

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ZVYŠOVÁNÍ ODOLNOSTI MDF KOMPOZITŮ PROTI PŮSOBENÍ VODY
INCREASES IN WATER RESISTANCE OF MDF COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

JIŘÍ MÁŠILKO

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

ZVYŠOVÁNÍ ODOLNOSTI MDF KOMPOZITŮ PROTI PŮSOBENÍ VODY

INCREASES IN WATER RESISTANCE OF MDF COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

DIPLOMA THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

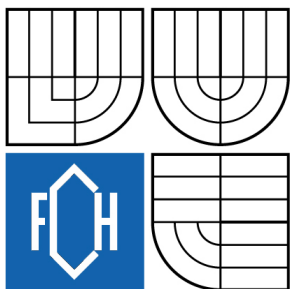
JIŘÍ MÁŠILKO

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. FRANTIŠEK ŠOUKAL, Ph.D.

BRNO 2008



Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce	FCH-DIP0199/2007	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	Másilko Jiří	
Studijní program	Chemie a technologie materiálů (M2808)	
Studijní obor	Chemie materiálů (2808T004)	
Vedoucí diplomové práce	Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti diplomové práce	doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.	

Název diplomové práce:

Zvyšování odolnosti MDF kompozitů proti působení vody

Zadání diplomové práce:

1. Literární rešerže
2. Příprava MDF kompozitů založených na ověřených systémech (např. hlinitanový cement - polyvinylalkohol) a zvyšování jejich odolnosti vůči vodě
3. Sledování vývoje pevnosti v tahu za ohybu a rázové houževnatosti v závislosti na podmínkách uložení a modifikaci materiálu
4. Stanovení nasákavosti a roztažnosti vlivem vlhkého uložení

Termín odevzdání diplomové práce: 16.5.2008

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Jiří Másilko
student(ka)

Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2007

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT:

Obsahem diplomové práce je studium odolnosti vůči vlhkosti macro-defect-free (MDF) cementu založeného na bázi kalcium-aluminátového cementu a polyvinylalkoholu jako polymeru. MDF cementy jsou perspektivní materiály, které mají do budoucna velký potenciál v oblasti konstrukčního využití. Jejich základním nedostatkem je ovšem právě snížená odolnost proti vodě s následným nabobtnáním a redukcí pevnosti. Proto se tato práce soustředí na sledování fázových změn ve struktuře MDF vzorků v závislosti na obsahu organického polymeru a podmínkách tvrdnutí v průběhu vystavení vlhkosti.

Pro syntézu MDF vzorků byl použit hlinitanový cement (SECAR 51) a kopolymer polyvinylalkohol/acetát. Odolnost modelových MDF vzorků vůči vlhkosti byla sledována při dvou různých uloženích: ve vlhké atmosféře a pod vodou.

Na základě výsledků měření byl pozorován vliv složení, podmínek tvrdnutí a jednotlivého uložení na vlastnosti modelových MDF cementů. Charakterizace MDF vzorků byla především založena na metodách zkoušky pevnosti v ohybu, FT-IR, EDAX a na optické mikroskopii.

ABSTRACT:

The subject of the diploma thesis is the study of moisture resistance of macrodefect-free (MDF) cements based on calcium-aluminate cement and polyvinylalcohol used as polymer. MDF cements are perspective materials providing unique properties relative to traditional cement pastes with great potential to incoming constructional utilization. But it is known that MDF cements exhibit sensitivity to water, with swelling and reduction of strength. Therefore the work is aimed in monitoring of an organic polymer effect on the moisture resistance of MDF materials and phase changes.

Aluminate cement (SECAR 51) and polyvinylalcohol/acetate copolymer have been used for the MDF cement preparation. The moisture resistance of model MDF cement samples was investigated at two different curing conditions: in the moist atmosphere and immersed in water.

The influence of composition and individual curing on the properties of model MDF cement samples was observed. The characterization of MDF samples was based especially on test of flexural strength, FT-IR, EDAX and optical microscopy analyses.

KLÍČOVÁ SLOVA:

macrodefect-free, cement, polymer, kompozit, twin-roll mixer

KEYWORDS:

macrodefect-free, cement, polymer, composite, twin-roll mixer

MÁŠILKO, J. *Zvyšování odolnosti MDF kompozitů proti působení vody*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 79 s. Vedoucí diplomové práce Ing. František Šoukal, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

Poděkování:

Chtěl bych vyjádřit upřímné poděkování vedoucímu diplomové práce Ing. Františkovi Šoukalovi, Ph.D. za ochotu, cenné rady a inspiraci při mé práci a také konzultantovi doc. Ing. Jaromíru Havlicovi, CSc.. Dále bych chtěl poděkovat laborantce paní Janě Šprtové za ochotu a pomoc, a v nemalé míře své rodině za materiální a duševní oporu během celého studia.

OBSAH

1 ÚVOD	6
2 CÍL PRÁCE	7
3 TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1 Cementové systémy modifikované organickými polymery	8
3.1.1 Polymery impregnované cementové materiály.....	8
3.1.2 Polymery modifikované cementové materiály	9
3.2 MDF kompozity	10
3.2.1 Hlavní znaky MDF kompozitů	10
3.2.2 Příprava MDF kompozitů.....	11
3.2.3 Chemicko-fyzikální pochody při zpracování a zrání MDF kompozitů.....	12
3.2.4 Mikrostruktura a morfologie	15
3.2.5 Fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitů.....	18
3.2.6 Vliv prostředí na vlastnosti MDF kompozitů.....	19
3.2.7 MDF kompozity se zvýšenou odolností proti vodě a vlhkosti.....	20
3.3 Cement.....	22
3.3.1 Portlandský cement.....	22
3.3.1.1 Výroba portlandského cementu	23
3.3.1.2 Hydratace portlandského cementu.....	25
3.3.2 Hlinitanový cement	27
3.3.2.1 Výroba a složení vysoce-hlinitanového cementu	28
3.3.2.2 Hydratace hlinitanů.....	29
3.3.2.3 Vlastnosti a použití hlinitanových cementů.....	30
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	33
4.1 Příprava vzorků	33
4.1.1 Použité chemikálie.....	33
4.1.2 Výrobní postup.....	35
4.2 Testovací a analytické metody	39
4.2.1 Zkouška v tahu za ohybu.....	39
4.2.2 Infračervená spektrometrie.....	40
4.2.3 Energodisperzní analýza	41
4.2.4 Mikroskopické studium MDF kompozitů.....	42
5 VÝSLEDKY A DISKUZE	44
5.1 Tříbodová zkouška v tahu za ohybu	44
5.1.1 Pevnost v tahu za ohybu s konstantní teplotou vytvrzování	44
5.1.2 Pevnost v tahu za ohybu s konstantním typem uložení.....	48
5.1.3 Pevnost v tahu za ohybu s konstantním dávkováním PVAL	51
5.2 Energodisperzní analýza rentgenového záření MDF kompozitů (EDAX).....	54
5.2.1 Analýza vzorku 6 % PVAL, 80 °C, suché uložení.....	54
5.2.2 Analýza vzorku 6 % PVAL, 80 °C, uložení pod vodou.	56
5.3 Optická mikroskopie MDF kompozitů.....	60
5.4 FT-IR spektrometrie	67
6 ZÁVĚR	75
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	77
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	79

1 ÚVOD

Typický vodní součinitel v betonu, který je potřebný k získání kompromisu mezi tekutostí směsi a dodatečnou pórovitostí ve vytvrzeném produktu, je okolo 0,5 – 0,6 (vyšší vodní součinitel znamená větší tekutost a pórovitost). Vysoká poréznost je nevhodná, protože způsobuje úbytek pevnosti a poskytuje větší propustnost agresivním činidlům (CO_2 , H_2O , SO_2 , CL^-), které mohou způsobit zhoršení vlastností matrice betonu, zejména korozi výztuh.

V posledních desetiletích byly prostudovány různé přístupy k zlepšení mechanických vlastností betonu a cementových past, jako redukce vodního součinitele a pórovitosti a zvýšení zhutnění:

- polymerní impregnace kapilárních pórů a makropórů
- užití superplastifikátorů
- optimalizace distribuce velikosti částic
- začlenění ultrajemných částic

Ačkoli tlaková pevnost betonu může být velmi změněna těmito technikami, tahová pevnost zůstává přibližně stejná nebo menší. To je hlavně dáno nízkou pevností mezifázové tranzitní zóny a smrštěním (tepelné, samovolné, smrštění sušením), což výrazně ovlivňuje pevnost vytvrzeného betonu.

Netradiční přístup ke zpracování cementových past dovoluje dosažení bezdefektní struktury, tj. materiálu charakterizovaného absencí velkého stupně pórovitosti, která je právě limitou pevnosti. Tyto materiály se nazývají MDF (macrodefect-free) cementy. Jejich zpracování se skládá z vysoce-smykového míchání směsi cementu a vody ($w/c \approx 0,12$), společně s vodou rozpustným polymerem jako reologického prostředku. Nejlepší vlastnosti byly dosaženy záměsí hlinitanového cementu s polyvinylalkohol/acetátovým kopolymerem. MDF materiály vykazují vysoké mechanické vlastnosti: pevnost v tahu za ohybu $\sigma_f = 150 - 200$ MPa; tahová pevnost $\sigma_t = 30 - 150$ MPa; a elastický modul $E = 25 - 50$ GPa.

Různé studie mikrostruktury tohoto polymerem modifikovaného cementového materiálu demonstrují, že polymer nepůsobí jen jako reologický prostředek. Jelikož cement podléhá jen částečné hydrataci, polymer reaguje s anorganickými ionty uvolňovanými z kalcium aluminátů. Tyto interakce mají zásadní vliv na konečné fyzikálně-mechanické i chemické vlastnosti MDF kompozitů.

Nicméně, MDF cement vyrobený z vysoce-hlinitanového cementu má vysokou citlivost na vodu. Absorpce vody PVAI matricí vyúsťuje v obrovskou redukci mechanických vlastností a odolnosti kompozitu. Proto byly rozvinuty různé teorie, jak pozměnit odolnost proti vodě těchto polymerem modifikovaných cementů:

- zvýšení teploty při lisování a sušení
- přidání síťujících činidel, aby byl PVAI nerozpustný
- přidání vazebných činidel pro vytvoření hydrofobní polymerní sítě v PVAI cementové mezifázi

Všechny pokusy ale poskytly jen limitované nebo nereprodukovatelné zlepšení. Čas potřebný pro difúzi vody do objemu MDF kompozitu je jedním z klíčových faktorů kolapsu mechanických vlastností MDF kompozitů. Voda snižuje mechanické vlastnosti pravděpodobně dvěma mechanismy:

- proces bobtnání, změkčení a vyplavování polymeru
- následná hydratace cementových zrn, která vyvolává druhotné vnitřní napětí ve struktuře kompozitu

2 CÍL PRÁCE

Diplomová práce se zaměřuje na studium odolnosti MDF kompozitů proti vlhkosti ve vztahu k jejich struktuře, fázovému složení a fyzikálně-mechanickým vlastnostem. Proto byly pro tuto práci vytyčeny následující cíle:

- příprava MDF kompozitů na bázi hlinitanového cementu v kombinaci s polyvinylalkoholacetátem
- stanovení vlivu obsahu polymeru, teploty při tvrdnutí a vlhkostních podmínek následného uložení na mechanické vlastnosti připravených MDF kompozitů
- studium kinetiky a mechanismu působení vody na mikrostrukturu, fázové a chemické složení MDF kompozitů za daných podmínek

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Cementové systémy modifikované organickými polymery

Organické polymery mohou být kombinovány s anorganickými cementy k dosažení materiálu s unikátními vlastnostmi. Předpoklad pro tuto aplikaci je dostatečná stabilita polymeru v prostředí s vysokým pH, typické pro většinu cementových systémů.

Jsou tři podstatně rozdílné způsoby jak může být organický polymer kombinován s anorganickým cementem [1]:

- Polymer může být použitý k vyplňování pórů v prostoru vytvrzené cementové pasty.
- Polymerní disperze může být smíchána s čerstvou cementovou pastou s cílem získat kombinovanou cemento-polymerní matici.
- Nový materiál může být vytvořen chemickou interakcí mezi polymerem a složkami anorganického pojiva.

3.1.1 Polymery impregnované cementové materiály

V cementových materiálech impregnovaných polymerem (vytvrzená cementová pasta, malta nebo beton) je impregnace prováděna málo viskózním polymerním prekurzorem s malou molekulovou hmotností, který po vyplnění existujících pórů je připraven k polymerizaci. Výsledný materiál je vytvrzené cementové tělo, ve kterém jsou originální póry vyplněné polymerem.

Nanášení může být provedené na kompletně vytvrzené struktuře nebo na prefabrikovaných betonových dílcích až po kompletní hydrataci pojiva. Kvalita pojiva má malý význam, a proto je nejčastěji užíván portlandský cement. Před nanášením musí být všechny póry prázdné, všechna voda z pórů musí být odstraněna. To může být efektivně provedeno ohříváním betonu na teplotu nad 100 °C, obzvláště když nejsou betonové dílce limitovány nanášecí oblastí. Nicméně jsou zde i více jemné metody jako sušení na vzduchu, které mohou někdy převažovat.

Kompletní impregnace materiálu může být dosažena jen u betonových či maltových dílců limitovaných velikostí. K dosažení tohoto musí být dílec umístěn v komoře, která je postupně vyčerpána, aby se odstranil vzduch přítomný v pórech. Komora je poté naplněna impregnační tekutinou a je použit tlak vzduchu k zatlačení tekutiny do pórů. Vhodný tlak je kolem 50 – 100 kPa. Velké dílce nebo celé betonové struktury, které nemohou být impregnované touto cestou, mohou být impregnovány užitím penetrační kapaliny na jejich povrchu, například pomocí kartáče. U takovýchto případů je impregnace omezena na oblast povrchu, hloubka impregnace bude závislá na jemnosti porózního systému cementové pasty a na viskozitě kapaliny.

Různorodost polymerních prekurzorů může být používána tak dlouho dokud jejich viskozita je dostatečně malá aby dovolovala efektivní impregnaci. Prekurzory polymethylmethakrylátu nebo polystyrenu jsou proto užívány nejčastěji. Mohou být přidávána také síťovadla k prekurzorovým kapalinám, aby modifikovala vlastnosti výsledného polymeru. Polymerizace prekurzoru prezentovaného v porézním systému k produkci finálního polymeru může být provedena několika cestami.

Přístup nejvíce užívaný je zahřátí betonového dílce, obvykle na teplotu nad 80 – 100 °C. Polymerizační proces může být významně zrychlený přidáním látky do impregnační kapaliny, která se rozloží při vyšší teplotě za uvolnění volných radikálů, které působí jako katalyzátor.

Je také možné provést polymerizaci vystavením impregnovaný beton ionizujícímu záření. Za těchto podmínek se polymerizace koná při teplotě okolí. Tato metoda je také aplikována pro velmi velké dílce nebo monolitické struktury.

Impregnace vytvrzeného betonu nebo malty s polymerem významně zvyšuje pevnost materiálu: čtyřnásobný nárůst není neobvyklý. Materiál ale dosáhne vyšší křehkosti. Creepová závislost materiálu je také velmi výrazně redukována, což znamená redukcí kapacity nasákavosti vody. Pro tento důvod materiál vykazuje mimořádně vysokou odolnost proti mrazu. Odolnost proti chemikáliím je také významně zlepšena, např. korozivní činidlo může ukázat jeho vliv pouze na povrchu materiálu, a ten je chráněn proti vstupování do jeho porézního systému.

Při vystavení ohni a vysokým teplotám polymerní komponent podléhá termální degradaci a oxidaci. Můžeme zde najít toxické plynné částice. Proces je pak spojený se ztrátou pevnosti materiálu.

Polymerem impregnované betonové a maltové části začínají být užívány v aplikacích, kde se požadují výjimečně vysoké vlastnosti materiálu, jako například ve vysoce korozivním prostředí [1].

3.1.2 Polymery modifikované cementové materiály

Polymery modifikované cementové malty či betony jsou vyráběny společným mícháním anorganického cementu, vody a disperzí organického polymeru. Do této směsi můžeme také přidat písek a jiná plniva. Přídavek vody může být redukován nebo zcela vynechán díky disperzi polymeru, která podpoří či úplně zastoupí množství vody potřebné k hydrataci a k dosažení adekvátní konzistence směsi.

V polymerní disperzi, také často nazývané latex, je polymer přítomný ve formě malých od sebe separovaných kapiček, které jsou rozptýlené ve vodě. Vodní fáze také může obsahovat dispergační činidlo k stabilizaci celého systému. Za zcela typickou je považována 50 % koncentrace polymeru.

Při míchání a následném vytvrzování se uvnitř materiálu vyvíjí tří-dimenzionální polymerní síť, která se dále spojuje s tří-dimenzionální strukturou vytvrzené cementové pasty. Rozmanitost polymerních disperzí je veliká, ale musí se dbát na to, aby byl polymer odolný proti vysokému pH přítomnému v cementových pastách. Můžeme použít termoplasty, jako je polyvinylacetát, polyvinylchlorid, polyakrylát, nebo termosety, jako jsou epoxidy, polyestery a polyuretany. Také můžeme použít elastomery, a to přírodní kaučukový latex nebo kopolymer butadien-styren. Pokud je použita pryskyřice, třeba epoxidová pryskyřice, musí se navíc přidat síťovací činidlo. Přídavek polymerní disperze obvykle upraví konzistenci čerstvé směsi. Ale taktéž se zvyšuje množství plynu zachyceného uvnitř směsi. Proto se používají tzv. odpěňovače, aby se tomu zabránilo.

Počáteční rychlost hydratace cementu může být nepříznivě ovlivněna přítomností polymerní disperze. Tento jev může být vysvětlen formováním difúzní bariéry okolo nezhydratovaných částic cementu. Tím může být polymer považován za retardér hydratace. Zaprvé potlačováním nukleace produktů hydratace cementu a následným zvýšením indukční periody a zadruhé omezením růstu této fáze během akceleračního stupně.

Polymerem modifikované malty nebo betony vykazují zvýšenou odolnost proti chemikáliím a opotřebením a vyšší vodotěsnost. Je také známé, že přídavek akrylového latexu do čerstvé betonové směsi efektivně redukuje korozi železných výztuží [1].

3.2 MDF kompozity

MDF kompozity se řadí do poslední skupiny, kde výsledná matrice vzniká na základě chemické interakce mezi polymerem a anorganickým pojivem.

V počátcích výzkumu MDF kompozitů Birchall a kol. [2] vyvinuli první perspektivní materiály založené na kombinaci kalcium-aluminátového cementu s polyvinylalkohol-acetátovým kopolymerem, které následně patentovali. Materiál maximálních ohybových pevností se skládal z 84 % hm. kalcium-aluminátového cementu (Lafarge Secar 71), 5 % hm. polyvinylalkoholu hydrolyzního stupně 79 % (Nippon Gohsel Gohsenol KH-17s), 9,3 % hm. vody a 0,6 % hm. glycerolu.

Pohled na nový materiál předpokládal, že polymer je využíván pouze jako modifikátor reologie tak, aby se eliminovaly makro-defekty, a samotný nepřispívá k vlastnostem materiálu. Avšak už na konci 80. let se začalo ukazovat, že tato ranná teorie není zcela správná. Několik studií se zaměřilo na efekty spojené s odstraněním polymeru tepelnou degradací. Jak ukázaly výsledky, po odstranění polymeru zahřátím na 100 – 150 °C došlo k poklesu pevnosti v tahu až na 10 % původní hodnoty. To signalizovalo, že pojivová matrice musí být složena jak z hydratovaných fází, tak i ze samotného polymeru.

Polymer v systému ovlivňuje hydratační proces a naopak je hydratací sám ovlivňován. Z výsledků kalorimetrických měření plyne, že například hydratace aluminátového cementu Secar 71 je výrazně retardována v přítomnosti polyvinylalkoholu. Při vyšších koncentracích PVA je hydratace značně pozmeněna a zvýrazňuje se vývoj tepla na jejím počátku. Už to indikuje probíhající reakce mezi plně hydrolyzovaným PVA a ionty uvolněnými z minerálních složek do roztoku [1].

3.2.1 Hlavní znaky MDF kompozitů

Termín „MDF cement“ je matoucí, protože to není cement, ale cementový, polymerem modifikovaný a speciálně zpracovaný materiál. Označení „MDF“ znamená „macrodefect-free“ (bez velkých defektů) a má původ v době, kdy se mělo za to, že absence makro defektů je výhradně zodpovědná za vysokou pevnost materiálu.

