlastnosti byly již v minulosti testovány v různém prostředí modelových směsí polymerů.

Reologické vlastnosti derivátů celulózy byly studovány v rozmezí smykových rychlostí 0,6 až 100 s⁻¹ a koncentrací 0,2 až 3 % hm. Z těchto měření byly určeny základní tokové parametry příslušných vodných disperzí umožňujících určení strukturálních parametrů jak ve zředěných, tak i v koncentrovaných roztocích rozpustných derivátů celulózy. Změna struktury makromolekulárních klubek v důsledku zvyšující se koncentrace polymeru, zejména do oblasti nad kritickou koncentrací prostupu klubek, se projevuje také změnou reologických vlastností, kde důležitým parametrem je převrácená hodnota kritické smykové rychlosti, rovná relaxačnímu času rozpletení vzájemně propletených řetězců (někdy označována jako Weissenbergův parametr). Pro popis tokových křivek byly využity vybrané typy fenomenologických reologických modelů, metodou nelineární regrese byly určeny jejich parametry (např. pro Crossův model apod.) [59].

Existuje řada čtyřparametrových empirických funkcí, které toto limitní chování manifestují, např. Carreauův model

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^2\right]^{m/2}} \quad (5)$$

– Crossův model

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{\left[1 + (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_c)^2\right]^m} \quad (6)$$

kde η_0 a η_{∞} jsou limitní parametry toku pro smykovou rychlost jdoucí k nule a k nekonečnu a $\dot{\gamma}_c$ – kritická smyková rychlost, m – dimensionální parametr.

Oba modely umožňují získání hodnoty viskozity pro nulovou smykovou rychlost, která nemůže být určena z viskozitních měření [58–60].

Jiné běžné tříparametrové modely, např. model Siskoův

$$\eta = \eta_{\infty} + K \dot{\gamma}^{-(1-n)} \quad (7)$$

– model Elvísův

$$\frac{1}{\eta} = \frac{1}{\eta_0} + \frac{\sigma^{1/n-1}}{K^{1/n}} \quad (8)$$

kteřé však vykazují jen jednu (horní nebo dolní) limitní viskozitu [59]. Empirické funkce pro fitování viskometrických dat, obvykle (byť nevhodně) označované jako reologické modely, mají ve viskometrii značný praktický význam:

- umožňují statisticky zpracovat (vyhladit) primární data,
- udávají informace o průběhu viskozitní funkce v kondenzovaném stavu prostřednictvím malého počtu parametrů,
- přinášejí možnost korelovat průběh viskozitní funkce v závislosti na teplotě a složení kapalin,
- při vhodné volbě může jejich použití zvýšit spolehlivost extrapolace dat mimo proměřený rozsah,
- umožňují provádět funkcionální operace s viskozitní funkcí (derivace, integrace atd.), nezbytné při zpracování dat z reálných viskometrických konfigurací.

Tyto modely se používají zejména u systémů, jenž představují pseudoplastické chování, což je i v případě vodných roztoků derivátů celulózy velmi užitečné.

Vliv elektrostatického síťování, které vede až ke gelování příslušného polymerního roztoku účinkem dvoumocného zinku, bylo studováno na základě tokových křivek. Tato část navazuje na studium problematiky vytváření optimálního složení systémů (obsahujících např. pesticidy) sloužící k ochraně půdních soustav [61].

Znalost vztahů mezi strukturou hmoty a jejich reologickými vlastnostmi vede nejen k hlubšímu poznání přetvářejících procesů, ale i k jejich optimalizaci a řízení. Experimentální výsledky ukazují, že vodné roztoky a suspenze oxycelulózy vykazují pseudoplastické chování, což naznačuje jednak přítomnost fyzikálního propletení polymerních řetězců, tak

i změkčovací efekt nízkomolekulární oxycelulózy [57]. Jak vyplývá z tokových křivek, dynamická viskozita se snižuje se zvyšující se smykovou rychlostí. Reologické chování suspenzí oxycelulózy a ZnO významně závisí na koncentraci a specifickém povrchu ZnO. Viskozita suspenzí se zvyšuje se zvyšujícím se specifickým povrchem ZnO, ale index toku se snižuje se zvyšujícím se specifickým povrchem ZnO, což souvisí s velikostí částic, tudíž větší smrštění částic v objemu zvyšuje nenewtonské chování [61].

3.1 TOKOVÉ VLASTNOSTI HYDROXYETYLCELULÓZY (HEC) A OXYCELULÓZY (OC)

Pro studium byly použity tři komerční vzorky firmy Herkules obchodního značení Natrosol, jak je uvedeno v tabulce č. 4.

Změny koncentrace derivátů celulózy významně ovlivňují reologické charakteristiky jako index toku a koeficient konzistence. Index toku klesá se zvyšující se koncentrací polymerních vodných roztoků oxycelulózy a je mírou pseudoplasticity měřeného systému. Porovnáním tokových křivek vodných roztoků HEC, OC vyplývá, že roztoky HEC s nízkou molekulovou hmotností (Natrosol 250 L) se v daném režimu chovají newtonsky. V případě derivátu Natrosol 250 MR je chování v oblasti nízkých koncentrací také newtonské, avšak s rostoucí koncentrací přechází k chování pseudoplastickému. Se zvyšující se koncentrací (nad 0,5 hm. %) přechází systém ze zředěného do jen částečně zředěného režimu, takže v hrubém přiblížení lze koncentraci 0,8–1,0 hm. % považovat za kritickou koncentraci z hlediska vzájemného zapletení klubek. Vzorky s vysokou molární hmotností – Natrosol 250 HHBR (viz Tabulka č. 4) – se chovají v oblasti všech uvedených koncentrací jako pseudoplastické systémy a kritická koncentrace přechodu klubek do vyššího stavu vzájemného zapletení leží v rozmezí 0,25–0,5 hm. % [61].