Hlavními složkami pro výrobu MDF materiálu jsou anorganický cement, organický polymer a voda. Bylo zjištěno, že malé množství glycerinu vede k zlepšení zpracovatelnosti, a tak se také někdy přidává. V minulosti byly nalezeny dvě kombinace cementu a polymeru, které jsou obzvláště výhodné a dnes jsou používány téměř výhradně:

- kalcium-aluminátový cement v kombinaci s kopolymerem polyvinylalkohol-polyvinylacetát
- portlandský cement v kombinaci s polyakrylamidem

Vápenato-hlinitanový cement by se měl raději používat s vysokým obsahem Al_2O_3 . Produkt, který se jmenuje Secar 71 (Lafarge), obsahuje kolem 70 % Al_2O_3 a zjistilo se, že je velmi vyhovující, ale používají se s úspěchem i jiné vápenato-hlinitanové cementy. Kopolymer polyvinylalkoholu a polyvinylacetátu je vyráběn neúplnou hydrolyzou polyvinylacetátu. Výběr vhodného produktu je rozhodující. Paralelní přítomnost hydroxylových a acetylových skupin obsažených v polymeru je nezbytná. Bylo zjištěno, že pevnost a odolnost vůči vodě výsledného MDF cementu bude stoupat s klesajícím stupněm hydrolyzy polymeru a s klesající molekulovou hmotností. Kapičky polymeru v disperzi by měly být dostatečně malé (to je okolo 100 μm) k zajištění rychlé a efektivní distribuci polymeru během procesu míchání MDF cementu. PVAc – PVAI kopolymer je široce

a úspěšně používaný při výrobě MDF materiálů s obchodní značkou Gohsenol KH – 172 ve firmě Nippon Goshel.

Tyto požadavky jsou také specifickými faktory při použití portlandského cementu. Obyčejný portlandský cement je lepší než struskou modifikovaný portlandský cement. Polyakrylamid je také dostupný v dobře dispergované formě k ulehčení výroby.

Kromě polyvinylalkohol/acetátu a polyakrylamidu jsou používány i jiné polymery coby organická část MDF cementu, jako například polypropylenglykol a hydroxypropyl-metyl celulóza. Tak jako portlandský nebo vápenato-hlinitanový cement se může stejně dobře užít sulfoalumináto-feriticko-belitický cement (v kombinaci s hydroxypropyl-metyl celulózou) jako hlavní složka MDF materiálu.

Následující tabulka ukazuje procenta jednotlivých komponent, které mohou být považovány za typické pro MDF materiály:

Tabulka č. 1 – Procentuální zastoupení jednotlivých komponent [1].

anorganický cement	75 – 85 % hm.
organický polymer	75 – 85 % hm.
voda	8 – 15 % hm.
glycerin	0,3 – 0,6 % hm.

Je také možné přidat různá anorganická plniva do směsi, jako například jemně mletou siliku, popílek, kovový prášek k zlepšení elektrické a tepelné vodivosti, nebo karbid křemíku pro zvýšení odolnosti proti obroušování nebo opotřebování. Mohou být přítomny v množství až do 50 % hm. bez dramatických efektů na finální pevnost výsledného MDF materiálu. Byly také vyvinuty MDF materiály, které jsou vyztuženy malým množstvím organických vláken nebo nasekanými tyčinkami. [1]

3.2.2 Příprava MDF kompozitů

Výroba MDF materiálu obsahuje sadu kroků, které je nezbytné dodržovat, aby měl výrobek vlastnosti MDF materiálu. Nejdříve je nutné jednotlivé komponenty nahrubo smíchat za vzniku ovlhčeného prášku, který se následně dokonale promíchá a zpracuje do formy kompaktní pasty na vysokosmykovém mixeru a nakonec následuje formování a tvrdnutí [1].

Předmíchání

Všechny složky jsou smíchány v normálním míchači. Po přidavku vody vznikne pouze ovlhčená směs. Dochází zde k hrubému zamíchání a k nerovnoměrné distribuci jednotlivých složek do objemu materiálu [1].

Vysokosmykové míchání

Tento postup je obvykle prováděn ve twin-roll mixeru, zařízení užívané běžně v průmyslu zabývající se plastem nebo kaučukem. Přístroj se skládá ze dvou souosých válců, které rotují opačným směrem proti sobě. Mezera mezi těmito válci je nastavitelná a její rozmezí se většinou pohybuje od 0,5 až do 2 mm. Nutná je ale různá rychlost otáčení válců, která vede k vytvoření smykových sil v materiálu v mezeře mezi válci. Touto cestou mohou být realizovány smykové rychlosti překonávající $1\,000\text{ s}^{-1}$.

Vysokosmykové míchání je důležitý krok k vytvoření MDF cementu. Původně se věřilo, že smykové míchání pomáhá jen k odstranění velkých defektů (představované velkými póry

a vzduchovými bublinami) z pasty a polymer vystupoval jako výrobní pomůcka, který pomáhá dosáhnout tohoto cíle. Toto přesvědčení bylo založené na dobře známých faktech, kde pevnost v ohybu pórovitého tělesa je funkcí nejen celkové porózy, ale také kritické velikosti trhlin. Ty jsou v cementové pastě charakterizovány velikostí největších přítomných pórů. V dalším výzkumu bylo nicméně rozpoznáno, že smykové míchání, kromě přídavku vymizení velkých pórů, pomáhá také navodit chemické interakce mezi polymerem a anorganickým cementem. Výzkum tedy zjistil, že velká část mechanické pevnosti MDF materiálů je způsobená tímto mechanickým navozením chemických změn.

Směr ve kterém je materiál vysokosmykovým mícháním nejvíce ovlivněn jsou jeho konečné fyzicko-mechanické vlastnosti. V rozumného rozsahu bude síla stoupat s rostoucí smykovou rychlostí a stoupajícím časem míchání. Nicméně, smyková rychlost nemůže stoupat donekonečna, protože se stoupající rychlostí míchání také roste množství tepla vytvořeného viskózním útlumem. Stoupající teplota směsi může způsobit, že materiál ztuhne před dokončením procesu. Další zvýšení teploty se také uskutečňuje následkem exotermických chemických reakcí uskutečňujících se v materiálu. Chlazení válců mlýnu může prodloužit čas potřebný k smykovému míchání a tudíž pozitivně ovlivňuje kvalitu vytvořeného MDF materiálu.

Během smykového míchání se konzistence směsi postupně mění. Materiál nakonec dosáhne kaučukovité konzistence viskózně-elastických vlastností [1].

Tvarování

Mohou být použity různé metody k získání požadovaného tvaru výrobku. Pomocí kalandrování mohou být vytvořeny listy s tloušťkou mezi 0,5 až 2 mm. Ty pak mohou být dále ztuhněny stlačením mezi dvěma plochami, které mohou být navíc zahřáté. Další možné metody na zpracování zahrnují extruzi, vstříkovací formy nebo lisování [1].

Ošetření (uložení a zrání)

Po tvarování může být výrobek uložený na vlhkém vzduchu za laboratorní teploty nebo v prostředí se zvýšenou teplotou. Konečnou pevnost významně zvýší finální sušení při teplotě okolo 80 °C [1].

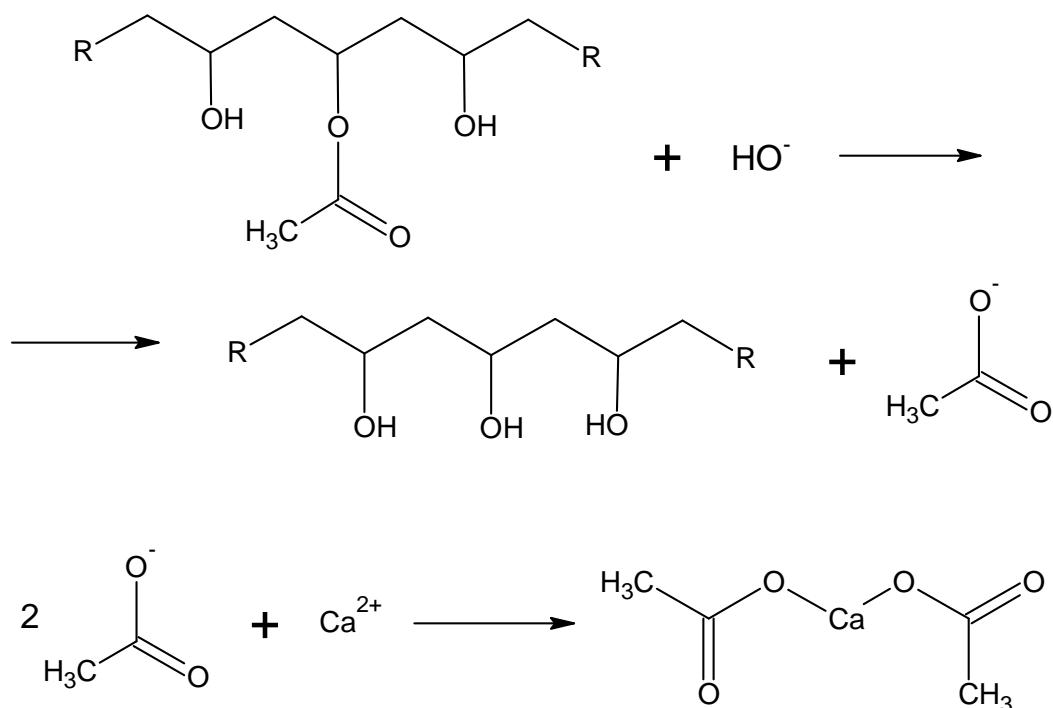
3.2.3 Chemicko-fyzikální pochody při zpracování a zrání MDF kompozitů

Zatvrdnutí a pevnost vyvinutá u MDF materiálů je výsledek chemických reakcí uskutečňujících se v materiálu během zpracování a ošetřování. Tyto reakce zahrnují obě interakce, jak mezi anorganickým cementem a polymerem, tak zesíťování polymeru. Mohou být také zapojeny i Van der Waalovi síly.

V systému zahrnujícím vápenato-hlinitanový cement a kopolymer polyvinylalkoholu a polyvinylacetátu je cementová hydratace limitována, protože polymer pomalu snižuje rychlost hydratace. Nehydratované části cementu se stávají základní rozvinutou strukturou a drží při sobě pomocí anorganicko-polymerní matrice. Fáze C_2AH_8 je tvořena jako hlavní hydratační produkt cementu.

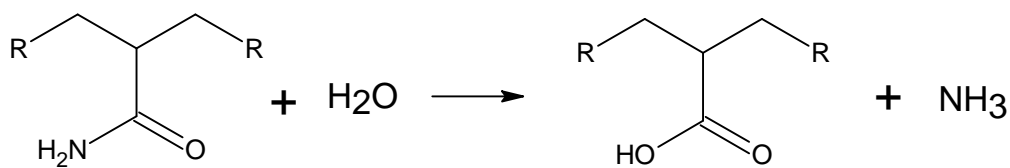
V systému zahrnujícím portlandský cement a polyakrylamid je vytvořeno více hydratovaného materiálu, ale naproti tomu významná část cementu zůstává nezhydratována. Produkty hydratace cementu jsou podobné těm, které se tvoří z portlandského cementu bez přítomnosti polymeru, ale jeví se více nahuštěné.

Polymery také podstupují chemické reakce, protože hydratace cementu sebou přináší vysokou hodnotu pH kapalné fáze. U kopolymeru polyvinylalkoholu a polyvinylacetátu se uskutečňuje hydrolyza acetátových funkčních skupin. Uvolněné acetátové skupiny reagují s kationy ve vodné fázi, a to specificky s Ca^{2+} ionty za současné precipitace acetátu vápenatého [1].



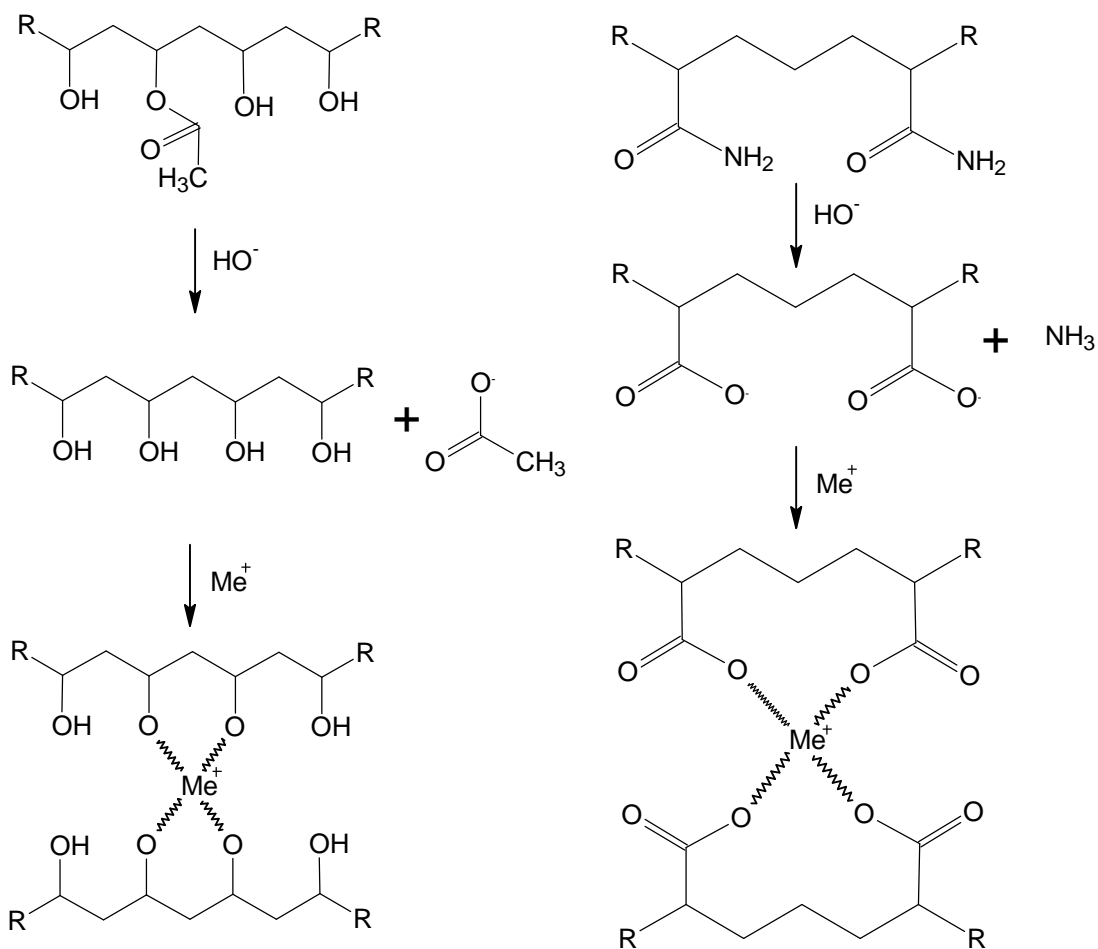
obr. 3.1 – Reakční schéma hydrolyzy polyvinylacetátu a tvorby octanu vápenatého [1].

V případě polyakrylamidu také amidové skupiny podléhají hydrolyze za tvorby karboxy skupin.



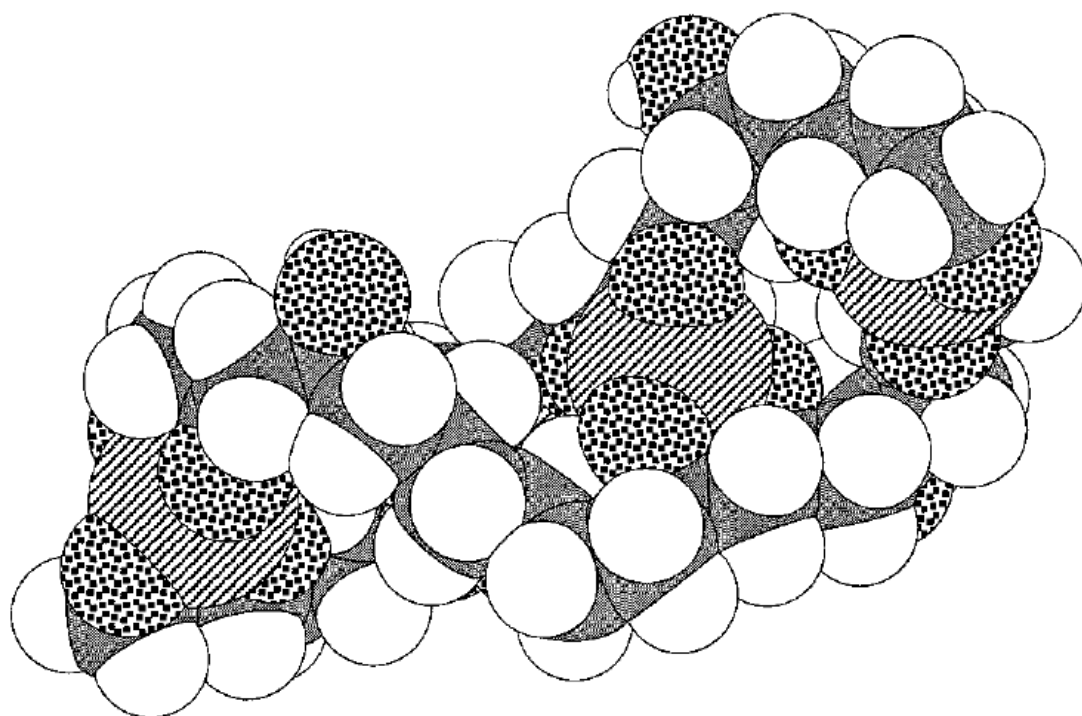
obr. 3.2 – Reakční schéma hydrolyzy polyakrylamidu [1].

Obecně se věří, že chemicky modifikovaný polymer reaguje s kationy uvolněnými při hydrataci cementu, ale přesný průběh těchto reakcí není známý. Navrhuje se, že $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$ ionty uvolněné vápenato-hlinitanovým cementem, síťují polyvinylalkoholové nebo polyakrylamidové řetězce následujícím způsobem:



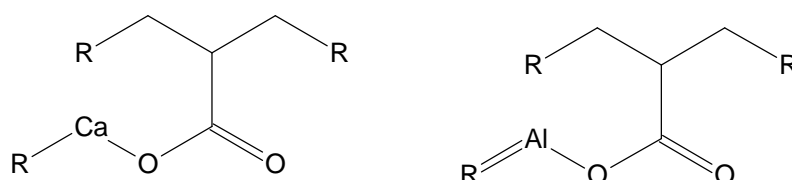
obr. 3.3 –Hydrolyza síť: reakce polyvinylalkoholu (a) a polyakrylamidu (b) s ionty kovu [1].

Přestože byl tento předpoklad potvrzen Desaiem a kol. [3], podobné síťovací reakce zahrnující polyvinylalkohol a Ca^{2+} ionty byly považovány za nepravděpodobné [1]. Tímto problémem se nadále zabýval A.A. Bonapasta a kol.. Ten ale potvrdil jak výskyt vazeb mezi Al–PVAI, tak také mezi Ca–PVAI. Výsledky jeho práce ukazují, že Ca–polymer interakce mohou mít významný vliv na mechanické vlastnosti MDF materiálů [4, 5].



obr. 3.4 – Struktura dvou PVA řetězců zesíťovaných ionty kovů [6].

Co se týče polyakrylamidu, je zde předpoklad, že po odstranění NH_2 skupin mohou být vytvořeny následující síťovací reakce:

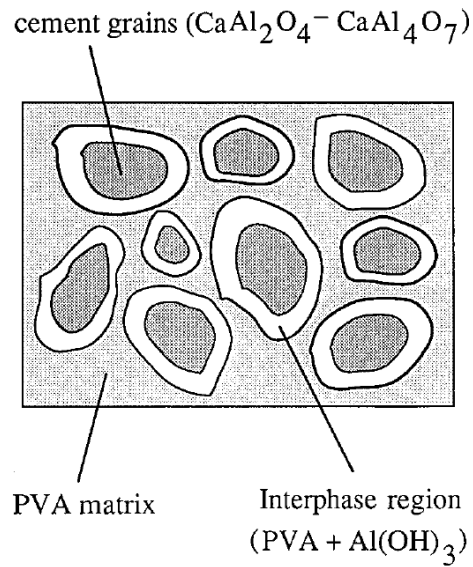


obr. 3.5 – Možné produkty síťovacích reakcí polyakrylamidu [1].

Ve spojení s účastí iontových prvků při síťovacích reakcích se předpokládá, že se vytvářejí vazby mezi $-\text{OH}$ nebo $-\text{CO}-\text{OH}$ skupinami polymeru a ionty prvků na povrchu cementových zrn. Vazebné síly vytvořené touto cestou jsou docela silné, a proto porušení MDF materiálu má sklon probíhat spíše uvnitř polymerní fáze nebo slínkových zrn než na jejich rozhraní [1].