Tabulka č. 4. Charakteristické hodnoty hydroxyethylcelulózy a oxycelulózy firmy Herkules.

Vzorek	k_H	$[\eta]$ [cm ³ g ⁻¹]	M_η [Da]
Hydroxyethylcelulóza			
Natrosol 250 L	3,051	1,489	59 000
Natrosol 250 MR	1,701	6,129	300 000
Natrosol HHBR	0,734	14,102	806 000
Oxycelulóza			
Na ⁺ sůl	-0,566	0,285	-
Co ²⁺ sůl	3,578	0,144	-

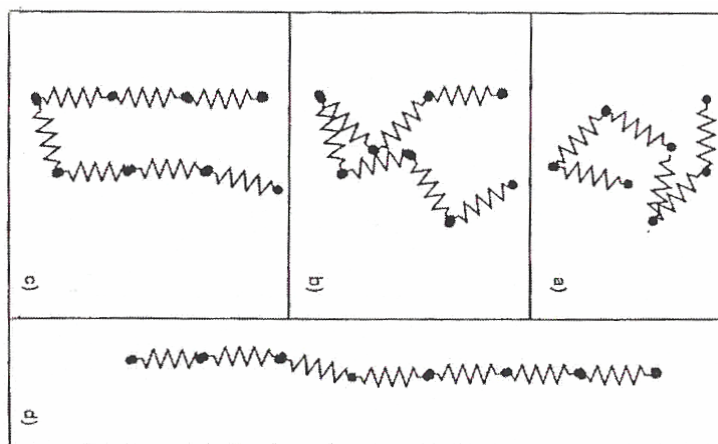
Změnu viskozity a současně dobré rozestírání na tuhém povrchu [62] možno dosáhnout v případě vodných roztoků HEC nepatrným přídatkem binárního uni–univalentního elektrolytu a nebo současně i přídatkem anionaktivního resp. kationaktivního tenzidu. V tomto smyslu byly testovány NaF, NaCl, KCl, KI, KBr, laurylsíran sodný a cetylpyridinium bromid [61]. Při volbě a optimalizaci koncentrovaných systémů pro definovaný cíl, jak již bylo uvedeno, se zohlednila skutečnost, že Natrosol 250 HHBR se chová v oblasti reálných koncentrací (0,25–2,5 hm. %) jako pseudoplastický systém, přičemž kritická koncentrace překryvu klubek do vyššího stavu vzájemného propletení leží již v oblasti 0,25–0,5 hm. %. Bylo zjištěno, že pro definovaný praktický cíl postačuje obsah NaF pod hodnotu 0,03 hm. % a obou

tenzidů pod 0,003 hm. % vzhledem k obsahu polymerní složky. Jako příklad jsou v následující tabulce č. 5 uvedeny výsledky měření pro systém Natrosol 250 HHBR, NaF, laurylsíran sodný a cetylpyridinium bromid.

Ze získaných výsledků je zřejmé, že vlivem přidavku binárního elektrolytu a tenzidů dochází k rozdělení orientací sekvencí polymerních řetězců HEC [62].

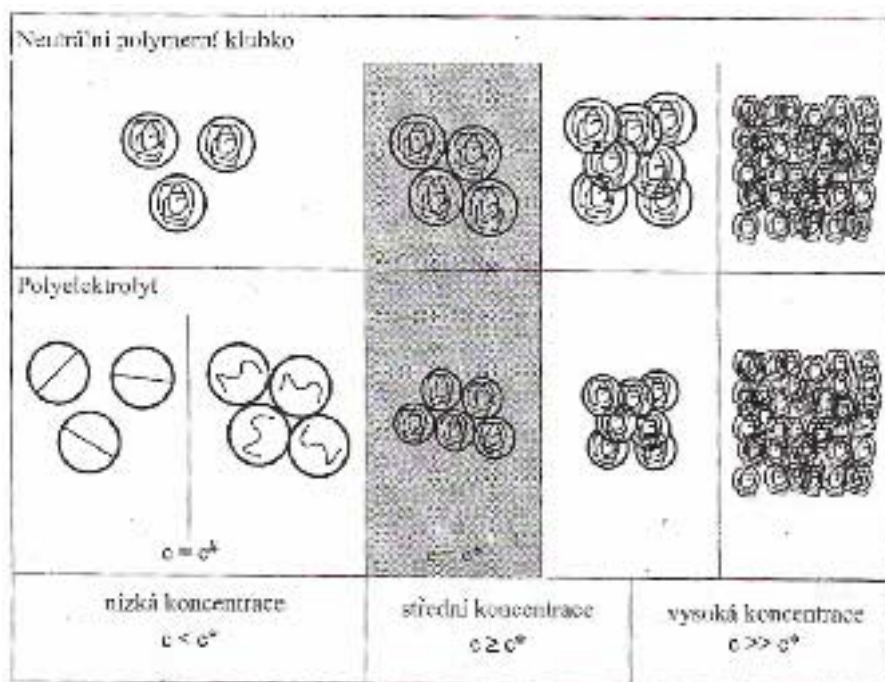
Tabulka č. 5. Hodnoty dynamické viskozity η , smykového napětí τ a smykové rychlosti γ pro 1,43 hm. % roztok Natrosolu HHBR v H₂O s přidavkem NaF, laurylsíranu sodného a cetylpyridinium bromidu (jejich obsah v hm. % se vztahuje k obsahu polymeru – 100 %).