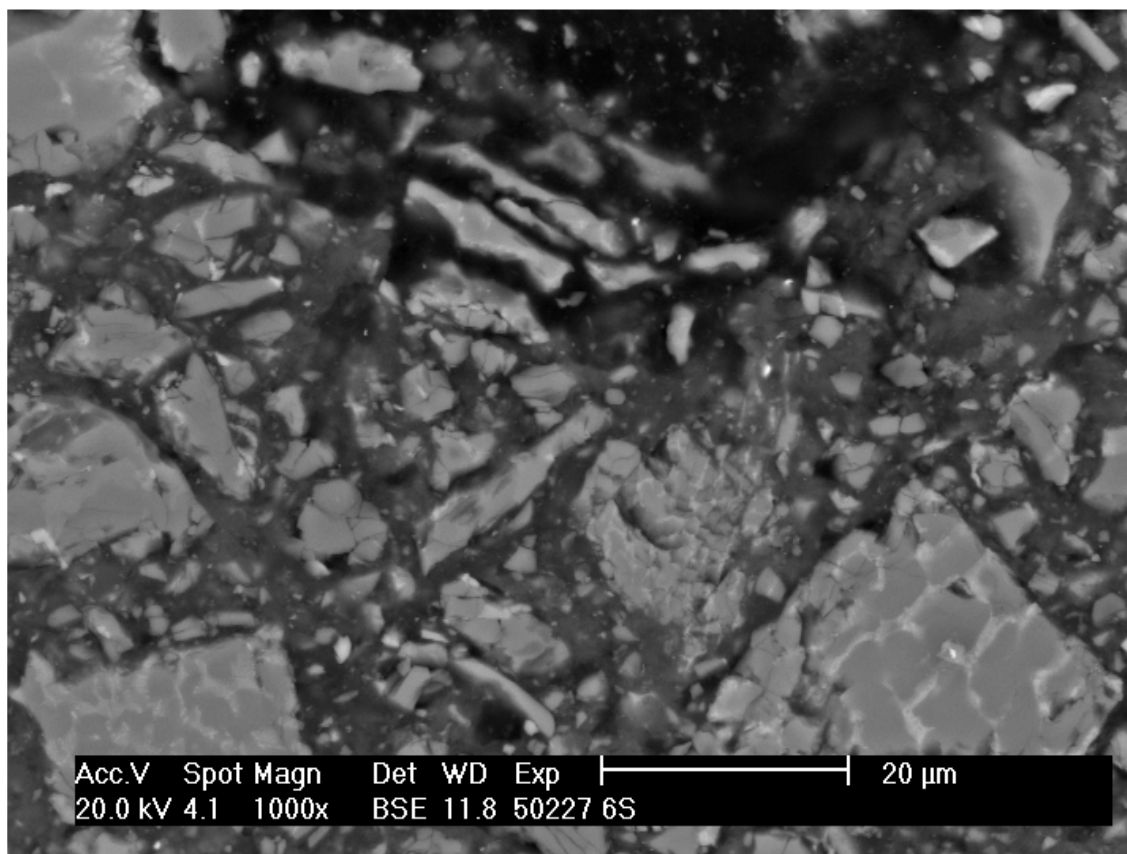
3.2.4 Mikrostruktura a morfologie

V mikroměřítku se struktura MDF materiálů skládá z hustě zbalených, zbytkových, nezreagovaných cementových zrn začleněných v polymerní matici. Důležitou roli při vývoji pevnosti hraje oblast interfáze, která obklopuje nezreagovaná zrna a je zodpovědná za vysoký stupeň provázání mezi cementovými částicemi a polymerní maticí. V této oblasti se vyskytují krystality C_2AH_8 (o velikosti 5 – 8 nm) usazené v amorfní matici [1].



obr. 3.6 – Schématické znázornění mikrostruktury kalcium-hlinitanového MDF cementu [5].

Uvedené schéma mikrostruktury můžeme porovnat se snímkem nábrusu MDF kompozitu ze skenovacího elektronového mikroskopu s použitím zpětně odražených elektronů.



obr. 3.7 – SEM snímek nábrusu MDF kompozitu z hlinitanového cementu a 6 % hm. PVAL.

Složení vyztáhlého kalcium-aluminátového MDF materiálu a výchozí směsi je uvedeno v následující tabulce:

Tabulka č. 2 – Procentuální složení vyztáhlého MDF cementu a výchozí směsi [1].

Komponenta	Složení	
	(% hm.)	(% obj.)
Výchozí směs		
Vysokohlinitanový cement	84,3	65,2
Polyvinylalkohol	5,9	12,3
Glycerol	0,6	1,4
Voda	9,3	21,1
Vyztáhlý MDF kompozit		
Nezreagovaný cement (CA + CA ₂)	78,7	66,6
Vazebné fáze		
C ₂ AH ₈	10,1	13,2
AL(OH) ₃	4,4	4,6
Plastický PVAI	6,8	15,6
Nestálé (ve vazebné fázi)		
Plastický PVAI	6,8	15,6
H ₂ O	5,5	14,0

Rozložení jednotlivých složek vazebné fáze mezi oblast interfáze a okolní matrice je dáno takto:

Tabulka č. 3 – Distribuce složek mezi mezifázovou oblastí matrice [1].

Složka (% obj.)	Mezifázová oblast	Matrice
C ₂ AH ₈	39,5	
AL(OH) ₃	13,8	
PVAI	9,9	36,8
celkem	63,2	36,8

MDF materiály vykazují relativně malou, ale zřetelnou porozitu. Obecně je porozita nalezená u MDF materiálů založených na portlandském cementu větší než u produktu založeného na vápenato-hlinitanovém cementu. Hodnoty získané ze rtuťového porozimetru činí do 20 % obj. u prvního případu a do 5 % obj. u případu druhého. Hodnoty získané dusíkovou adsorpční metodou jsou většinou velmi nízké. Maximální velikost trhlin u MDF materiálů je redukována běžně na 10 – 100 μm [1].

3.2.5 Fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitů

Vytvrzené MDF pasty mají pevnosti, které při srovnání s běžnými cementovými materiály můžeme označit jako extrémně vysoké. Ze dvou hlavních typů MDF materiálů, má ten co je založen na vápenato-hlinitanovém cementu asi dvojnásobnou pevnost než ten, který je vyroben z portlandského cementu. Zkouška v tahu za ohybu ukazuje, že pevnost může přesahovat hodnotu 100 MPa v systému portlandský cement/polyakrylamid, nebo 200 MPa u systému vápenato-hlinitanový cement/polyvinylalkohol/acetát. Tyto vysoké pevnosti mohou být připisované několika faktorům zahrnující vysoký stupeň zhutnění, nízkou celkovou porozitu, absenci velkých pórů působících jako makrodefekty a skutečně extrémně příznivé pevnostní parametry cement/polymerního kompozitního materiálu, ve kterém důležitou roli hraje mezifázová oblast [1].

Tabulka č. 4 – Typické fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitů [1].

Pevnost v tahu za ohybu	150 – 200 MPa
Pevnost v tlaku	300 MPa
Youngův modul pružnosti	50 GPa
Faktor kritického napětí	3 MPa.m ^{1/2}
Poissonův poměr	0,2
Hustota	2 500 kg.m ⁻³
Koeficient tepelné roztažnosti	9,7.10 ⁻⁶ m.K ⁻¹

Pro další zlepšení mechanických vlastností MDF materiálů je možné použít jako výztuhu vlákna. Nejlepší výsledky jsou dosaženy při použití uhlíkových, aluminových, nylonových, polyethylenových a kevlarových vláken. Optimální množství vláken se pohybuje v rozmezí od 10 – 15 % obj.. Často se tak nedosáhne zvýšení pevnosti v tahu za ohybu, ale na druhou stranu dochází ke zvýšení rázové houževnatosti až o několik řádů [1].

V tabulce č. 5 jsou porovnány základní fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitu s některými běžnými materiály. Velice zajímavé je například srovnání s hliníkem. MDF kompozit a hliník mají podobnou hustotu, modul pružnosti a překvapivě shodnou pevnost v tahu za ohybu. Pouze rázová houževnatost hliníku je více než o tři řády vyšší, což je obecně nekompromisní výhodou kovových materiálů u mnoha aplikací. Pokud však zvýšíme houževnatost MDF kompozitu vyztužením 10 % obj. nylonovými vlákny, dosáhne jeho rázová houževnatost hodnot kolem 100 kJ.m⁻², což se už blíží houževnatosti kovových materiálů.

Tabulka č. 5 – Srovnání typických fyzikálně-mechanických vlastností běžných materiálů a MDF kompozitu [1].

Materiál	Hustota (g.cm⁻³)	Youngův modul (GPa)	Pevnost v tahu za ohybu (MPa)	Lomová houževnatost (J.m⁻²)
Dřevo	1	10	100 – 150	100 000
OPC pasta	2,4	20	5	20
Sklo	2,5	70	100	10
PMMA	1,1	3	120	1 000
Hliník	2,7	70	100 – 200	1 000 000
Ocel	7,8	200	500	1 000 000
MDF kompozit (nevyztužený)	2,4	50	100 – 200	300
MDF kompozit (10 % obj. nylon)	2,4	50	100 – 150	100 000

3.2.6 Vliv prostředí na vlastnosti MDF kompozitů

Chování při uložení pod vodou

Hlavní nevýhodou MDF materiálů je jejich citlivost na vodu. Po ponoření do vody vykazují značný příjem vody a následné rozpínání, spojené se ztrátou pevnosti zvláště po dobu prvních dvou týdnů. Zbytková pevnost může poté dosáhnout až pouhých 20 % původní hodnoty pevnosti vytvrzeného materiálu a lineární prodloužení může převyšovat 20 mm/m. Tato ztráta pevnosti musí být přisouzena bobtnání a změkčování organické polymerní fáze, z níž se MDF materiál skládá. Bylo také navrženo, že redukce pevnosti pozorovaná ve vlhkém prostředí je důsledkem oslabování van der Walsových vazeb mezi polymerem a cementovou maticí a acidobazických interakcí mezi polymerem a vodou. Pokud materiál držíme pod vodou, může ztrácet svojí hmotnost navzdory příjmu vody a bobtnání. Tato ztráta je způsobena částečným rozpouštěním cementu a polymeru v okolní vodě. Po přesušení materiálu zůstává značná část, ne obvykle celá, jeho původní pevnosti suchého materiálu zachovaná [1].

Chování při uložení ve vlhkém prostředí

Stejně jako u vzorků uložených pod vodou, tak také u vzorků uložených na vlhkém vzduchu můžeme pozorovat ztrátu pevnosti spojenou s příjmem vody do vzorku a následné bobtnání a rozpínání. Zde množství absorbované vody a rozsah expanze roste se zvyšující se relativní vlhkostí. Za těchto podmínek lze pozorovat nárůst hmotnosti do 10 % a lineární prodloužení do 0,8 %. Aktuální rozsah příjmu vody a expanze také záleží na podmínkách zpracování a tvrdnutí. Vzorky tepelně stlačované při 90 °C vykazují menší expanzi než vzorky zpracované stejným postupem, ale jen při 40 °C. Ztráta pevnosti může přesahovat 50 % a roste s relativní vlhkostí a časem tuhnutí.

Ve spojení s absorpcí vody, rozpínáním a ztrátou pevnosti se MDF cementy také vyznačují zřetelným nárůstem creepové deformace při expozici ve vodě. Tento efekt se zvětšuje s rostoucí relativní vlhkostí vzduchu.

Za stejných experimentálních podmínek se obecně všechny vlhkostní efekty zvětšují s rostoucím obsahem polymeru v MDF kompozitu [1].

3.2.7 MDF kompozity se zvýšenou odolností proti vodě a vlhkosti

MDF kompozity vyrobené z vysoce-hlinitanového cementu mají vysokou citlivost na vodu. Absorpce vody PVAI matricí vyúsťuje v obrovskou redukci mechanických vlastností. Byly tedy navrženy různé teorie, jak pozměnit odolnost proti vodě těchto polymerem modifikovaných cementů (např. zvýšení teploty lisování a sušení, přídavek síťujících či propojovacích činidel). Všechny tyto pokusy ale poskytly pouze limitované nebo nereprodukovatelné zlepšení. Jako klíčový faktor se bere čas potřebný k tomu, aby voda difundovala do objemu MDF kompozitu.

MDF kompozity stabilizované organickým nátěrem

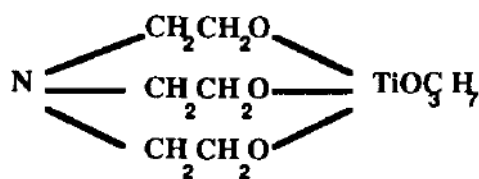
Jedním z možných způsobů, jak ovlivnit citlivost MDF materiálů na vodu a vlhkost, je ošetřit tyto materiály organickým nátěrem. Je možné použít širokou škálu nátěrů, které nemusí být nezbytně charakterizovány extrémně malou vodní permeabilitou. Vzorky takto ošetřené vykazují nárůst hmotnosti a objemu při uložení ve vodě jako u neošetřených, ale jak vysoký to záleží pouze na nátěru, který byl pro tuto aplikaci vybrán, a také na jeho vodní propustnosti. Ukázalo se, že nátěry s menší propustností povrchu jsou účinné proti pronikání vody do MDF materiálů. Na druhou stranu vzorek upravený vrstvou s větší permeabilitou dovolí průnik většímu objemu vody, ale ani tento vzorek se nemusí po delší expozici ve vodě zlomit či zhroutit. Jako vhodné organické nátěry se ukázaly být: epoxidové pryskyřice, roztok fluoropolymeru (oba mají velmi nízkou vodní permeabilitu) nebo málo rozpustné epoxidové pryskyřice a roztok epoxidů ve vodě a alkoholech (větší vodní permeabilita) [7].

MDF kompozity síťované přídavkem organotitanátového činidla nebo isokyanátových skupin

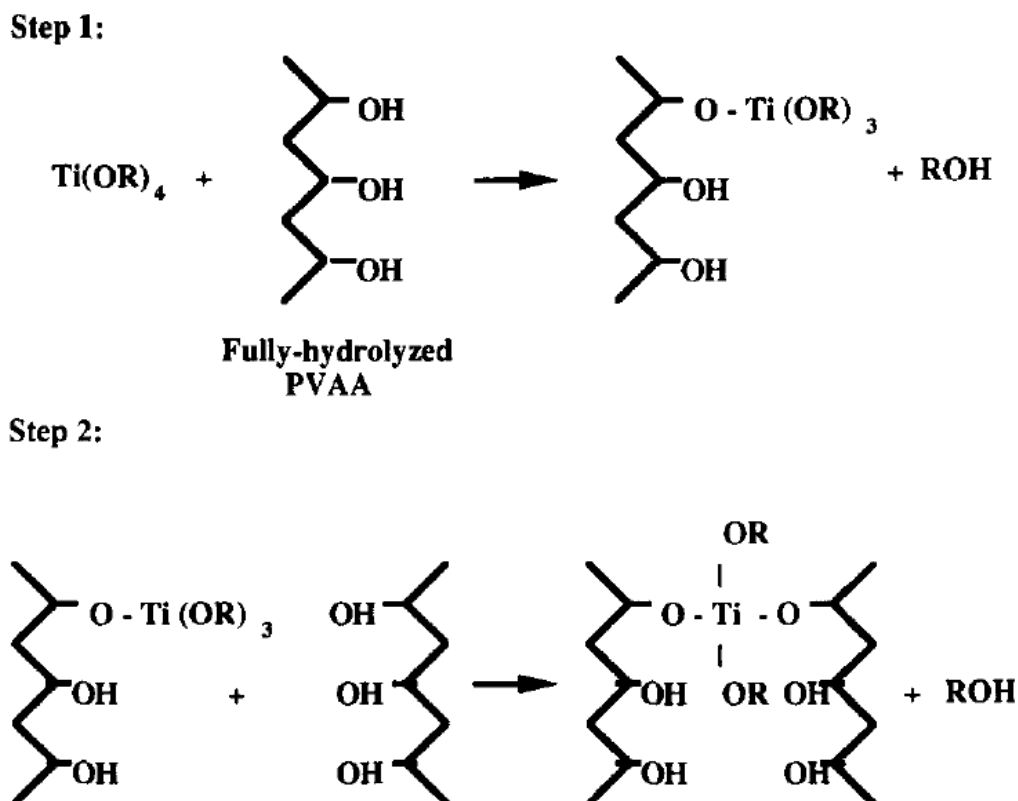
Lewis a kolektiv [8] studoval vlastnosti polymerní části a mezifázové oblasti MDF kompozitů. Zjistil, že polymerní část a mezifázová oblast spolu tvoří spojenou třídimensionální mikrostrukturu MDF cementů. Ale hlavní podíl na absorpci a transport vody má právě jen oblast polymerní části. Jejich práce je brzy přivedla k hypotéze, že polymerní matrice je primárně zodpovědná vůči citlivosti na vlhko. Z toho důvodu dále postupovali tímto směrem, změnit tuto oblast aby polymer byl imunní vůči vodě.

Výbornou přísadou se ukázalo být organotitanátové síťovací činidlo. Tato komerční přísada je kompatibilní s vysokým pH, které se vyvíjí během výroby MDF kompozitů, a také dobře síťuje PVAI. Chemicky je to směs různých chelátů, jeden z nich byl identifikován jako triethanoalamino-titanátový chelát (viz. obr.3.8). Zesíťovaný PVAI vznikne při reakci (obr.3.9), která může být iniciována při 100 °C nebo v prostředí s vysokým pH (pH 6–10) [8].

Dalším vhodným postupem jak docílit větší odolnost proti vodě je zařazení isokyanátových skupin k zesíťení polyvinylalkoholových řetězců díky urethanovým vazbám [1].



obr. 3.8 – Chemická struktura triethanoalamino-titanátového chelátu [8].



obr. 3.9 – Reakční sekvence mezi organotitanátovým činidlem a plně hydrolyzovaným polyvinyl alkoholem [8].

MDF kompozity síťované přidávkou křemičitanu sodného

Bylo také navrženo, že odolnost proti vodě MDF materiálů může být upravena díky in situ zesílení polymeru. To by mohla poskytnout kombinace portlandského cementu, vodného roztoku částečně hydrolyzovaného polyvinylalkoholu a křemičitanu sodného, který by působil jako síťovací činidlo [1].

MDF kompozity s přidávkou polyfosfátu sodného

Drabik a kol. [9] dosáhl redukcí vodní citlivosti MDF systému skládajícího se z kombinace sulfoaluminato-feriticko-belitického slínku a hydroxypropylmethyl celulózy přidáním polyfosfátu sodného do původní směsi. Toto zlepšení bylo připisováno tvorbě Al(Fe)-O-C(P) síťovacích můstků ve vytvrzeném materiálu.

Odolnost MDF cementů ke zvýšeným teplotám je omezena přítomností organické komponenty. Okolo 500 °C je polymer vypálený a s tím je spojená i zřetelně klesající pevnost materiálu. Zde bylo také vyvinuto úsilí vytvořit materiály jako MDF kompozity, ve kterých by roly organického polymeru zastupoval polymer anorganický, specificky polyfosfát sodný. Touto cestou byla dosažena pevnost v ohybu okolo 30 MPa a to u kombinace s vápenato-hlinitanovým cementem. Výsledné reakční produkty obsahující fosfátové skupiny se zdály být amorfní.

3.2.8 Aplikace MDF kompozitů

MDF materiály na sebe upoutaly velkou pozornost díky jejich atraktivním vlastnostem a potenciálu uplatnění v mnohých aplikacích. Doposud však byly MDF materiály vyráběny pouze v omezeném množství. Rozmanitost možných uplatnění těchto materiálů je velká a může zahrnovat:

- pancéřování: osobní brnění, obrněná vozidla, protistřepinová ochrana, atd.
- nosné strukturní elementy: podlahy, stropy, příčky, nosníky, atd.
- tenkostěnné skořepinové konstrukční prvky
- uložení jaderného odpadu
- přeprava plynů a kapalin: trubky, nádrže
- plastikářský průmysl: zařízení pro továrny na plasty, části lisů, atd.
- matrice na obložení brzd (náhrada fenolických pryskyřic užívaných dodnes)
- aplikace v elektroinženýrství

Ve srovnání s kovy je zřetelný rozdíl při použití MDF materiálů, že mohou být formovány při nízkých teplotách a nepotřebují strojové obrábění [1].

3.3 Cement

Cement je práškové hydraulické pojivo, které po smíchání s vodou tuhne a tvrdne. Jeho schopnosti pojít jiné sypké látky v pevnou hmotu se využívá při výrobě betonových nebo maltových směsí.

Při výrobě cementů je základní surovinou vápenec. Dalšími přísadami jsou slíny a slinité vápence, křemičitý písek, kazivec, nebo železná ruda. Při výrobě směsných cementů se při mletí slínů používá ještě zásaditá vysokopecní struska nebo popílků.