0,04 % NaF			0,04 % NaF + 0,004 % laurylsíran sodný		0,04 % NaF + 0,004 % cetylpyridinium bromidu	
γ [s ⁻¹]	τ [Pa]	η [Pa.s]	τ [Pa]	η [Pa.s]	τ [Pa]	η [Pa.s]
0,5	40,3	80,5	26,5	53,1	26,7	53,5
1,0	71,5	71,5	50,5	50,5	47,6	47,6
2,0	119	60,0	86,0	43,0	80,5	40,2
3,0	156	52,0	114	38,0	105	35,2
4,0	188	47,1	136	34,1	126	31,6
5,0	218	44,0	156	31,1	146	29,3
10,0	318	32,0	228	22,8	223	22,3
12,0	349	29,0	250	20,9	310	25,8
20,0	453	22,6	451	22,5	-	-



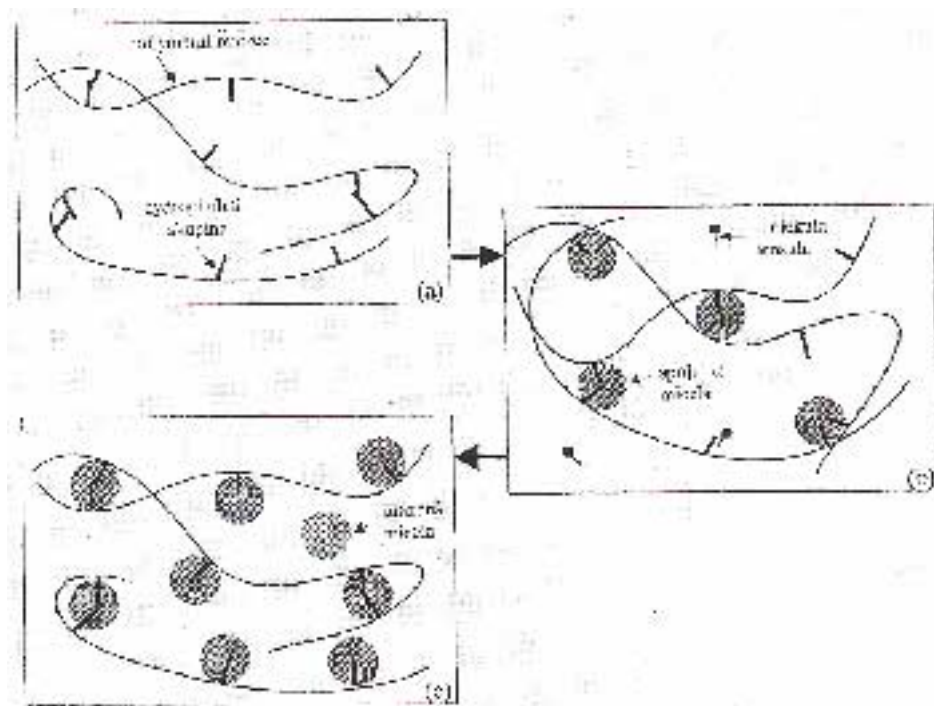
Obr. 8: Sekvenční model orientačně – deformačního procesu řetězové makromolekuly zobrazený jako model složený z perel a pružin [63] (a – náhodně sbalené klubko, b – malá napěťová „orientační deformace“, c – plná „saturační“ deformace, d – protažený řetězec) [63].

Z výsledků měření i literárních poznatků o tokových vlastnostech roztoků vodorozpuštěných derivátů celulózy vyplývá, že tyto vykazují reologické chování komplexních kapalin. Při vyšších koncentracích polymeru se stávají extrémně viskózními. Pro každý z těchto polymerů existuje určitá limitní hodnota molekulové hmotnosti, M_{η} , od které se pozoruje extrémní nárůst hodnoty viskozity, což se projevuje obvykle zlomem v závislosti $\log \eta = f(\log M)$. Tento jev je způsobený vzájemným zaplétáním řetězců makromolekul jednotlivých segmentů polymerních řetězců (Obr. 9). Přídavek binárního elektrolytu do roztoku celulóзовých derivátů způsobuje na jedné straně efekt snížení koncentrace pohyblivé vody do solvatační obálky iontů, avšak na straně druhé zvyšuje vnitřní heterogenitu systému a tím i tvorbu volného objemu pro průnik rozpouštědla polymerním klubkem. Přídavek tenzidů jako typické bipolární látky vede ke vzniku micelárních útvarů a tím i dočasných sítí s omezenou pohyblivostí (Obr. 10).



Obr. 9: Schematické znázornění polymerních klubek neutrálních molekul HEC a polyelektrolytických molekul CMC (karboxymethylcelulózy) v závislosti na jejich koncentraci v roztoku (c^* – kritická koncentrace propletení klubek) [63].

Pro náš stanovený cíl – přípravu mulčovací disperze – bylo potřebné optimalizovat obsah partikulárních složek ve směsi. Proto bylo provedeno stanovení tokových křivek modelových soustav na bázi HEC a vybraného souboru partikulí silikoru, $2 \text{ CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $2 \text{ MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{Ce}^{4+})$ o střední velikosti $12 \mu\text{m}$ a koncentračním rozmezí 0,33 hm. % až 0,67 hm. % (vztaženo k polymeru). Z těchto měření vyplynulo, že s rostoucím obsahem prvků alkalických zemin (Ca, Mg) ve studovaných minerálních přísadách se snižuje nelinearita ve viskozitně tokovém chování. Toto je možné vysvětlit jednak asociačními rovnováhami na povrchu dispergovaných částic, jednak zvýšením jejich schopnosti vázat molekuly solvatačního činidla, tj. v našem případě vody [64].



Obr. 10: Schematické znázornění asociace iontového tenzidu na neutrálním polymeru s hydrofobními bočními řetězci; a – polymerní roztok bez tenzidu, b – intermolekulární asociace přes spojení micel, c – obsazení substituentní miscelou [57].

Na základě uvedených experimentů byl navržen a testován mulčovací systém na bázi hydroxyethylcelulózy. Jeho aplikace v laboratorním rozsahu (Mitcherlichovy nádoby) nepřinesla zatím uspokojivý výsledek zejména z ekonomického hlediska. Proto v následujícím období se přistoupí k optimalizaci složení s tím, aby ekonomická zátěž na 1 ha plochy byla z hlediska cenové úrovně přijatelná. Požadavky industriální praxe vyžadují často pružnou reakci akademické výzkumné základny. V posledních pěti letech se problematika materiálového výzkumu na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství UTB ve Zlíně zaměřila i do sféry přípravy a hodnocení vlastností zvukově-izolačních soustav.

4 SPUMOIDNÍ SOUSTAVY PRO ABSORPCI ZVUKU A TLUMENÍ VIBRACÍ

Cílem tohoto studia bylo vypracování postupu přípravy materiálu zvukově pohltivého a vibračně tlumícího, ve kterém dochází k utlumení zvukového vlnění přeměnou na mechanickou energii a teplo. Jedná se o materiály s velkou porozitou, jako např. polyuretanové pěny, různé typy laminátů a kompozitních vlasových smyčkových materiálů, skeletových deskových systémů, planárně panelových systémů s proměnnou tloušťkou vzduchové mezery, volně sypané čističové systémy, sendvičové pěnové kompozitní systémy, sendvičové systémy s tvarovanými kanálky, síťovaných polymerních systémů a protihlukových bloků [66] (viz Schéma 1). V porézních látkách dochází k nevratné přeměně zvukové energie v tepelnou energii třením, relaxací akustického tlaku a nepružnou deformací. Pro prostory, kde zvuk pohlcující materiály, které musí odolávat vysokým teplotám, se používají vláknité materiály, které jsou tvořeny ze skleněných mikrovláken, minerální plsti apod.

Pro konstrukci široké škály zvukově a vibračně izolačních systémů je výhodné využít odpadních polymerních materiálů, zejména drcené pryže a plastů, kde pryž získaná z ojetých pneumatik má hodnoty koeficientu zvukové pohltivosti v rozmezí 0,7–0,95 s maximy při frekvencích 1 100, 2 000 a 3 000 Hz (v závislosti na tloušťce vrstvy 25–90 mm) [67], [68]. Důležitým faktorem ovlivňujícím zvukově izolační vlastnosti je výběr vhodného pojiva. Jako výhodný se jeví polybutadien/polyuretanové pojivo odvozené od kapalného kaučuku Karosol LBH. Při vlastní výrobě akustického izolátoru je nutné dbát na povrchovou předúpravu drtě vzhledem ke zvýšení vzájemné adheze pojivo-částice a tím i zvýšení mechanické pevnosti tlumících těles.

Dalšími výhodnými materiály jsou polyuretany [66], které představují skupinu polymerů vzniklých reakcí vícefunkčních isokyanátů s polyalkoholy a jsou charakteristické obsahem skupiny $[-NH-CO-O-]$. Konstituci a vlastností leží mezi polymočovinami a polykarbonáty. Produkty z polyuretanu mají velkou rozmanitost, jenž je dána nejen vlastností urethanové vazby, ale také přítomností dalších skupin v řetězci, které umožňují uplatnění mezimolekulárních sil, síťování, krystalizaci, orientaci, ohebnost či ztužení řetězců. Proto různé typy PUR vykazují širokou škálu chemické rezistence a odolnosti případně náchylnosti vůči degradačním procesům.

Materiály na bázi polyurethanů (PUR) jsou v současnosti využívány v mnoha oblastech jednak jako materiály pro snižování hluku a vibrací (polyuretanové drtě), jednak jako filtrační systémy pro aerosoly, kapaliny i samotné plyny. V práci [66] jsou též popsány filtrační systémy pro cigaretový dým (aerosoly), kapaliny (na vodní bázi) na bázi PUR esterového typu připraveného z MDI (diisokyanátu) plněného např. aktivním uhlím nebo silikagelem (do pěnové PUR matrice až do 25 hm. %) z důvodu sorpce toxických sloučenin.

V naší práci jsme se soustředili na možné využití především odpadních PUR pěn vyráběných v Gumotex, a. s. Břeclav. Konkrétní řešení zahrnuje [65], [66]:

1. Aglomeraci PUR pěnové drtě do tvarovaných profilů s velkým vnitřním objemem a co nejširší distribucí volného objemu tak, aby rezonanční podmínce bylo vyhověno v co nejširším oboru frekvencí akustického vlnění.
2. Vzájemné propojení jednotlivých částí musí vyhovovat požadavkům s ohledem nejen na potřebné pevnostní charakteristiky profilů, ale také na pružné propojení vnitřních objemových jednotek.
3. Vzhledem k velkému mezifázovému povrchu solidus/gaseus dosažení optimální termodynamické stability vyžaduje v procesu tvárnění co největší snížení celkové koncentrace generovaných nestabilit chemických (volné radikály, peroxidy, nestabilní sloučeniny), fyzikálních (nerovnoměrné disipace povrchových a mezifázových napětí) i tvarově mechanických způsobujících možnost vzniku lokálních pevnostních přetížení (tenzor napětí) a tím dávajících vznik postupné distorzi celé konstrukční soustavy.
4. Zabezpečení soustavy proti degradaci účinkem mikrobiologických subjektů (bakterie, houby, plísně atd.) a účinkem světelného záření vytvořením vhodné reflektivní povrchové vrstvičky.
5. Souběžné zabezpečení chráněného prostoru před účinkem prchavých toxických plynů tím, že zvukově izolační aglomerované PUR prvky se současně vyznačují zvýšeným filtračně-sorpčním účinkem.
6. Bylo zjištěno, že připravené matrice mohou též sloužit jako izolační filtry vzduchu přiváděného do spalovacích motorů. Tento účinek se znásobí, jestliže PUR částice vytvářejí pravidelnou dodekanhydronovou konfiguraci.