Při výrobě se postupuje se tak, že se surovina nejprve rozdrť v drtičích a uloží na skládku, ze které se postupně odebírá. Potom se rozemílá na moučku v kulových mlýnech a ukládá do zásobníků. Dále se zjišťuje její přesné chemické složení a podle výsledků se přidávají další přísady. Po přidání přísad je uložena do homogenizačních sil, kde se vše promíchá stlačeným vzduchem. Ze sil jde surovina do předehříváče, ve kterém se z ní vypařuje voda a z vápenců se uvolňuje oxid uhličitý. Z předehříváče surovina putuje do rotačních vypalovacích pecí (o průměru cca 3 m a délky cca 15 m) se sklonem. Při dosažení teploty 1 300 °C dochází k reakci mezi oxidy vápníku, křemíku a hliníku. Vytvoří se trikalciumpsilikát, dikalciumsilikát a trikalciualuminát. Tato reakce probíhá pouze na povrchu. Teprve při dosažení 1 400 °C začne reakce probíhat do hloubky a začne se vytvářet slínek. Slínek se po opuštění pece zchlazuje a nastává krystalizace. Utvářejí se hlinitany, železohlinitany a tetrakalciumaluminátferit. Slínky se odváží na skládku, kde se nechají uležet, aby se uvolnil oxid vápenatý. Pak se slínky semelou se sádrovcem a dalšími přísadami na jemný prášek, který se ukládá do pytlů nebo zásobníků [10].

3.3.1 Portlandský cement

Portlandský cement je hydraulické pojivo, které je primární přísadou pro výrobu betonu. Beton je nejvíce používaný konstrukční materiál na celém světě. Je odhadováno, že se každý rok vyrobí 1 200 – 2 400 kg betonu na jednoho obyvatele celé populace. A pro tento důvod je o portlandský cement nebo jemu podobným obrovský zájem [11].

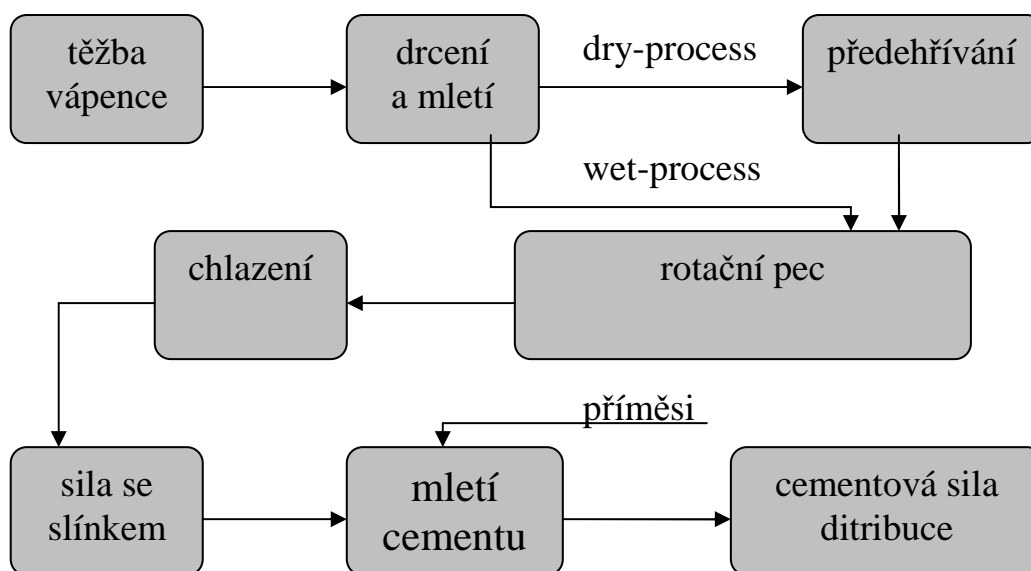
3.3.1.1 Výroba portlandského cementu

Zdroje surovým materiálů používaných pro výrobu portlandského cementu:

Tabulka č. 6 – Zdroje surových materiálů [11].

vápník	křemen	hliník	železo	sulfát
vápenec	jíl	jíl	jíl	sádrovec
jíl	písek	bauxit	železná ruda	sádra
zemina	–	–	pyrit	anhydrit

Jsou dvě metody na výrobu portlandského cementu známé jako wet-process a více modernější dry-process. Ačkoli se dnes oba procesy stále používají, suchý proces začal nahrazovat mokrý proces již asi před 60 lety pro svou velkou energetickou efektivitu (snížení energetické spotřeby na 50 %).

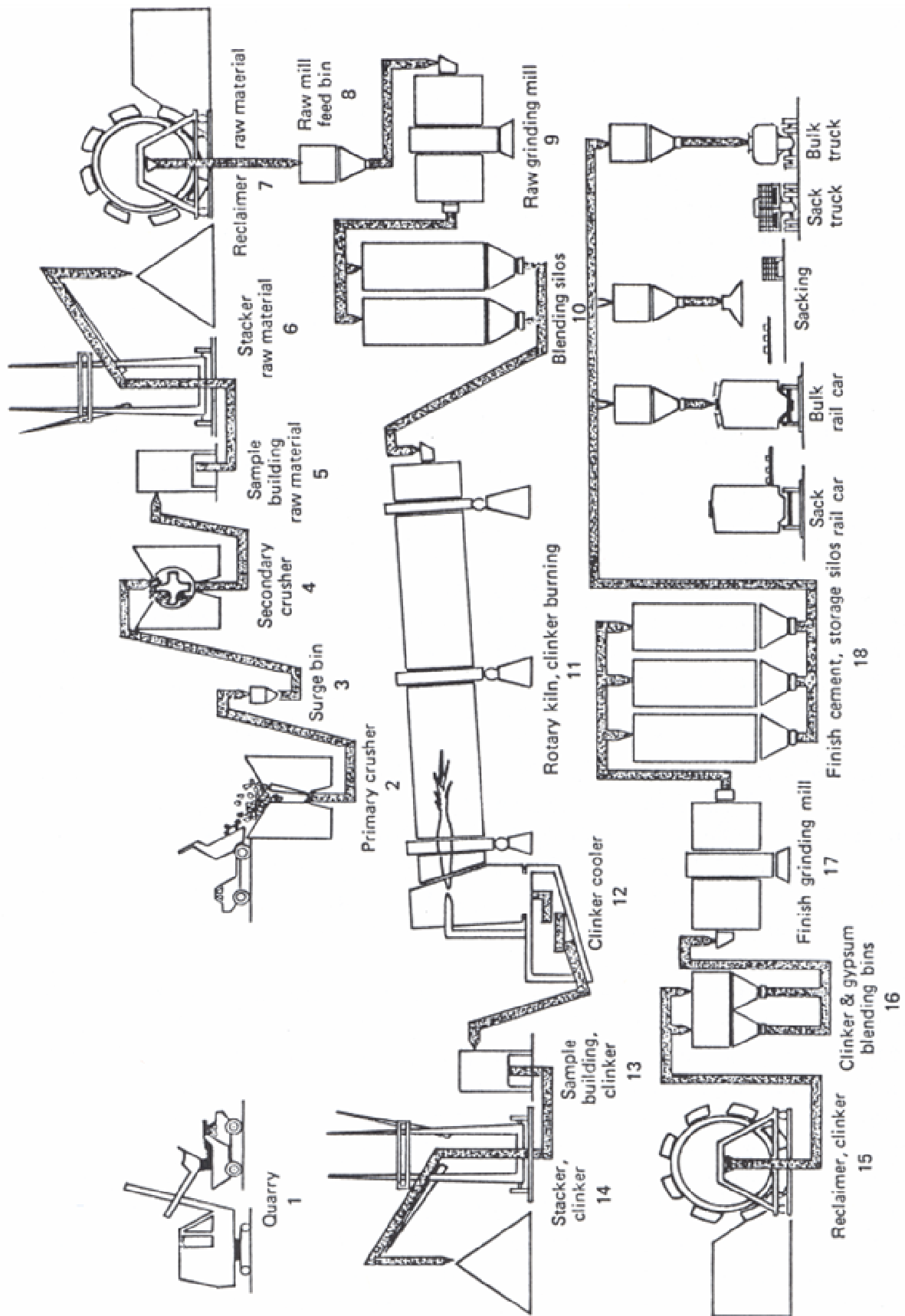


obr. 3.10 – Schématické znázornění výroby cementu [11].

V cementářské chemii je obvykle zvykem používat zjednodušené označení, kde oxidy vápníku, křemíku, hliníku a železa jsou presentovány jako C, S, A a F. Trikalciumsilikát by se normálně psal jako $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, ale v tomto systému názvosloví se zjednoduší na C_3S . Voda, H_2O , je psána jako H [11].

Portlandský cement je v podstatě směs kalcium silikátů a obsahuje především trikalciumsilikát a dikalciumsilikát, které jsou psané zkratkou C_3S a C_2S . Také jsou přítomné trikalciualuminát (C_3A) a tetrakalciumaluminátferit (C_4AF). Typické hmotnostní rozložení pro obyčejný portlandský cement je:

C_3S	60 %
C_2S	15 %
C_3A	8 %
C_4AF	10 %



obr. 3.11 – Proces výroby cementu [12].

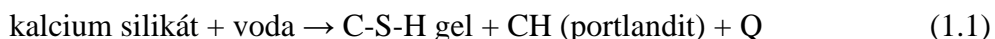
3.3.1.2 Hydratace portlandského cementu

Hydratace portlandského cementu je velmi složitý proces. Můžeme ho rozdělit do několika částí.

Hydratace křemičitanů

Nejvíce nápadná změna je transformace malého povrchu nezhydratovaných sloučenin na gel. Povrch, který podlehně chemické reakci, vzroste až tisíckrát po kompletní hydrataci.

Reakční procesy C_3S a C_2S se zřetelně liší, ale finální produkty hydratace jsou po chemické stránce identické. Následující rovnice je pouze schématická.



C_3S je primárně zodpovědný za vytvrzovací reakce v ranných stádiích hydratace během několika pár dní a týdnů. C_2S , o hodně méně reaktivní složka, je zodpovědný za další vývin pevnosti, který se protahuje na měsíce i roky.

Jak je vidět z předešlé reakce, dalším hlavním produktem hydratace kromě CSH gelu je hydroxid vápenatý ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), který je těsně protkaný v mikrokrytalické struktuře CSH.

Hydroxid vápenatý nepřispívá k pevnosti. Nicméně má pár zajímavých vlastností. Může reagovat v betonu s rozptýlenými křemičitými a hlinitanovými materiály za vzniku nerozpustných sloučenin, které se podílejí na tvorbě pevnosti. Tyto reakce jsou běžně označovány za pucolánské reakce.

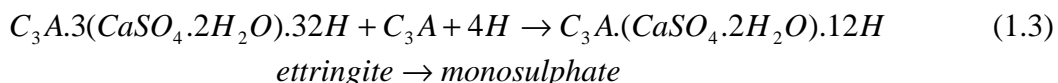
pH cementové pasty je vysoké, přibližně okolo 12,5 kvůli $\text{Ca}(\text{OH})_2$, a to pasivuje a chrání vyztužující železo v betonu proti korozi. Tento ochranný efekt může být redukován reakcí hydroxidu vápenatého s oxidem uhličitým přítomným ve vzduchu. Tato reakce způsobuje tvorbu nerozpustného uhličitanu vápenatého, což způsobí, že pH klesne a ochranný efekt zaniká. Tato reakce závisí na použitém cementu, vodním součiniteli, permeabilitě betonu a klimatických podmínkách [11].

Hydratace hlinitanů

Hydratace hlinitanů je obrovsky ovlivněná přítomností sádrovce. Bez přítomnosti sádrovce ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) je reakce C_3A s vodou velmi prudká a vede k okamžitému ztuhnutí pasty. V přítomnosti sádrovce probíhá reakce jinak. Sádrovec reaguje s C_3A za tvorby trikalciumptrisulfát-aluminát hydrátu zvaného ettringit:



Když je všechen sádrovec spotřebován, ettringit reaguje s C_3A za tvorby monosulfátového hydrátu:



C_4AF reaguje se sádrovcem ve stejném tvaru ale mnohem pomaleji. Hydratace hlinitanů má velký význam, protože ovlivňuje ztuhovací vlastnosti cementu [11].

Mechanismus a kinetika hydratace

Různé teorie jsou navrhovány k vysvětlení tuhnutí a tvrdnutí cementu. První a nejstarší je Le Chatelierův princip, který říká, že všechny cementové složky nejdříve vytvoří roztok

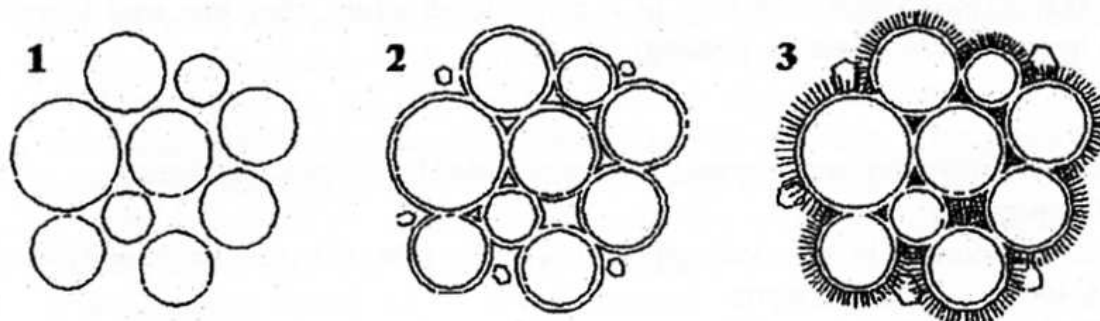
a poté rekrystalizují propletené formy. Koloidní teorie, prvně navržená W. Michaelisem, říká, že kohezní síly z tvorby koloidního gelového systému, který nastane během rozpuštění cementových složek, řídí tvorbu pevné fáze.

V cementové pastě za normálních podmínek většinou neproběhne hydratační proces kompletně. Až po několika letech typická mikrostruktura ukazuje, že zbytková zrna nezhydratovaného cementu se začlenila do matrice, jejíž hlavní složkou je CSH gel. Důvod je ten, že během hydratace tvoří reakční produkty obal okolo cementových zrn a tyto obaly postupně zabraňují přístupu vody k nezhydratovanému materiálu. Přítomnost nezhydratovaného slínkového materiálu může mít docela zajímavé efekty. Je možné, pokud se v betonu vyvine mikrotrhlina, že se beton díky tomuto materiálu může sám obnovit hydratací (autogenní hojení).

Proces hydratace může být urychlen nebo zpomalen různými opatřeními:

- Teplotou – to je velice důležitá a praktická aplikace. Rychlost hydratace roste zhruba dvakrát za každých 10 °C.
- Změna jemnosti cementu – větší jemnost znamená větší reaktivní povrch a tím i větší rychlost hydratace.
- Změnou složení cementu

Zvyšování rychlosti hydratace a tím i vyvíjení brzké pevnosti má obvykle za následek snížení mezní pevnosti. Jeden důvod pro tento jev je, že mikrostruktura cementu podrobeného rychlejší hydrataci je obvykle hrubější a méně příznivý pro vyvíjení pevnosti. Další důvod je, že vysokou rychlostí hydratace se většina produktů tvoří okolo nehydratovaných částic a tím překáží pozdější hydrataci. Na druhou stranu, zpomalení dovolí tvorbu mikrokrytalické nebo spíše gelové struktury, která je rozhodující pro vysokou pevnost [11].



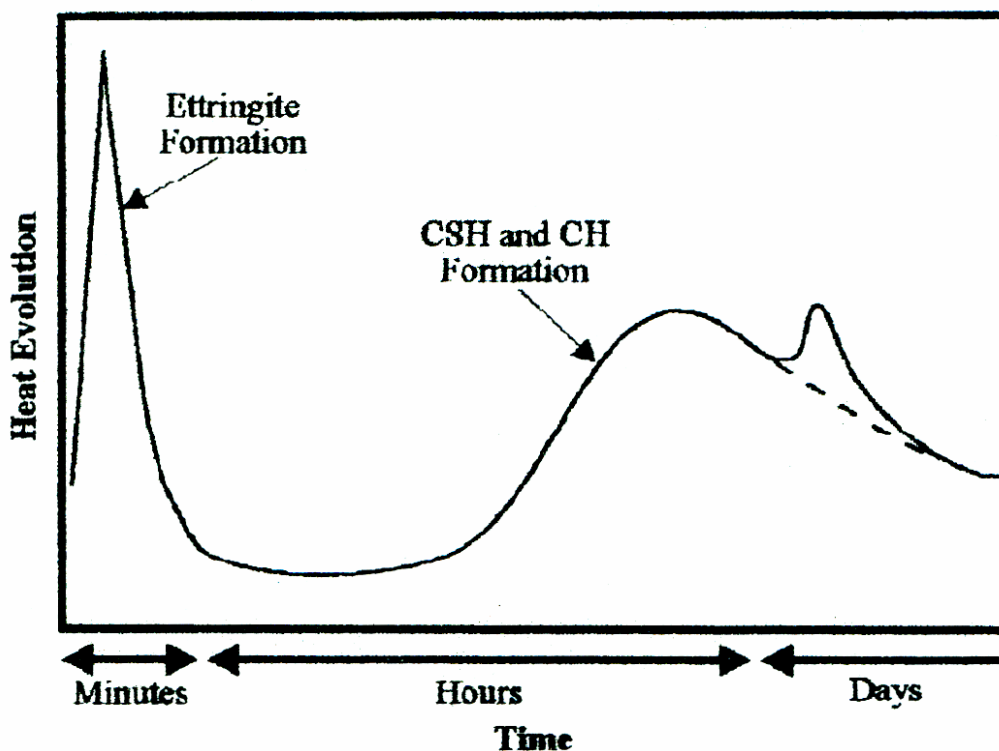
obr. 3.12 – Schématicky znázorněné stupně hydratace portlandského cementu [11].

Proces začíná na obrázku číslo jedna za přidavku vody, která obklopí jednotlivá zrna cementu. Brzy poté se okolo zrn objeví obalový gel (2). Začínají být patrné hranaté krystaly hydroxidu vápenatého, které se vyvíjí jako vedlejší produkt hydratace silikátů. Nakonec se objeví trubková vlákna hydrátovaného kalciumsilikátu (3). Propletení těchto vláken jak hydratace pokračuje váže cement a další komponenty směsi v tuhý materiál [11].

Hydratační teplo

Během procesu hydratace se teplo uvolňuje. To znamená, že reakce je exotermická. Mezi typické podmínky patří, že teplota cementové pasty může vzrůst až o desítky stupňů. Tento jev může způsobit problémy ve struktuře betonu jehož objem je velký. Platí, že okolo 30 %

celkového tepla je generováno první den po zamíchání a okolo 50 % v prvních třech dnech. Protože je tepelná vodivost betonu malá, téměř jako izolátor, tak se teplo kumuluje uvnitř betonu. Výsledkem může být, že teplota první den vzroste na 50 °C, což by znamenalo teplotní expanzi a kontrakce by mohli vést k praskání betonu. Proto se musí zavádět příslušná opatření. Teplo hydratace může mít rozmanitý rozsah regulováním jemnosti a složení cementu. Snižováním obsahu C_3A a C_2S bude mít za následek menší vývoj tepla při hydrataci. Křivka tepelné závislosti nám dává informace o rozsahu a rychlosti hydratace. Ale také nám řekne něco málo i o struktuře materiálu a je nezbytná k jednoduchému zjištění vývoji pevnosti [11].

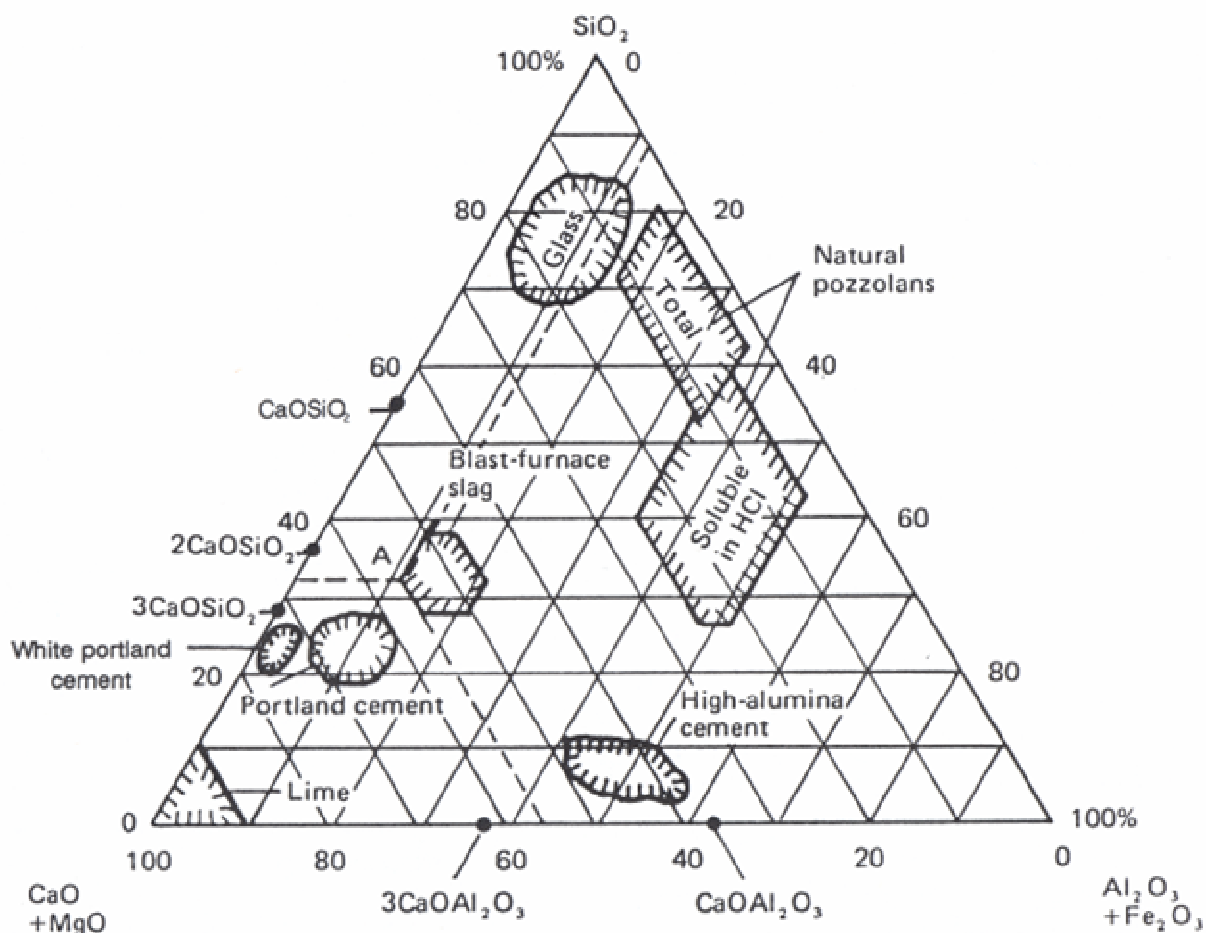


obr. 3.13 – Teplotní závislost během hydratace cementu [11].