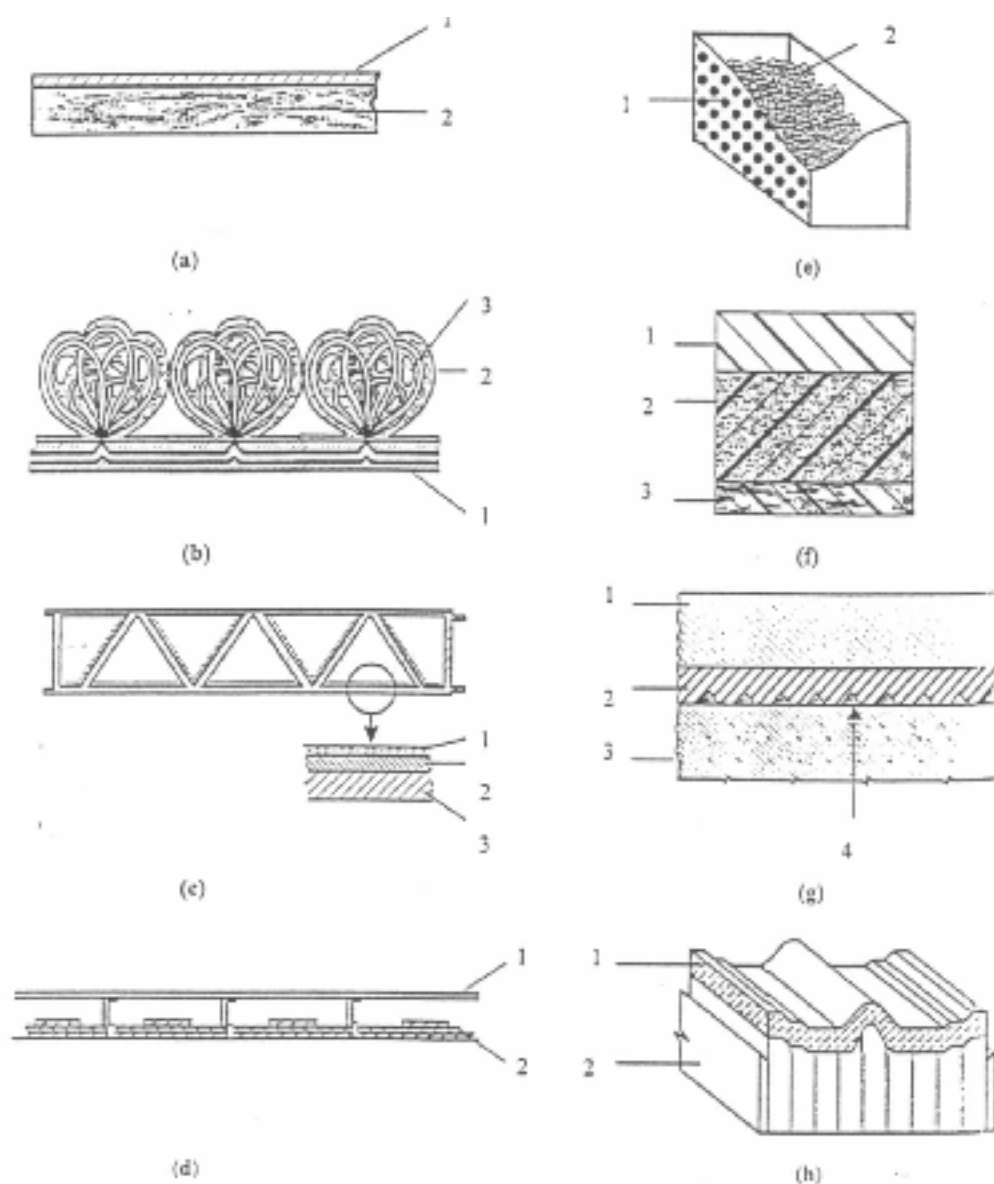


Schéma 1: Nejběžnější typy konstrukce zvukově a vibračně pohltivých systémů: (a) různé typy laminátů: 1 – perforovaný polymerní film, 2 – vata ze skleněných vláken; (b) kompozitních vlásových smyčkových materiálů: 1 – podkladový materiál (např. PVC), 2 – polymerní vlákno pokryté elastomerem, 3 – prázdný prostor; (c) skeletových deskových systémů: 1 – povrchový polymerní film, 2 – pryžová vrstva tlumící vibrace, 3 – kovová nosná konstrukce; (d) planárně panelových systémů s proměnnou tloušťkou vzduchové mezery: 1 – betonový panel, 2 – sádkokarton; (e) volně sypaných částicových systémů: 1 – polymerní fólie, 2 – drcená recyklovaná pryž; (f) sendvičově pěnových kompozitních systémů: 1 – podkladový materiál, 2 – pěnový polymerní systém plněný např. síranem barnatým, 3 – povrchový tkaný materiál na bázi syntetických vláken; (g) sendvičových kompozitů s tvarovanými kanálky (drážek): 1 – povrchová podlahová vrstva (např. parkety), 2 – tlumící materiál na bázi recyklované pryže, 3 – betonová podkladová vrstva, 4 – tvarované kanálky; (h) síťovaných polymerních systémů: 1 – lisovaná tlumící vrstva, 2 – podkladový materiál /65/.

5 ZÁVĚR

Polymerní látky představují významný zdroj pro přípravu a modifikaci materiálových soustav široké použitelnosti v agrochemických kompozicích ve stavebních prvcích a konstrukčních soustav ve strojírenství, polygrafii a textilním průmyslu. Jejich výhodou je široká variabilita vlastností vzhledem k možnosti ovlivnění jejich struktury směšováním, tepelnou historií a metodou přípravy. Makromolekulární látky jsou velmi často využívány v různých oblastech materiálových věd a inženýrství, protože jejich příprava je ekonomicky výhodnější a mohou v mnoha případech nahrazovat klasické materiály. Z těchto důvodů je permanentně zkoumána jejich využitelnost a zaměnitelnost s nízkými nákladovými a vysoce kvalitními (v mnoha případech) polymerními materiály. Objem využívaných zejména přírodních polymerních látek rok od roku exponenciálně roste. V této skupině mají největší význam periodicky trvale obnovitelné zdroje, jakými jsou především lignocelulózoové materiály, proto se jeví výzkum orientovaný tímto směrem jako racionální. Syntézy přírodních polymerů s minimálním využitím energie, ať už jde o rostliny nebo živé organismy, pro nás budou inspirací a v budoucnu předmětem výzkumu. Lze předpokládat tři důležité aplikační oblasti druhových zdrojů fyto-masy: materiálové inženýrství – výživa – energie. V předložené habilitační práci jsou uvedeny všechna tato tři zaměření v konkrétní podobě řešení, iniciovaná zájmy našeho průmyslu a zemědělství.

Cílený výzkum v tomto směru byl iniciován konkrétní potřebou snížení tetanového indexu našich půd a doplněním jejich složení o organické uhlíkaté složky. Výsledkem bylo vyvinutí aktivátoru HUMINOL C–L, jehož dominantními složkami jsou humínové a fulvínové kyseliny ve formě jejich hořečnatých a vápenatých solí, dále minerální hnojiva, konformační a partikulární polymerní složky zabezpečující vznik gelové struktury s řízeným uvolňováním bioaktivních složek a možnost její přípravy běžnými aglomeračními technologiemi.

Významným cílem naší práce bylo také nalezení vhodnějšího využití jihomoravských lignitů z dolu „Mír“ v Mikulčicích, než je jejich přímé spalování. Bylo zjištěno, že tento lignit je též vhodnou surovinou pro adsorpci některých kovů a amonných iontů (z vodného prostředí) znečišťujících naše životní prostředí. Získané poznatky jsou ve stadiu zkoumání a přípravy jejich praktické aplikace z hlediska platných legislativních předpisů. Dále byly testovány možné aplikace spumoidního polymerního systému PUR s velkým objemem pórů pro automobilový, letecký, popřípadě i jiný průmysl jako hlukově vibrační izolace nebo jako kompozitní filtry výfukových plynů. Tato studie představovala měření tepelných stabilit, degradačních stabilit a mechanického testování při různých teplotách a vlhkosti.

6 POUŽITÁ LITERATURA

1. United Nations Development programme (UNDP), *Human development report*, 1999, Oxford U Press, New York 1999
2. Patenak, A.: *Global Energy Futures and human Development: A Framework for Analysis*, Lawrence Livermore National Laboratory report. No. UCRL – ID – 140773, October 2000
3. Holdren, J. P., Baldwin, S. F.: *Annual review of Energy and the Environment*, 26, 391, 2001
4. Benka, S. G.: *The Energy Challenge*, Physics Today 2002, 4, 38–39
5. Cenek, M. a kol.: *Obnovitelné zdroje energie*, FCC Public, Praha, 2001
6. Blažej, A., Košík, M.: *Fytomasa jako chemická surovina*, VEDA, Bratislava, 1985
7. Fiedler J.: *Čs. Časopis fyz.*, 2002, 52, 104–107
8. Doran, J. W., Parkin, T. B.: *Defining Soil Quality for Sustainable Environment*. In: Doran J. W., Coleman, D. C., Bezdicek, D. F., Stewart, B. A. (Eds.): Soil Sci. Soc. Am. Spec. Pub., 35, Madison, Wi, 1994
9. Šarapatka, B. a kol.: *Kvalita a degradace půdy*. Univerzita Palackého v Olomouci 2002, ISBN 80-244-0584-9
10. Roberts, J. A.: *Just What is EIR?*, Global Environmental Managment Servicies, Sacramento, 1991, 209
11. Waradzin, W.: *Zpráva o racionalitě využití minerálních hnojiv*, přednáška pro vědeckou radu CHTF STU V Bratislavě, 1985
12. Lal, R.: *Science* 11, 304, No. 5677, 2004, 1623–1627
13. www.cbo.cz/filip.sellner/sem/index.html: *Fosilní paliva*, 2001
14. <http://www.biom.cz/index.shtml?x=1939110>, Vrba, V., Huleš, L.: *Humus – půda – rostlina (3)*. Humus a rostlina. Rozpuštěné humusové látky v ekosystému, 2006
15. De Gennes P. G.: *J. Chem. Phys.*, 55, 572, 1971
16. Falbe, J.: *Chemierohstoffe aus Kohle*, ruský překlad, Izd. Chimija, 18–20, Moskva 1980
17. Hopfenberg, H. B., Holley, R. H., Stannek, V.: *Polymer Engn. Sci.* 9, 242, 1969
18. Lapčík, L., Chrátová, V., Polavka, J., Panák, J.: *Colloid Polym. Sci.* 257, 1128, 1979
19. Blažková, A., Hrivíková, J., Lapčík, L., Hlavatý, M., Ondrejčíka, M.: „*Izučení kinetiky polymerizací monomerů v masce dřeviny. 1. Polymerizace 1,3 – difenylbutena(1) v topolové dřeviny*“. *Chimija dřevců*, 102–107, 1983
20. Lapčík, L., Mašek, I., Havlica, J., Beran, Z., Matoušek, J., Veselý, M., Šimek, Z., Lapčík L., Jr., Mikulášková, B., Kocmanová, R., Hrabovská, J., Voznica, P., Pekař, M.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů. Část V: Zpracování jihomoravských lignitů ve vysokofrekvenčním výboji*. VUT v Brně, Brno 1994, str. 1–25
21. Lapčík, L., Kepák, F., Kontová, S., Kaňka, J.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů. Část VI: Sorpce radiocesiumu a radiostronciumu na huminových kyselinách, resp. Upraveném a neupraveném lignitu*. VUT v Brně, Brno 1994, str. 1–26
22. Tölgyessy, J. a kol.: *Chemia, biologia a toxikologia vody a ovzdušia*, kap.1, Bratislava, VEDA, 1984
23. Tölgyessy, J., Piatok, M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*, kap. 1–, STU, 1994
24. Hubáček, J., Kessler, M. F., Ludmila, J., Tejnický, B.: *Chemie uhlí*, SNTL, SVTL: Praha, Bratislava, 1962, str. 184–370
25. James, B. R., Bartlett, R. J., *J. Environ. Qual.* 12, 173, 1983