Tento graf ukazuje vývoj tepla jak portlandský cement tuhne a začíná tvrdnout. První ostrý vrchol reprezentuje prudký exotermický proces zahrnující tvorbu ettringitu. Následný pokles představuje indukční periodu, která je pravděpodobně výsledkem inhibice hydratace. Ta je způsobena tvorbou obalu okolo cementových zrn. Obal poté praskne reakce pokračuje a teplota stoupá k druhému píku. Přeměna ettringitu na monosulfát představuje třetí pík [11].

3.3.2 Hlinitanový cement

Vysoce-hlinitanový cement (HAC) je používán v malé míře ve srovnání s portlandským cementem. Jeho technický význam pramení ve speciálních vlastnostech, jako například vysoká počáteční pevnost, dobrá ohnivzdornost a tak dále. Vysoce-hlinitanový cement je dražší než portlandský cement. Termín vysoce-hlinitanový cement se začleňuje do třídy hydraulických cementů. Základní složkou všech těchto cementů jsou kalcium-alumináty. Hranice normálního složení jsou ukázány na obr.3.14. [12].



obr. 3.14 – Obvyklé hranice složení oxidů pro několik cementových materiálů [12].

Ačkoli hydraulické vlastnosti kalcium-aluminátů byly známy již od roku 1850, první vhodná metoda pro komerční výrobu vysoce-hlinitanového cementu byla vyvinutá Julesem Biedem a patentována v roce 1908 ve Francii [12]. Komerční výroba se rozběhla roku 1914 ve firmě Lafarge ve Francii. V Československu se hlinitanový cement začal vyrábět od roku 1930 pod názvem Bauximet v cementárně v Ladcích. Směs bauxitu a vápence se tu drtila v čelistových a kladivových drtičích, sušila v bubnových sušárnách a mlela ve sdružených mlýnech. Pak se do ní přidávalo asi 14 % vody, aby se ní mohly vylisovat cihly, které se vypalovaly asi za 1 200 °C v kruhové peci. Dále se rozdrtily a pomlely na maltovinu. Občas se hlinitanový cement vyráběl v cementárně v Čížkovicích tavením v elektrické odporové peci. Zpracovával se jen pro speciální účely [13]. V současnosti se vysoce-hlinitanový cement vyrábí v mnoha zemích světa.

3.3.2.1 Výroba a složení vysoce-hlinitanového cementu

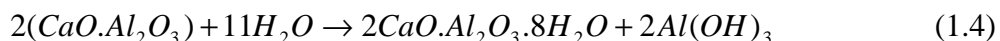
Výchozími surovinami pro výrobu hlinitanového cementu jsou vápence a bauxit. Bauxit je možné nahradit kyanitem, místo vápence lze použít pálené vápno (hlavně pro výrobu v elektrických pecích). Zpravidla se mísí bauxit s vápencem v poměru 1: 1. Suroviny by také neměly obsahovat mnoho SiO_2 (max. 4-8 %), k tomu aby se zabránilo vzniku C_2S a C_2AS (gehlenitu). [13, 14]

Nejčastěji se vyrábí tavením ve vysoké nebo elektrické obloukové peci. Technologii tavení lze rozdělit do dvou skupin: jednoduché tavení a redukční způsob tavení. Jednoduchý způsob tavení spočívá v tepelném zpracování surovin při teplotě 1 500-1 600 °C v oxidačním nebo mírně redukčním prostředí. Při tomto způsobu se využívají rotační pece podobné rotačním pecím na portlandský cement nebo plamenné pece. Tento způsob je využíván už jen zřídka. V současné době se používá téměř výhradně tavení v redukčním prostředí. Jako zařízení se používají vysoké pece nebo elektrické obloukové pece. Vysoké pece se podobají agregátům na výrobu litiny. Surovinová směs sestává ze železitého bauxitu, vápence, starého železa a koksu. Vznikají dvě vrstvy, v horní části pece při teplotě 1 600 °C – 1 700 °C vzniká hlinitanová tavenina a ve spodní za teploty 1 450 – 1 550 °C surové železo. Tavenina se chladí do 1 400 °C velmi intenzivně, neboť je nezbytné zabránit krystalizaci gehlenitu, který nevykazuje hydraulické vlastnosti. Od této teploty nastává zpomalení chlazení, protože vznikají kalcium-alumináty. Dalším způsobem je slinování briket nebo granulí z jemně mleté směsi surovin při teplotách kolem 1 250 °C. V těchto podmínkách probíhají reakce v pevném stavu za vzniku velmi malého množství kapalné fáze. Na rozdíl od portlandského cementu není nutná velká jemnost, protože produkt je při styku s vodou reaktivnější. Je to zapříčiněno větší reaktivností hlavních mineralogických fází zejména CA. [13, 14]

Slínek vysoce-hlinitanového cementu se skládá z řady kalcium-aluminátů, směsí obsahujících železo, beta dikalciumsilikátu a dalších minoritních složek. Podstatně méně je známo složení směsi vysoce-hlinitanového cementu než složení směsi portlandského cementu. Přibližné složení je 5 – 15 % SiO₂; 35 – 55 % Al₂O₃; 30 – 45 % CaO; 5 – 15 % Fe₂O₃. Mineralogické složení lze nalézt ve fázovém diagramu soustavy CaO - Al₂O₃ - SiO₂. Je zřejmé, že monokalcium aluminát (CaO.Al₂O₃) je nejvýznamnější složka, protože to je ona, která je zejména zodpovědná za specifické cementové chování nalezené v tomto druhu cementu. Tato složka je pomalu tuhne, ale následně tvrdne s ohromnou rychlostí. Vysoce-hlinitanové cementy, které se vyznačují nejvyšší počáteční pevností, obvykle obsahují méně než 5 % siliky. Dále je ještě hodně zastoupen CA₂ a C₁₂A₇. CA₂ prokazuje nízkou termální expanzi a dobré tepelné vlastnosti. Má ovšem slabší hydraulické vlastnosti. To se projevuje tím, že se neúčastní primárního nárůstu pevnosti HAC a jeho hydratace probíhá delší dobu. Přítomny můžou být také fáze C₂AS, C₂S a aluminoferrity C₄AF a C₆AF₂. Vznik jednotlivých fází závisí především na poměru CaO/Al₂O₃ při výpalu. Mineralogické složení je zodpovědné za charakteristické vlastnosti HAC. [12]

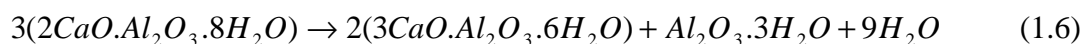
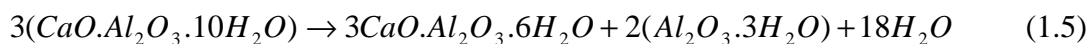
3.3.2.2 Hydratace hlinitanů

Tuhnutí a tvrdnutí HAC se vyznačuje velmi rychlým nárůstem pevnosti a vývojem velkého množství hydratačního tepla. Při tuhnutí nastává rychlá hydrolyza a hydratace hlavní aktivní fáze. Lze psát zjednodušené schéma [14]:



Vznik hydratačních produktů je silně ovlivněn teplotou hydratace. Do teploty 20 °C vzniká jako hlavní fáze CAH₁₀. Její vznik je spojen s úbytkem CA. Stopově se také vyskytují C₂AH₈, AH₃. Při teplotách 20 – 50 °C je hlavní fází C₂AH₈. Stopově se vyskytuje C₃AH₆. Nad 50 °C se stávají hlavními fázemi C₃AH₆ a AH₃. Mezi teplotou 25 – 29 °C dochází ke zpomalení tuhnutí. Je to způsobeno horší hydratací CAH₁₀. Při této teplotě CAH₁₀ vzniká částečně jako amorfni struktura a je obklopen zrny nezhydratovaného cementu.

Hydráty jsou nejdříve tvořeny hexagonálními krystaly, které mají později tendenci přecházet na více stabilní kubickou formu $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, obzvláště při teplotě vyšší než $30\text{ }^\circ\text{C}$ a současné přítomnosti vody. Při přeměně nejdříve vznikají amorfni produkty a následně dochází k vytvoření stabilní sloučeniny C_3AH_6 . Tento jev tzv. konverze je doprovázen ztrátou pevnosti HAC. Za snížení pevnosti je především zodpovědná konverze CAH_{10} a C_2AH_8 :



To má za následek změnu objemu částic a tím pádem i vzrůst pórovitosti HAC. Konvertovaný HAC je také méně odolný vůči agresivním látkám (sírany, kyselá koroze atd.). Je také důležité, že se v průběhu hydratace nevyvíjí žádný volný oxid vápenatý, což je pravděpodobně důvod, že pH vysoce-hlinitanové cementové pasty je nižší (okolo 10) než je u pasty z portlandského cementu [12, 14, 15].

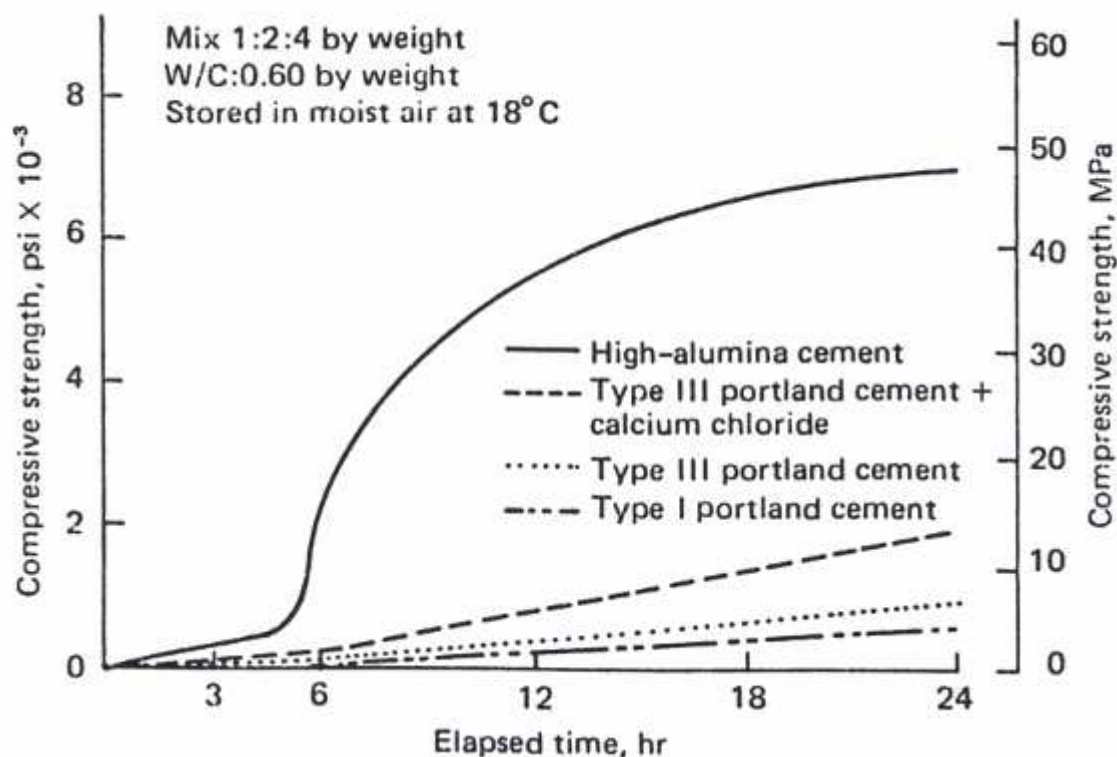
3.3.2.3 Vlastnosti a použití hlinitanových cementů

K hlavním vlastnostem HAC patří velmi rychlý nárůst pevnosti za běžných teplot. Po 12 až 24 hodinách dosahuje HAC pevností, které portlandský cement dosahuje až po 28 dnech. Po delší době však dochází k poklesu pevnosti, která byla příčinou kolapsu několika HAC konstrukcí. Dále při hydrataci dochází k rychlému uvolňování hydratačního tepla, což umožňuje provádění betonářských prací i za nižších teplot; na druhé straně to může vést k přehřátí masivních konstrukcí. HAC je odolný vůči síranovým a uhličitánovým vodám, zejména mořské vodě. HAC lze využít také k výrobě žárobetonů, protože velmi dobře odolává zvýšeným teplotám [13, 14].

Navzdory chemickým rozdílům jsou důležité technické vlastnosti vysoce-hlinitanových cementů stejné (barva, specifická hmotnost, jemnost, celkové množství tepla při hydrataci, skladovatelnost, atd.), samozřejmě že ne vždy identické, jako u portlandského cementu. Zpracovatelnost, mrazuvzdornost, nepropustnost, smrštění a tepelná roztažnost vysoce-hlinitanových cementů jsou také uspokojivé. Jsou zde ale také malé rozdíly, například: vysoce-hlinitanové cementy potřebují méně vody pro vytvoření normální konzistence, obvyklý interval mezi začátkem a koncem tuhnutí je kratší, asi okolo 30 – 40 minut, časy konce tuhnutí jsou méně citlivé na vodní součinitel, rychlost počáteční tvorby tepla je vyšší, okolo $9\text{ cal}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{hr}^{-1}$. Důležitější je, že vysoce-hlinitanové cementy mají velmi vyšší odolnost proti sulfátům a slabým kyselinám. Vlastnost, na které se podílí absence volného hydroxidu vápenatého v hydratovaném vysoce-hlinitanovém cementu. Tyto cementy, obzvláště bílé hlinitanové cementy a vysoce-hlinitanové cementy s velkým množstvím složky kalcium-dialuminátu, mají také daleko vyšší ohnivzdornost. Používají se například v kotlích a pecích do teplot okolo $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Betony z vysoce-hlinitanového cementu ztrácejí pevnost během vystavení vysoké teploty, stejně jako u betonu z portlandského cementu, ale asi od $700\text{ }^\circ\text{C}$ nahoru začínají podléhat reakcím, které tvoří keramické vazby v agregátech.

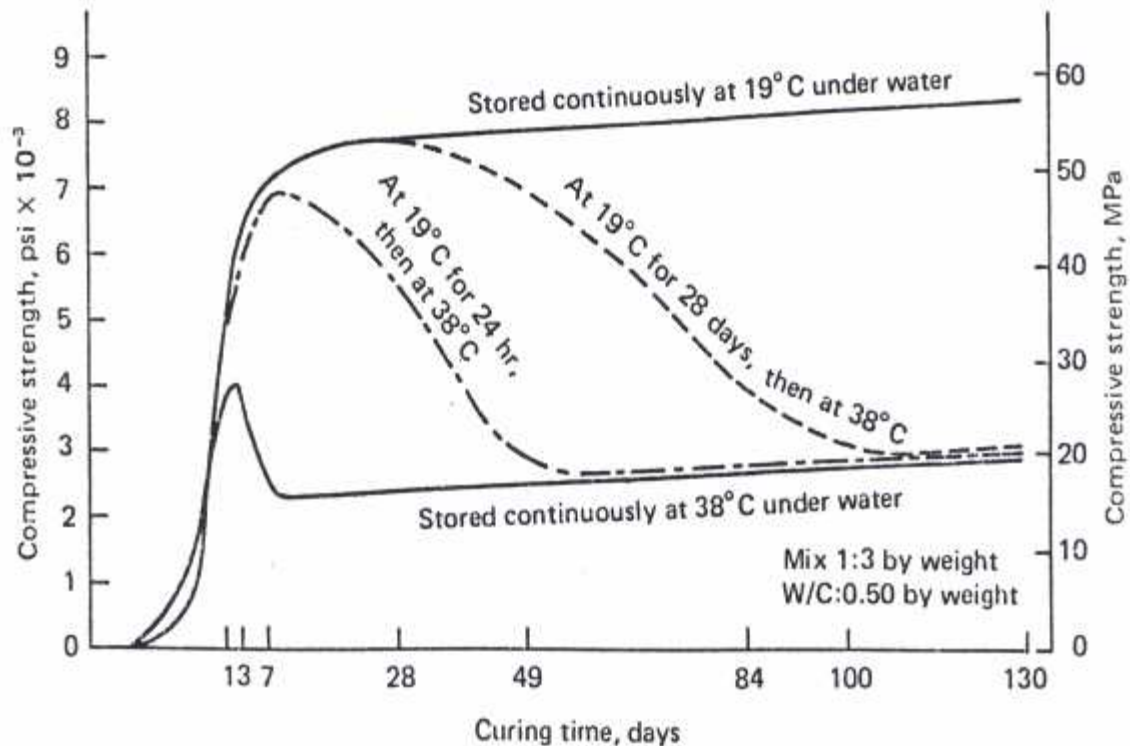
Další rozdíly jsou ve vytvoření brzké pevnosti. Přestože je zde mnoho variant v počáteční fázi tuhnutí vysoce-hlinitanových cementů různých původů, všechny tyto cementy jsou rychle tuhnoucí. Cementy obsahující málo oxidu křemičitého dávají při vodním součiniteli okolo 0,5 (hm) pevnost betonu okolo 4000 psi (27 MPa) po šesti hodinách. Další příklad je uveden na obrázku obr. 3.15, kde je nárůst počáteční pevnosti vysoce-hlinitanového cementu (málo

SiO₂) srovnáván s portlandským cementem. Pevnost betonu z portlandského cementu je asi poloviční než betonu z vysoce-hlinitanového cementu po 90 dnech. Nadřazenost vyvíjení pevnosti vysoce-hlinitanového cementu je ještě více viditelná při použití za velmi nízkých teplot.



obr. 3.15 – Vývoj počáteční pevnosti betonu vyrobeného z vysoce-hlinitanového cementu a z portlandských cementů [12].

Navzdory těmto důležitým výhodám je strukturní použití vysoce-hlinitanového cementu omezené, protože již za mírně vzrostlé teplotě a v přítomnosti vody může docházet k permanentní redukci pevnosti betonu z tohoto cementu. Typický příklad je na obr. 3.16, který zřetelně znázorňuje nepříznivý efekt vytvrzovací teploty při 38 °C za různých podmínek, následné slábnutí betonu a větší relativní ztrátu pevnosti. Redukce pevnosti je přisuzována vzrůstu interní pórozity zatvrdlé pasty, to je následek spontánní přeměny hexagonálních krystalů kalcium hlinitanových hydrátů na kubickou formu, která má menší objem. Tato přeměna může nastat kdykoli v životě betonu za proměnlivých podmínek jako je horko a vlhko. Toho už si dříve všiml Bolomey v roce 1927. Kompletně vysušený beton nepodléhá konverzi, ale jestliže beton stále obsahuje nějakou záměsovou vodu ve volném stavu, tak konverze může probíhat velmi jednoduše. Konverze probíhá rychlostí, která závisí na mnoha faktorech: teplota, vodní součinitel a další. Redukce pevnosti betonu se zdá být stoupající se stoupajícími již zmíněnými faktory. Teplotní podmínky, obzvláště během prvních 24 hodin, jsou extrémně důležité pro pevnost v budoucích letech [12].



obr. 3.16 – Redukce pevnosti malty vyrobené z vysoce-hlinitanového cementu při různých podmínkách vytvrzování [12].

Doporučený postup pro použití vysoce-hlinitanových cementů je udělat beton s malým vodním součinitelem, použít ledovou vodu, držet teplotu betonu pod 23 °C, stlačit ho do tenkých vrstev a držet okolní teplotu pod 30 °C. Jinak proporcionální procedura je založena na stejném principu jako u betonů z portlandských cementů. Po dobu 24 hodin od vytvoření pasty musí být beton intensivně ošetřován. Uložení vysoce-hlinitanových cementů při teplotě vyšší než 30 °C je také nevhodné.