26. Mikulášková, B., Lapčík, L., Jr., Lapčík, L., Mašek, I., Salyk, O., Kaloč, M.: *Photochemical and Thermal Transformation of Lignite*, in Carbon and Carbonaceous Composite Materials: Structure-Property Relationships. Eds.: M. A. Wright, K. R. Palmer and D. T. Marx., World Scientific Publishing, 76–89, 1996, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong, ISBN 981-02-2801-5
27. Lapčíková, B., Lapčík, L., Jr.: *Air plasma treated lignite as a sorption material of ammonia ions from waste waters*. *J. Polym. Mat*, *J. Polym. Mat.*, 23, 2006, 133–142
28. Gaffney, J. S., Marley, N. A., Clark, S. B.: *Humic and Fulvic Acids. Isolation, Structure and Environmental role*. ACS Symposium Series 651, 1996
29. Stevenson, F. J.: *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, J. Wiley – Interscience publ., New York, 1982
30. Buffle, J., Greter, F. L., Haerdi, W.: *Anal. Chem.* 49, 216, 1977 (převzato z [28])
31. Agrokarbon s. r. o.: *Huminol C-L. Podniková norma 11-01-97* (přílohy schvalovacího řízení pro výrobek Huminol C-L)
32. Ruthven, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley and Sons, New York, 1984, str. 1–29, 166
33. Kellö, V., Tkáč, A.: *Fyzikálna chémia*, 3. vydání, Alfa, Bratislava, 1969
34. Ponec, V., Knor, Z., Černý, S.: *Adsorpce na tuhých látkách*, SNTL – Nakladatelství technické literatury. Praha, 1968
35. Pouchlý, J., Vavruš, I.: *Fyzikální chemie koloidních soustav*, SNTL Praha, 1960
36. Vojuckij, S. S.: *Kurz koloidní chemie*, SNTL Praha, 1984, kap. 4–6
37. Ščukin, E. D., Percov, A. V., Amelinová, E. A.: *Koloidní chemie*, Academia Praha, 1990, kap. 2
38. Bartovská, L., Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*, Vydavatelství VŠCHT Praha, 1990
39. Adamson, W.: *Physical Chemistry of Surfaces*, 2. vydání, Wiley- Interscience, New York, 1967
40. Hiemenz, P. C., Razagopalan, R.: *Principles of Colloid and Surface Chemistry*, Marcel Dekret, New York, 1997
41. Hunter, R. J.: *Foundations of Colloid Science*, Vol. 1, 2. Clarendon Press, Oxford 1989
42. Lapčík, L., Matoušek, J., Mašek, I., Lapčíková, B.: *Souhrnná zpráva o nekonvenčních aplikacích jihomoravských lignitů. Sorbenty odvozené od jihomoravských lignitů*. VUT v Brně, Brno, 1994, str. 5–6
43. Mikulášková, B., Lapčík, L., Jr., Mašek, I.: *Lignit – struktura, vlastnosti, použití*. *Chem. Listy*, 91, 160–168, 1997
44. Klučáková, M., Pelikán, P., Lapčík, L., Lapčíková, B., Kučerík, J. and Kaláb, M.: *Structure and Properties of Humic and Fulvic Acids. I. Properties and Reactivity of Humic Acids and Fulvic Acids*. *J. Polym. Mater.*, 17, 2000, 337–356
45. Ten Hulscher, Th. E. M., Cornelissen, G., *Chemosphere* 32, 609–626, 1996
46. James, B. R., Bartlett, R. J. J. *Environ. Qual.* 12, 169, 1987
47. James, B. R., Bartlett R. J. J. *Environ. Qual.* 12, 173, 1983
48. Lapčík, L., Mašek, I., Havlica, J., Beran, Z., Matoušek, J., Veselý, M., Šimek, Z., Lapčík, L., Jr., Mikulášková, B., Kocmanová, R., Hrabovská, J., Voznica, P., Pekař, M.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů. Část I: Úvodní studie o struktuře a vlastnostech lignitu a jeho složek*, VUT v Brně, Brno, 1994, str. 1–101
49. Lapčík, L., Mašek, I., Havlica, J., Beran, Z., Matoušek, J., Veselý, M., Šimek, Z., Lapčík, L., Jr., Mikulášková, B., Kocmanová, R., Hrabovská, J., Voznica, P., Pekař, M.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů. Část*

- III: *Příprava mechanicky tvarovaných konstrukčních prvků pro ekologii a zemědělství na bázi J-M lignitů*, VUT v Brně, Brno, 1994, str. 1–57
50. Lapčík, L., Mašek, I., Havlica, J., Beran, Z., Matoušek, J., Veselý, M., Šimek, Z., Lapčík, L., Jr., Mikulášková, B., Kocmanová, R., Hrabovská, J., Voznica, P., Pekař, M.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů. Část V: Zpracování jihomoravských lignitů ve vysokofrekvenčním výboji*, VUT v Brně, Brno, 1994, str. 1–25
 51. Lapčík, L., Kepák, F., Kontová, S., Kaňka, J.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací jihomoravských lignitů. Část VI: Sorpce radiocesia a radiostroncia na huminových kyselinách, resp. Upraveném a neupraveném lignitu*, VUT v Brně, Brno, 1994, str. 1–26
 52. Lapčík, L., Veselý, M., Lapčík, L., Jr., Mikulášková, B., Kaloč, M., Sviček, M.: *Photochemical Activity of Coal and its Products*, The European Carbon Conference „Carbon 96“, July 1996, Newcastle, UK
 53. Bakoš, D., Emrich, J., Lapčík, L., Senko, D., Zařko, L., Královič, J., Weissmann, L.: *Uhlíkaté organické hnojivo*, CZ patent č. 280062 (24. 10. 1995)
 54. Ruthven, D. M.: *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley and Sons, New York, 1984, p. 1–29, 166
 55. Taraba, B., Pánek, P.: *Coal and its Interaction with Oxygen*, Spisy Přírodovědecké fakulty Ostravské univerzity. č. 92, Ostrava, 1996
 56. Lapčík, L., Macháčková, A., Lapčíková, B a kol.: *Výzkumná zpráva. Inteligentní fóliové materiály pro aplikaci v zemědělství a potravinářství*, Kontrakt č. 690019 FCH VUT v Brně, 2000
 57. Pyrchalová, P.: *Reologie jednoduchých a kompozitních gelových soustav na bázi vodorozpuštěných polymer*, Diplomová práce, UTB ve Zlíně, rok obhajoby 2004
 58. Barnes, H. A., Walters, K.: *The Yield-Stress Myth?*, Rheol. Acta, 25, 1985, 323–326
 59. Wein, O.: *Úvod do reologie*, VUT v Brně, 1995
 60. Wein, O., Sobolík, V., Friedrich, CH.: *Periodické toky nenewtonských kapalin*, Academia Praha, 1989
 61. Lapčík, L., Jr., Minařík, A., Rašner, J., a další: *Výzkumná zpráva. Chemie obnovitelných zdrojů surovin. Zpracování polysacharidů (zejména se zaměřením na deriváty celulózy)*, Konsorcium FD-K3/089, Zlín, XII, 2004, str. 1–69
 62. Tomeček, P., Filgasová, M., Hořáková, V., Macháčková, A., Lapčík, L.: *Study of Surface Tension of HEC, CMC and HC Water Solution*, J. Polymer Mater. 21, 2005, 81–85
 63. Fuller, G.G., Cathey, Ch. A.: *Extensional Viskometry of Polymer Solutions. In Polymer as Rheology Modifiers*, (Eds. Schultz D.N. and Glass J.E.) ASC Symposium Series 462, Washington, 1991, 48–60
 64. Lapčík, L., Lapčík, L. Jr., Lapčíková, B.: *Celulóza. Její modifikace a nové aplikační možnosti. Studie*, UTB ve Zlíně, Zlín 2001, str. 1–56
 65. Lapčík, L., Jr., Cetkovský, V., Lapčíková, B., Vašut, S.: *Materiály pro snižování hluku a vibrací*, Chem. Listy 94, 117–122, 2000
 66. Volčík, V., Lapčíková, B., Lapčík, L. Jr., Asuquo R.: *Aplikace polyurethanové matrice v environmentální oblasti*, Plasty a kaučuk 39, 164–169, 2002
 67. Vaňková, M. a kol.: *Hluk, vibrace a ionizující záření v životním a pracovním prostředí, Část I*, VUT v Brně, 1995, ISBN 80-214-0695-X
 68. Vaňková, M. a kol.: *Hluk, vibrace a ionizující záření v životním a pracovním prostředí, Část II*, VUT v Brně, 1996, ISBN 80-214-0818-9

7 ABSTRACT

Submitted habilitation thesis is based on the author's pedagogical and research work performed in the last twelve years. The main subject is the material engineering application of polymers in agrochemical and technology applications with special focus on utilization in aqueous soluble cellulose derivatives dispersed systems. The first part of the work describes the agrochemical utilization of modified lignite taken of mine Mikulčice. The aim of the study was to find new no energetic applications of lignite than is direct furnace burning. There was developed an intelligent soil activator system with the governed fertility regulation and pesticide delivery into the stem vicinity of the cultivated plant. Several scientific and technological problems were solved with respect to the latter intelligent delivery device. Namely problems related with the proper adjustment of the biodegradable polymer based matrix component having programmed enzymatic and hydrolytic degradation pattern, problems related with the manufacturing of the cylinder shaped granules due to the fact that the latter highly filled systems were of dilatants rheological behavior. Therefore an intensive study was performed to optimize the flow characteristics of the lignite-based slurries by means of the addition of selected surfactant modifiers allowing utilization of the screw extruder or cylinder pressing technologies.

Another lignite application was studied as a sorption material for heavy metals and ammonia ions as pollutants of environment. The complex study was performed to determine basic physical characteristics of the adsorption process at different temperatures and pH. It was found that the adsorption process is mixed physical-chemical bases, where the activations parameters of the adsorption and desorption process were determined. Finally, the application of spumoidal porous polymeric (PUR) based systems both in agricultural and material engineering systems for sound and vibration damping used in automotive and aeronautic industries is stressed. Here the thermal stabilities, degradation stabilities and mechanical testing at different temperatures and humidity regimes were studied in cooperation with Gumotex a.s., Břeclav. Special attention was focused on utilization of the recycled PUR based crumb for construction of novel types of composite filters for automotive industry. With respect to the latter the series of studies was performed focused on determination of adsorption capacities for tested filter design.