Tepelné ošetřování vysoce-hlinitanových betonů je obyčejně zakázáno. Mělo by být zmíněno, že takovéto betony s malým vodním součinitelem dosahují pevnosti v tlaku vyšší než 6000 psi (41 MPa) v prvních 15 až 20 minutách při ošetřovací teplotě 100 °C.

Vlastnosti vysoce-hlinitanových betonů mohou a nemusí být upraveny příměsemi, jako třeba redukcí vody, provzdušňujícími přísadami a tak dále. Například superplastifikátory se ukázali být méně výhodné u těchto cementů než u portlandských cementů. Směsi vysoce-hlinitanového a portlandského cementu mají obvykle krátkou dobu tuhnutí a malou pevnost, proto je použití těchto směsí v normálních konstrukcích zakázáno [12].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část práce byla zaměřena na studium různých MDF kompozitů a jejich chování při různých podmínkách vytvrzování a zrání těchto materiálů. Zkoumal se vliv jak různých vytvrzovacích teplot, tak i vliv odlišného uložení v době zrání. Obzvláště byl kladen důraz na vysvětlení pochodů v MDF cementu při uložení ve vodě a vlhku. Otázkou byly změny vnitřních struktur při tomto uložení a celkové ovlivnění mechanických vlastností MDF materiálů. Toto vysvětlení nám mohla nastínit zkouška v tahu za ohybu, nebo také analytické metody jako např. infračervená spektrometrie a energodisperzní analýza. Ke zjištění vnitřní struktury byl použit optický mikroskop.

4.1 Příprava vzorků

4.1.1 Použité chemikálie

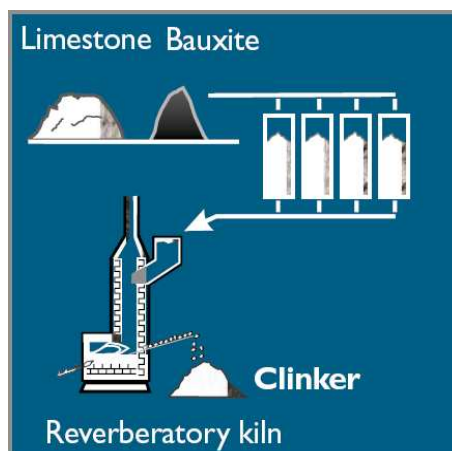
Hlinitanový cement Secar 51
Polyvinylalkohol Sloviol® P 88-10
Superplastifikátor Glenium ACE 40
Destilovaná voda

Hlinitanový cement

Použitý hlinitanový cement v tomto experimentu je Secar 51, jehož výrobcem je firma Lafarge z Francie.

Secar 51 je hydraulické pojivo s minimálním hlinitanovým podílem 50 %. Hlavními komponentami Secaru 51 jsou kalcium-alumináty, které tvoří ideální pojivo pro žáruvzdorné aplikace. Secar 51 je obzvláště bohatý na monokalcium-aluminát ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), který poskytuje vynikající mechanické vlastnosti. Dále zde mohou být přítomny tyto sloučeniny: $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$, $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ a další. Kombinace malého množství oxidu železitého obsaženého v Secaru 51 a vhodného kameniva nám poskytuje beton odolný proti přítomnosti oxidu uhelnatého nebo jiné redukční atmosféry [16].

U firmy Lafarge se většina cementů vyrábí tavením surových materiálů. Směs vápence a bauxitu je umístěna ve stojaté části plamenové peci ve tvaru L. Surový materiál je přehříván a pálen kouřovými plyny, poté přejde do horizontální části pece, kde se roztaví a zhomogenisuje [17].



obr. 4.1 – Proces výroby AC ve firmě Lafarge [17].

Tabulka č. 7 – Základní vlastnosti hlinitanového cementu Secar 51 [16].

	Typické rozmezí	Specifický limit
Chemické složení (%)		
Al ₂ O ₃	50,8 - 54,2	> 50,0
CaO	35,9 - 38,9	< 40,0
SiO ₂	4,0 - 5,5	< 6,0
Fe ₂ O ₃	1,0 - 2,2	< 2,5
MgO	< 1,0	-
TiO ₂	< 4,0	-
K ₂ O + Na ₂ O	< 0,5	-
Jemnost		
Specifický povrch (cm ² /g)	3750 - 4250	> 3700
Zbytek nad 90 μm (%)	-	< 5,0
Doba tuhnutí (min)		
Počátek tuhnutí	190 - 270	> 150
Konec tuhnutí	210 - 300	< 330
Mechanické vlastnosti - pevnost v tlaku (MPa)		
po 6 hodinách	20 - 55	> 15
po 24 hodinách	55 - 85	> 50

Polyvinylalkohol

Použitý polyvinylalkohol Sloviol® P 88-10 se vyrábí alkalickou hydrolyzou polyvinylacetátu v metanolu a suspenze PVAI se následně suší ve vakuové sušárně. Vyrábí ho Novácké chemické závody, a.s. na Slovensku. Sloviol® P 88-10 je prášek bílé až nažloutlé barvy, vysoko hygroskopický, nevýrazného zápachu, dobře rozpustný ve vodě, odolný vůči benzínu a většině organických rozpouštědel. Důležitou užitkovou vlastností je jeho zdravotní neškodnost jako polymeru. Pro experiment byl použit polymer nadrcený, a to částice větší než 0,125 μm. V následující tabulce jsou uvedeny další technické parametry [18].

Tabulka č. 8 – Základní vlastnosti polyvinylalkoholu Sloviol® P 88-10 [18].

Parametry Sloviolu® P 88-10	
stupeň hydrolyzy	86,8 mol %
viskozita 4% vod. roztoku	11,6 mPa.s
prchavé látky	1,60 %
pH 4%-ního vod. roztoku	5,2
obsah popela	0,32 %

Superplastifikátor

GLENIUM ACE 40 (výrobce Degussa) je inovovaný superplastifikátor druhé generace polymerů polykarboxyetherů, zvláště vyvinutý pro beton s vysokou teplotou. Mezi hlavní vlastnosti tohoto superplastifikátoru patří rychlá adsorpce molekul na cementové částice, kombinovaná s účinným disperzním efektem, odkrývá zvětšený povrch cementových částic pro reakci s vodou. Výsledkem tohoto efektu je rychlý vývoj hydratačního tepla, rychlý vývoj hydratačních produktů a následně vyšší počáteční pevnost. Účinné dávkování obecně je mezi 0,6 – 1,0 % cementu. Glenium ACE 40 je hnědá tekutina s obj. hmotností 1,06 g/ml a s max. obsahem chloridů do 0,1 % hm. [19].

4.1.2 Výrobní postup

Typy záměsí

Dílčím cílem experimentů bylo prozkoumat vliv obsahu polymeru v MDF materiálech na konečné vlastnosti. Proto byly zvoleny tyto poměry přidaného PVAI: 2,5; 4; 6 a 7,5 % hm. vůči cementu. Byly zkoušeny nižší i vyšší procentuální dávky polymeru, ale tyto směsi již nebylo možné umíchat na vysokosmykovém mísiči. Při nízkém množství PVAI (< 2,5 %) se nepodařilo na vysokosmykovém mísiči připravit souvislou vrstvu MDF materiálu. Míchání probíhalo tak, jako bychom zpracovávali čistou cementovou kaši. Naopak vysoké množství PVAI (> 7,5 %) se negativně projevilo v tom, že vzniklý MDF materiál byl příliš elastický a lepkavý, i když se snížil vodní součinitel směsi.

Systémem pokusů byly stanoveny vodní součinitele záměsí. Ty se volily tak, aby směs byla schopná míchání na vysokosmykovém mísiči, a zároveň nebyla příliš vlhká.

Tabulka č. 9 – Přehled jednotlivých záměsí a jejich navážky.

směs s 2,5 % PVAI		
komponenty	Hmotnost (g)	Zastoupení (% hm.)
Secar 51	200	84,39
Sloviol® P 88-10	5	2,11
Glenium ACE 40	2	0,84
Destilovaná voda	30	12,66
vodní součinitel	0,15	
poměr PVAI a AC (% hm.)	2,5	

směs se 4 % PVAI		
komponenty	hmotnost (g)	zastoupení (%)
Secar 51	200	82,64
Sloviol® P 88-10	8	3,31
Glenium ACE 40	2	0,83
Destilovaná voda	32	13,22
vodní součinitel	0,16	
poměr PVAI a AC (% hm.)	4	

směs se 6 % PVAI		
komponenty	hmotnost (g)	zastoupení (%)
Secar 51	200	80,65
Sloviol® P 88-10	12	4,84
Glenium ACE 40	2	0,81
Destilovaná voda	34	13,71
vodní součinitel	0,17	
poměr PVAI a AC (% hm.)	6	

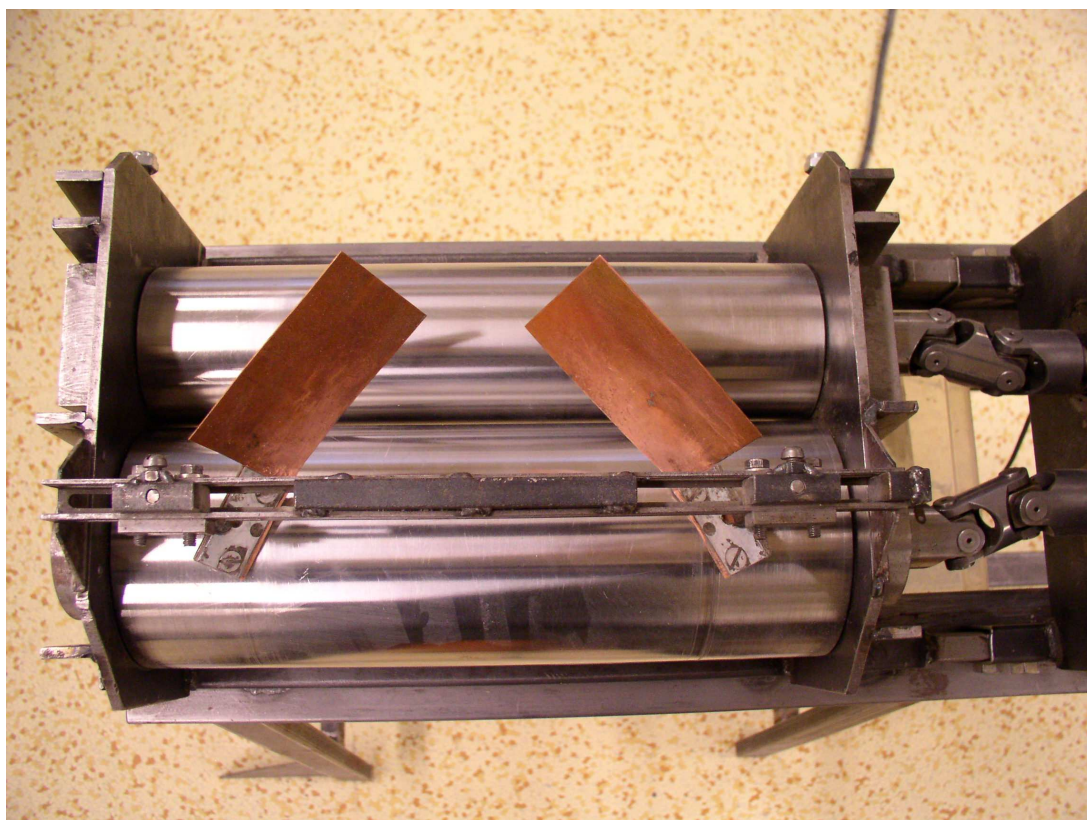
směs se 7,5 % PVAI		
komponenty	hmotnost (g)	zastoupení (%)
Secar 51	200	78,74
Sloviol® P 88-10	15	5,91
Glenium ACE 40	2	0,79
Destilovaná voda	37	14,57
vodní součinitel	0,185	
poměr PVAI a AC (% hm.)	7,5	

Zpracování

Jak již je zmíněno v teoretické části, výroba MDF cementů se skládá z několika kroků. První z nich je předmíchání. To bylo provedeno v klasické planetové míchačce. Nejprve byl smíchán hlinitanový cement s polymerem a poté byla přidána voda smíchaná se superplastifikátorem za vytvoření sypké, zvlhčené směsi.

Dále byla tato směs zpracovávána na vysokosmykovém mísiči. Twin-roll mixer vlastní konstrukce se skládá ze tří částí: pracovní prostor, pohon s frekvenčním měničem a nově extrudér. Hlavní částí pracovního prostoru jsou dva souběžné válce, které se otáčejí proti sobě různou obvodovou rychlostí. Ta je vytvořena rozdílným průměrem válců. Jeden z těchto válců je posuvný, což nám umožňuje měnit šířku mezery mezi válci. Při výrobě vzorků byla tato mezera přibližně 2 mm. Další součástí jsou dvě měděné stěrky, které zabraňují, aby se zpracováváný materiál rozprostřel až ke krajům válců a zároveň udržují malý nadbytek materiálu v pracovním prostoru mezi válci, což podporuje „high-shear“ efekt.

Sypká směs byla postupně vsypávána shora do mezery mezi válci, kde byla působením vysokého tečného napětí zpracována do kompaktní pasty. Pokusy ukazují, že materiál může několikrát mezi válci propadnout, aniž by se zachytil na povrchu většího válce. Pokud by se to opakovalo vícekrát (ze zkušenosti asi více než 7-krát), tak je primární směs příliš suchá a musí se zvýšit vodní součinitel záměsi. Naopak pokud se materiál po vsypání mezi válce nalepí na povrch menšího válce je to známka toho, že primární směs je příliš „mokrý“ a vodní součinitel se musí snížit. Jinak by k high-shear efektu docházelo pouze ve svrchní vrstvě zpracováváného materiálu.



obr. 4.2 – Pracovní část Twin-roll mixeru.

Výroba testovacích vzorků

Poté co byla směs vsypána do prostoru mezi válce, nechala se zpracovávat po dobu 10 minut. V průběhu tohoto času byla pasta ještě několikrát promíchána pomocí špachtle. Následně byla kompaktní hmota opatrně sejmuta speciální nerezovou stěrkou a byla rozprostřena a vyrovnána na nerezovém plechu.

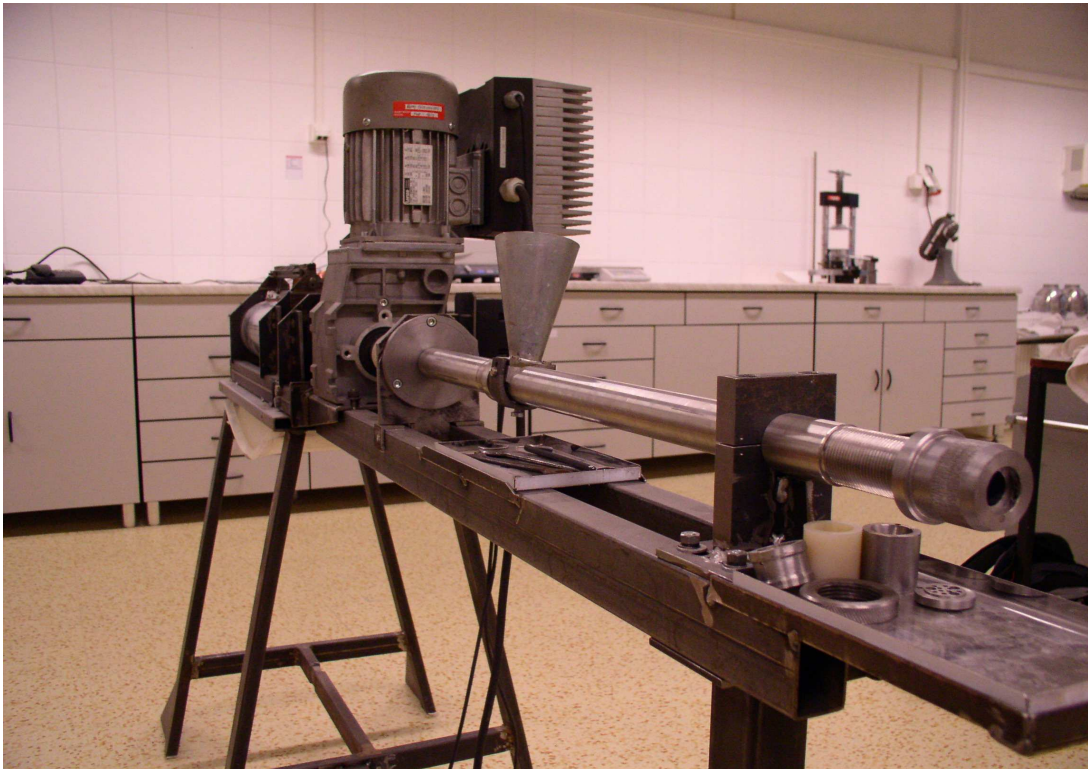
Po ukončení vysokosmykového zpracování se povrch sejmuté vrstvy materiálu velmi rychle pasivuje a ztrácí kohezivitu. Pasivace je jednoznačně dána nedostatkem volné vody v povrchové vrstvě materiálu, v jehož důsledku nemůže dojít k prolnutí kohezivních fází dvou takovýchto povrchů.

Pasivace znesnadňuje formování materiálu do tvaru standardního testovacího trámečku (20x20x100 mm) tak, aby byl dostatečně homogenní. Mohlo by se stát, že v lomové ploše vytvrzeného trámečky by pak bylo možno pozorovat i několik milimetrů dlouhé trhliny na rozhraní jednotlivých původních vrstviček z twin-roll mixeru.

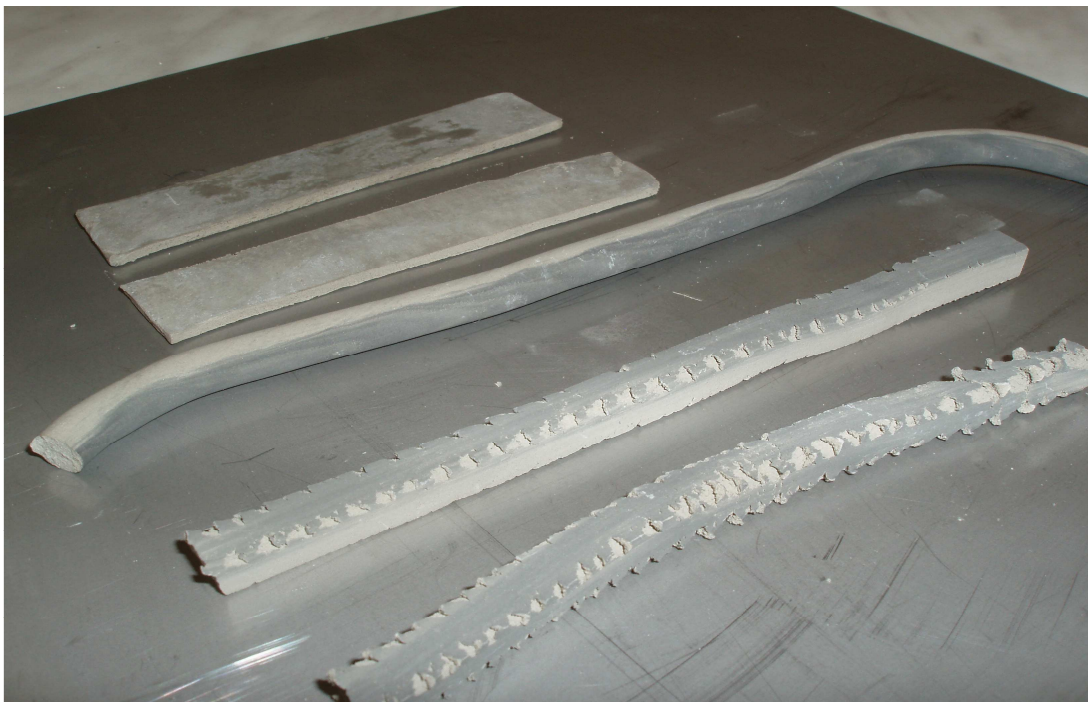
Proto byl pro měření mechanických vlastností navržen jiný typ testovacích trámečků. Na vyrovnanou vrstvu materiálu byl položen železný trámeček o standardních rozměrech (20x20x100 mm) a byl opatrně oříznut nožem. Tímto způsobem byly vyrobeny tenkovrstvé trámečky o síle dané mezerou mezi válci twin-roll mixeru a rozměrech 20x100 mm. Dále byly tyto trámečky vloženy do formy na standardní trámečky a byly zalisovány ručním lisem na tlak 5 MPa. Nakonec byly trámečky znovu upraveny na požadovaný rozměr a narovnal se mezi dva nerezové plechy, aby se nezprohýbaly. Takto byla získána dostatečně homogenní testovací tělíška vhodná pro měření mechanických vlastností.

Dalším způsobem jak by bylo možné získat homogenní tělíška je pomocí extruderu. Ten je instalován z druhé strany převodovky než je pracovní část twin-roll mixeru. Jde o asi 75 cm

dlouhou šnekovici, která je umístěná v nerezové trubce. Na konci této trubky je šroubovací příruba, do které lze umístit potřebné trysky.



obr. 4.3 – *Twin-roll mixer vlastní výroby i s extrudérem.*



obr. 4.4 – *Tenkovrstvé trámečky, vzorky z extrudéru s kulatou a hranatou tryskou.*

Zkoušením bylo prokázáno, že vhodná tryska by se měla zpočátku zužovat a na konci by měl být krátký úsek s konstantním průměrem. S úspěchem byly odzkoušeny trysky s kulatým profilem vysoustružené z oceli. Poté se ale musely uvnitř vyleštit brusným papírem, aby se zabránilo přilnavosti mezi kovem a extrudovaným materiálem. Ukázalo se, že se snižováním konečného průměru trysky je zpracovaný materiál více homogenní díky zvyšujícímu se tlaku uvnitř trysky. Dále byla odzkoušena tryska se čtvercovým profilem, ale zpracovaný materiál není v rozích stále dost homogenní. Problémem je také výroba této trysky a vnitřní profil zužující se části. K dispozici byla tryska vyrobená ze silonu, u které je snižování přilnavosti materiálu již větším problémem.

Uložení vzorků

Jak již bylo uvedeno, účelem experimentu je zjistit vliv vlhkosti na chemicko-mechanické vlastnosti MDF kompozitů při různých podmínkách vytvrzování. Všechny série vyrobených vzorků byly vytvrzeny po dobu jednoho dne při zvolené teplotě 20, 40, 60, 80 nebo 100 °C. Poté byly uloženy v polyethylenových sáčcích po dobu šesti dní. Následovně byly vzorky rozděleny do pěti skupin. U první skupiny vzorků byla provedena zkouška pevnosti v ohybu za sucha. Další dvě skupiny byly uloženy ve vlhkém prostředí s téměř 100%-ní relativní vlhkostí, a to po dobu jednoho a sedmi dnů. Poslední dvě skupiny byly opět uloženy na dobu jednoho a sedmi dnů, ale nyní byly celé vzorky ponořeny pod vodu.

Tabulka č. 10 – Podmínky vytvrzování a uložení vzorků po zpracování.

Vytvrzování a uložení vzorků		
série (% PVAI)	vytvrzovací teplota (°C)	uložení
2,5	laboratorní - 20	suché
4	40	vlhké 1 den
6	60	vlhké 7 dní
7,5	80	pod vodou 1 den
-	100	pod vodou 7 dní

Pro zkoušku v ohybu je vhodné otestovat vždy alespoň tři stejné vzorky, abychom statisticky dostatečně podpořili naměřené hodnoty. Celkový počet vzorků tedy byl 50 ks od každé série: 10 ks na každou teplotu a 2 ks pro jednotlivé uložení. Tyto vzorky byly následně pro mechanické zkoušky rozpuřeny, tedy celkem 400 ks.

4.2 Testovací a analytické metody

4.2.1 Zkouška v tahu za ohybu

Zkouška v tahu za ohybu dává důležité konstrukční podklady pro ty materiály, které jsou při aplikaci namáhány na ohyb, což je velmi častý případ. Jsou to nejen nosníky, ale např. samonosné střešní konstrukce, obkladový materiál ve stavebnictví, který se prohýbá svou vlastní vahou, apod. Ohybová zkouška také umožňuje stanovit modul pružnosti E u materiálů, u kterých to nelze dostatečně přesně určit z tahových nebo tlakových zkoušek.

Při ohybu je napětí v principu rozloženo tak, že v horních vrstvách je tahové a směrem k neutrální ose se zmenšuje a přes nulové napětí se mění v dolní polovině průřezu na tlakové [20].

Pro experiment byla zvolena tříbodová zkouška ohybem. MDF vzorky, které byly vyrobeny, byly ještě rozříznuty napůl na pile s diamantovým kotoučem. Byly tedy zkoušeny

vzorky o rozměrech přibližně 2x20x50 mm. Tyto tenkovrstvé trámečky nejsou normovány, tudíž nastavení zkušebního přístroje ZWICK 010, na kterém měření probíhalo, bylo volitelné podle potřeby pokusu a to:

Rozměry testovacích trámečekůt: 2x20x50 mm

Měřicí hlava: 10 kN

Konektor: 10 kN

Čelisti: pro tříbodový ohyb, rádius zatěžovacích i podpěrných břitů 5 mm

Test speed (rychlost testování): 1 mm/min

Pre-load F_v (předzatížení, udává start zkoušky): 5 N

Support separation " l_v " (rozpětí podpěr): 40 mm



obr. 4.5 – Vlevo zkušební přístroj ZWICK 010, vpravo detail čelistí pro tříbodovou zkoušku ohybem.

4.2.2 Infračervená spektrometrie

Infračervená spektroskopie je absorpční spektroskopickou metodou založenou na interakci infračerveného záření (v oblasti $5000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) s molekulami měřené látky. Absorbovaná energie zvýší vnitřní energii molekuly připadající na vibrace atomů v molekule a rotace molekuly. Absorpční pásy experimentálního spektra identifikují hodnotou frekvence jednotlivé atomové skupiny přítomné v molekule, svědčí také pro její prostorové uspořádání a svou intenzitou informují o koncentračních poměrech jednotlivých druhů molekul v měřeném vzorku. Infračervená spektroskopie má své těžiště ve strukturní analýze molekul, kvantitativní analýze směsí, jako analytická koncovka separačních chromatografických metod, je využívána rovněž při studiu rovnovážných dějů a reakční kinetiky.

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací pracuje na principu interference záření, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují aplikaci matematické metody Fourierovy (kosinové) transformace, aby výsledkem byl klasický spektrální záznam.

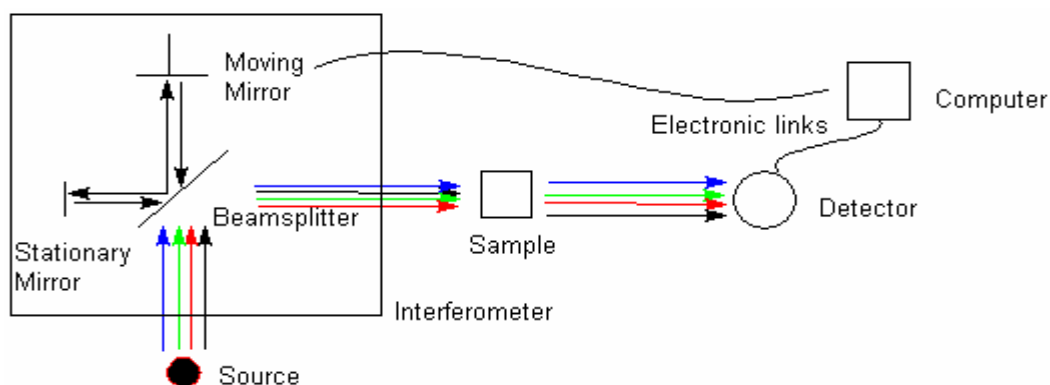
$$I(d) = \int_{-\infty}^{\infty} I(\tilde{\nu}) \cos(2\pi d\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (4.1)$$

I – intenzita záření

d – dráhový rozdíl skládaných paprsků

$\tilde{\nu}$ - vlnčet (1/λ)

Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje měřit i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nastavci pro analýzu pevných či silně absorbujících kapalných vzorků v odraženém záření (reflektanční infračervená spektroskopie) [21].



obr. 4.6 – Schéma FTIR spektrometru [21].

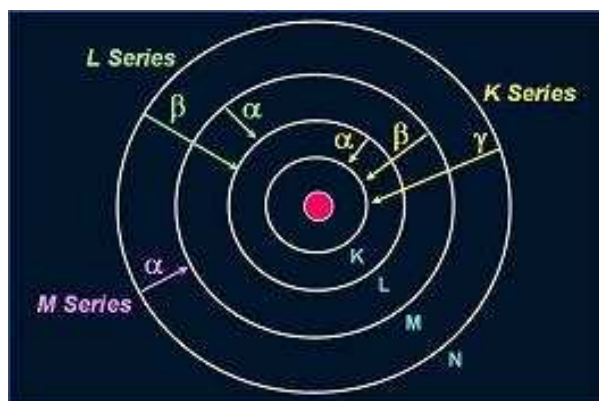
Stanovení bylo provedeno pomocí FT-IR analyzátoru (Nicolet Impact 400) s použitím techniky KBr tablet. Vzorek byl rozdrcen na prášek a ten byl poté smíchan s práškovým KBr v achátové misce v poměru 1 : 100. Tato směs byla rovnoměrně nasypána do lisovací formy a byla vystavena po dobu 20 s tlaku 40 kPa a následně po dobu 30 s tlaku 80 kPa na ručním lisu. Nakonec byla tableta opatrně vyjmuta z formy a umístěna do držáku pro měření na IR spektrometru.

4.2.3 Energodisperzní analýza

Zkratka EDAX zastupuje energodisperzní analýzu rentgenového záření. Tato technika se využívá pro identifikaci prvkového složení vzorku, nebo jeho plochy. Systém EDAX analýzy pracuje pouze ve spojení se skenovací elektronovou mikroskopií (SEM).

Během EDAX analýzy je vzorek bombardován elektronovým svazkem uvnitř skenovacího elektronového mikroskopu. Bombardující elektrony se srazí s elektrony atomů vzorku a některé z nich vyrazí pryč. Prázdné místo vyhozeného elektronu je časem obsazeno elektronem s vyšší energií z vnější energetické hladiny. Aby to mohl udělat, musí se elektron vzdát části své energie za současné emise rentgenového záření.

Množství uvolněné energie při přechodu elektronu závisí na tom, ze které hladiny se elektron přenáší, stejně jako do které vrstvy přechází. Kromě toho, atom každého prvku uvolňuje rentgenové záření s charakteristickým množstvím energie během transformačního procesu. Tudíž měřením množství rentgenového záření můžeme identifikovat atom z kterého je toto záření emitováno. Výstupem z EDAX analýzy je EDAX spektrum [22].



obr. 4.7 – Schéma přeskoků elektronů z vnějších energetických hladin [22].

Programové vybavení analyzátoru (EDAX) umožňuje jednak určit, kterým prvkům odpovídají jednotlivé píky ve spektru rtg. záření, jednak odečtením intenzit jednotlivých píků spektra (plocha píku je intenzita) stanovit kvantitativní prvkové složení u vzorků (např. v relativních hmotnostních procentech) a případně jejich vyhodnocení ve formě kysličníků (oxidů). Hloubka průniku elektronů do vzorku je dána vztahem:

$$R = 0,045\rho^{-0,9}.E^{1,7} \quad (4.2)$$

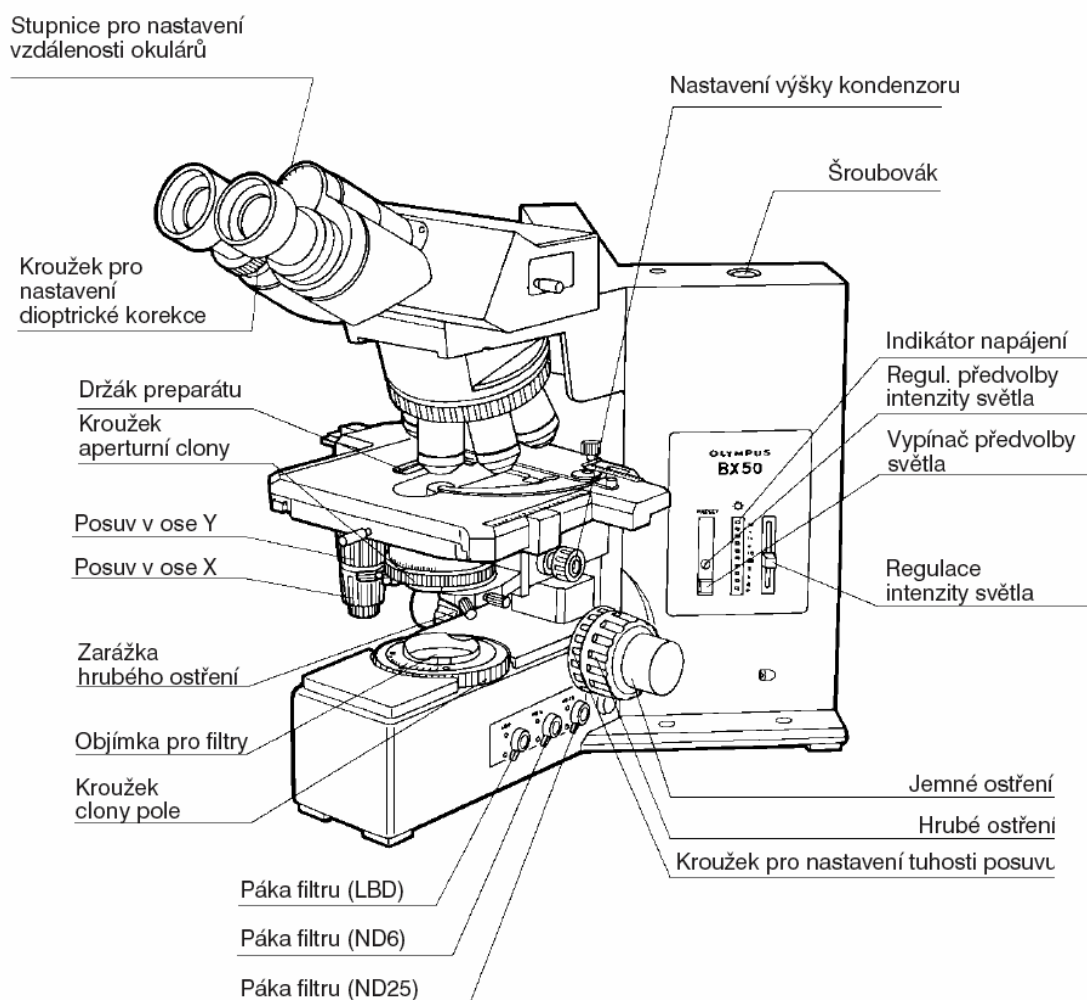
R = hloubka průniku elektronů (μm)
 E = energie primárních elektronů (kV)
 ρ = hustota vzorku (g/cm^3)

EDAX analýza byla provedena na mikroskopu Philips XL 30 s detektorem sekundárních i zpětně odražených elektronů při nabíjecím napětí 20 kV a expoziční době 50 μs . Z předchozího vzorce bylo vypočítáno, že hloubka penetrace, při hustotě vzorku $2,4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, činí 3,33 μm . Analýza probíhala na příčném řezu, který byl před prací vakuově napařen tenkou uhlíkovou vrstvou.

4.2.4 Mikroskopické studium MDF kompozitů

Ke studiu mikrostruktury MDF kompozitů byl použit optický mikroskop Olympus BX 50. Tento přístroj používá optickou soustavu UIS (Universal Infinity System - Universální soustava s mezizobrazením v nekonečnu). Zvětšení okuláru je 10x a zvětšení objektivu je 4x, 10x, 20x, 50x. Tudíž maximální dosažitelné zvětšení je zde 500x. Při pozorování je také možné využít přepínání mezi polarizovaným či nepolarizovaným světlem, čehož bylo využito při pozorování vzorků. Snímky z mikroskopu je možné vyfotit pomocí fotoaparátu Olympus Camedia C-5060 s rozlišením 5,1 MPix a dále s nimi pracovat v rozhraní Microsoft Windows.

Za účelem získání co nejlepšího přehledu o mikrostruktuře sledovaného kompozitu byla provedena mikroskopická analýza nábrusů. Nábrusy byly připraveny zalitím vybraných vzorků do epoxidové pryskyřice na bázi bisfenolu-A-diglycidyletheru vytvrzovaného triethylentetraaminem v objemovém poměru 15:2. Nábrusy se poté podrobily suchému broušení na rotační brusce při použití brusných kotoučů. Nejdříve byl použit brusný kotouč s hrubostí P60, to na odstranění přebytečné pryskyřice a dále pak P280, P600, P1200. Poté byly vzorky vyleštěny plátnem s diamantovou pastou. Vzhledem k tomu, že broušené vzorky obsahovaly velký podíl nezhydratovaného hlinitanového cementu a ve vodě rozpustný PVAI, nebylo možné provádět klasické mokré broušení.



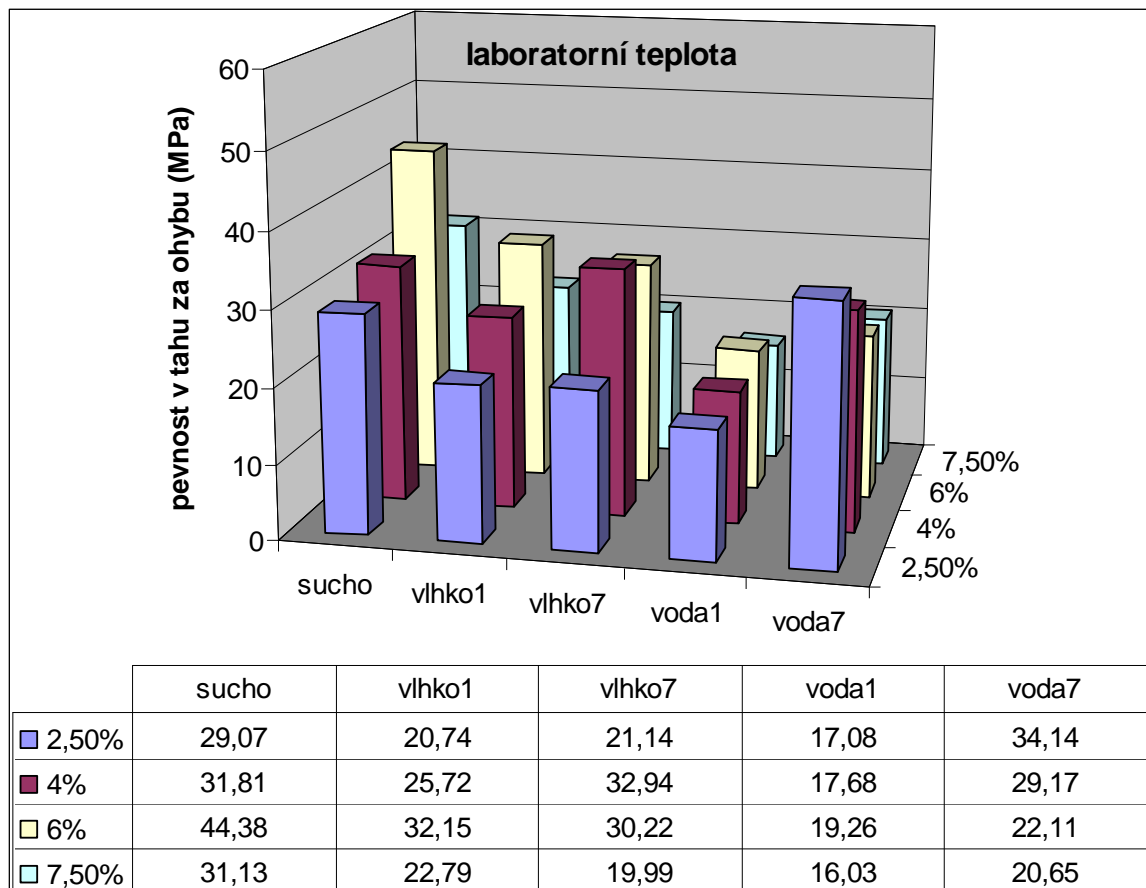
obr. 4.8 – Schéma mikroskopu Olympus BX 50 [23].

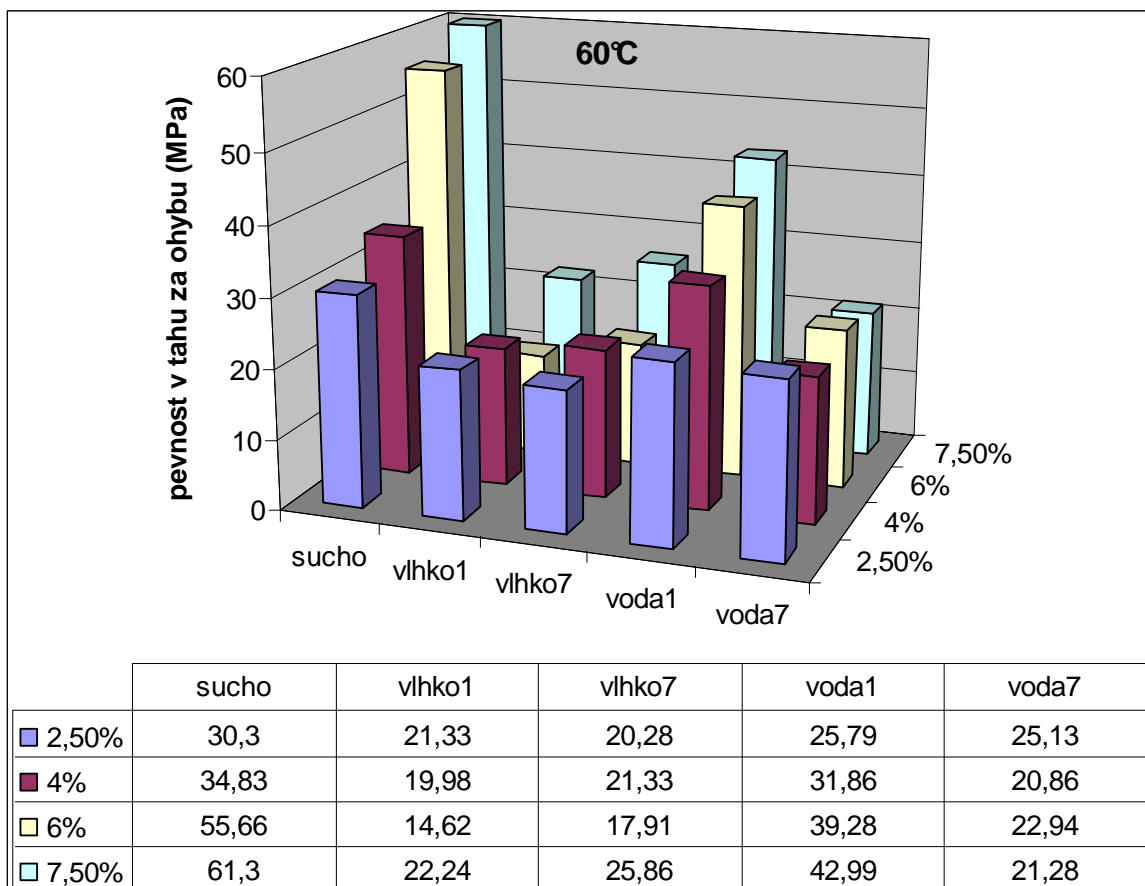
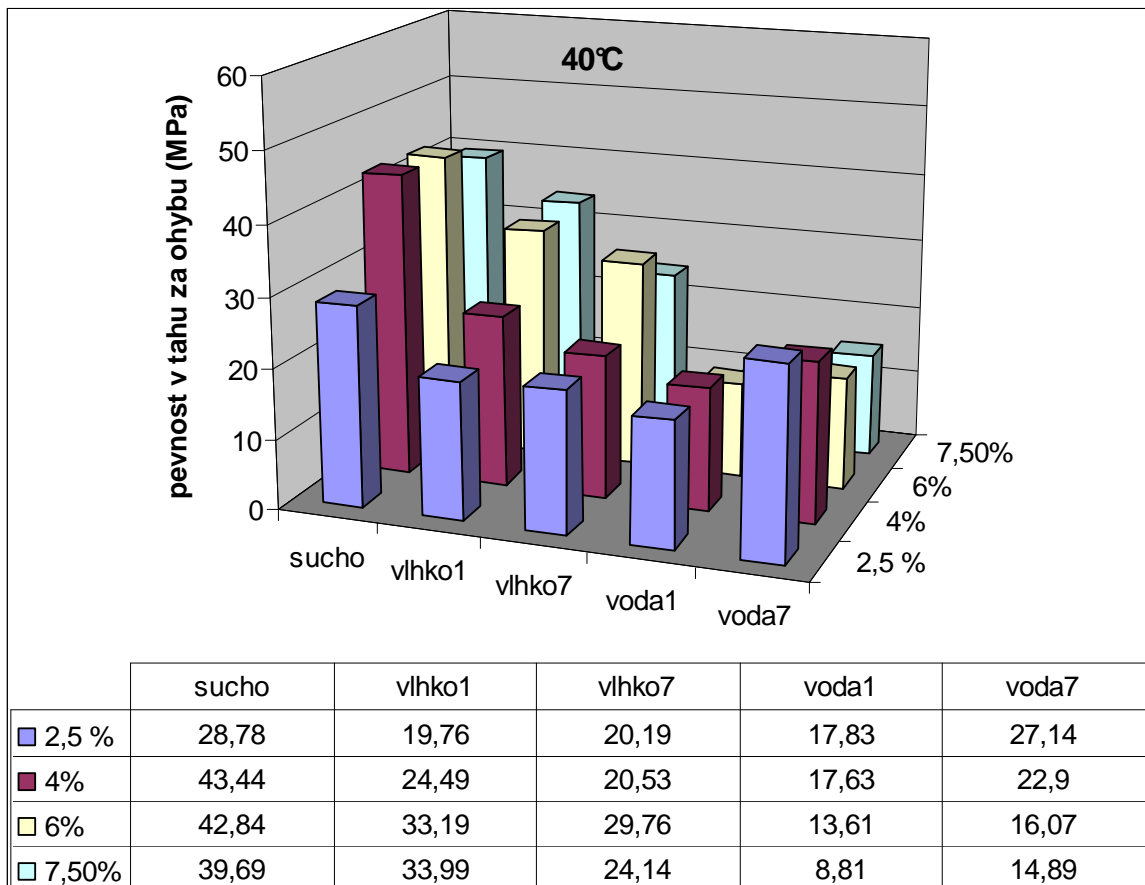
5 VÝSLEDKY A DISKUZE

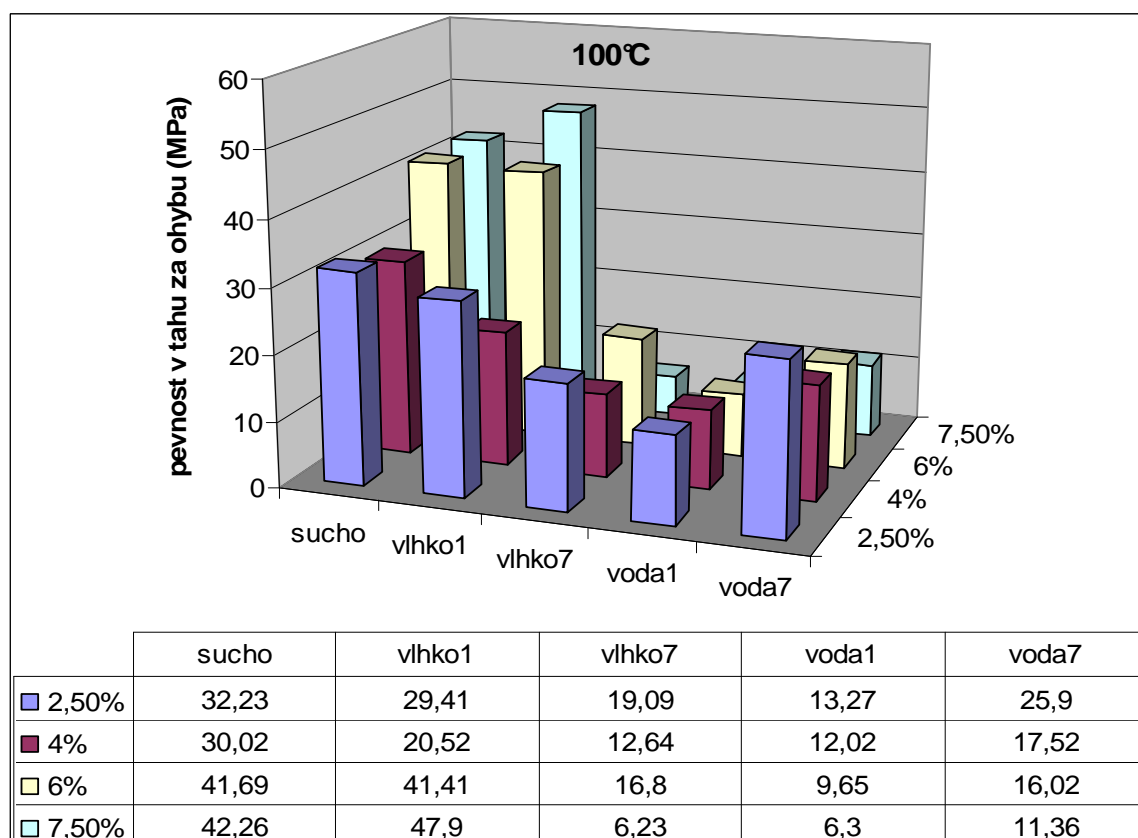
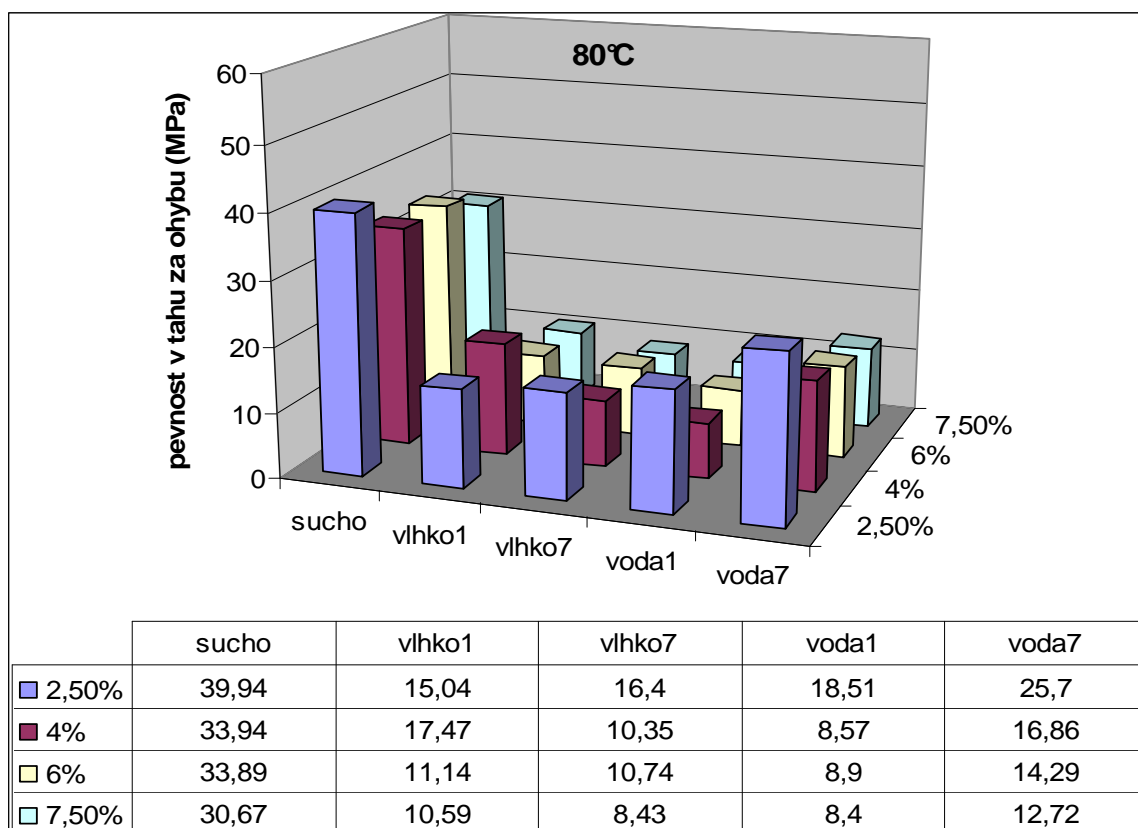
5.1 Tříbodová zkouška v tahu za ohybu

Výsledky z ohybové zkoušky byly importovány do programu MS Excel a byly vytvořeny grafy závislostí. Bylo by obtížné hodnotit výsledky z jednoho typu grafu, poněvadž jako proměnné se vyskytovaly tři veličiny, a to: různé dávkování polyvinylalkoholu, různá teplota vytvrzování a odlišný způsob uložení. Proto se vždy jedna volila jako konstantní a byly vytvořeny 3D grafy pevností v tahu za ohybu v závislosti na dvou proměnných. To napomohlo k porozumění různých trendů a závislostí opakujících se ve výsledcích.

5.1.1 Pevnost v tahu za ohybu s konstantní teplotou vytvrzování







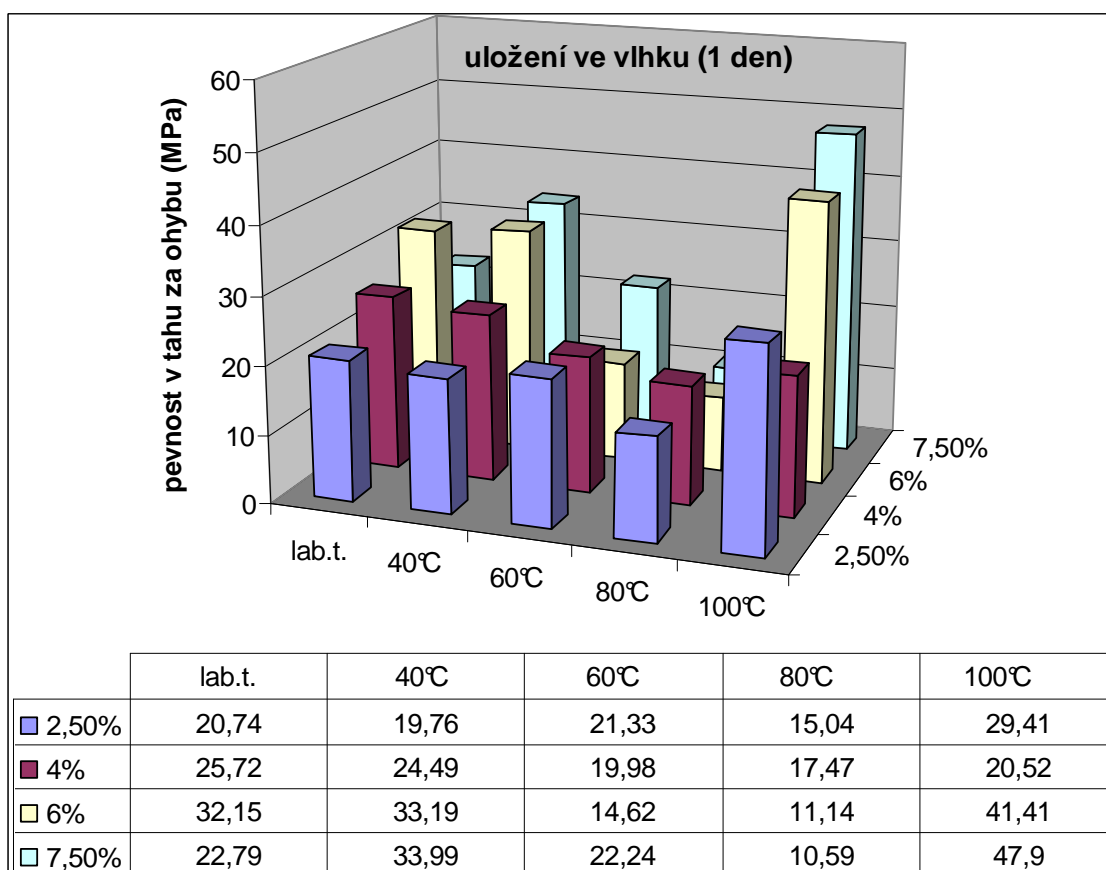
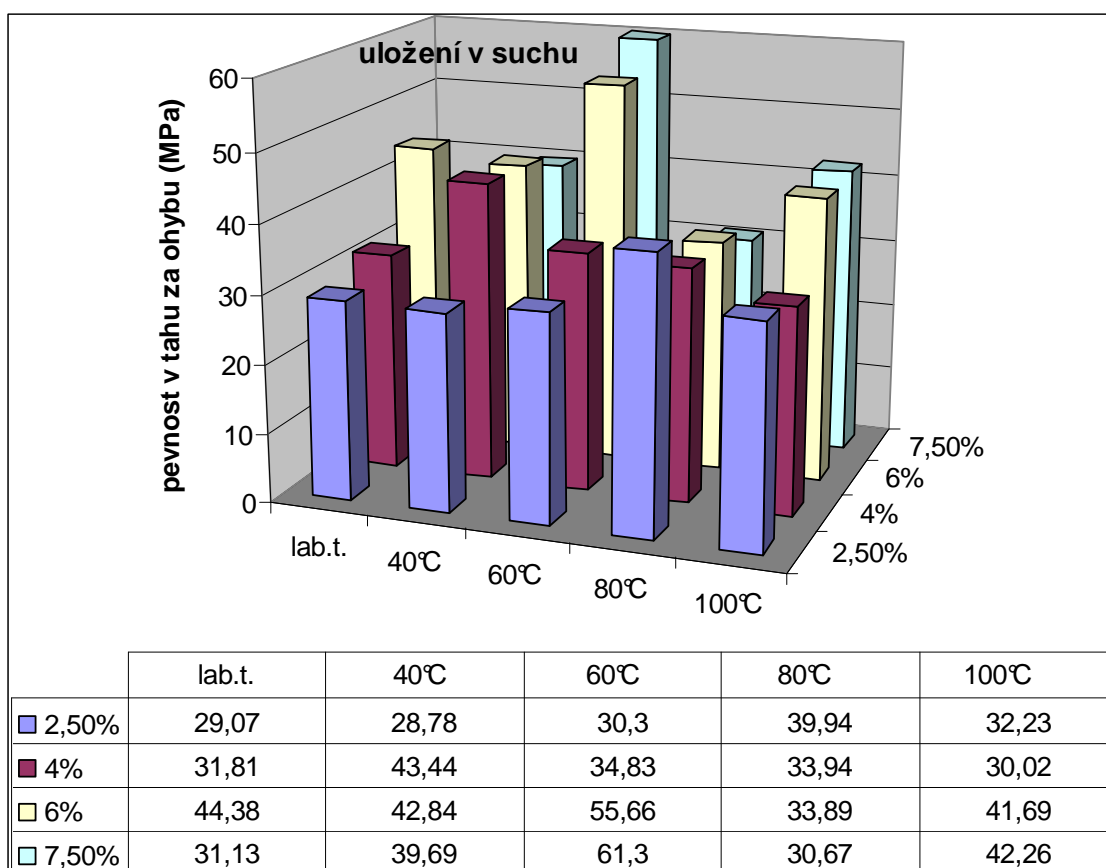
obr. 5.1 – Grafy závislosti pevnosti v tahu za ohybu na uložení a dávkování PVAI .

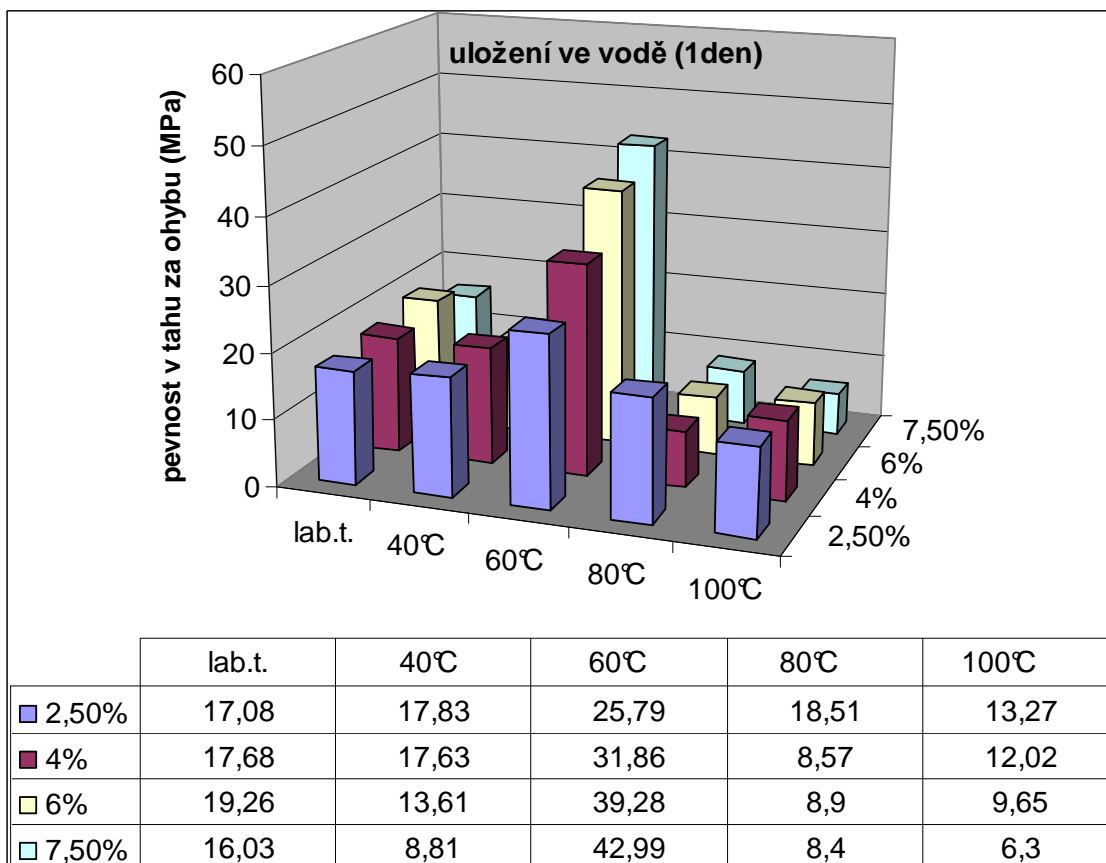
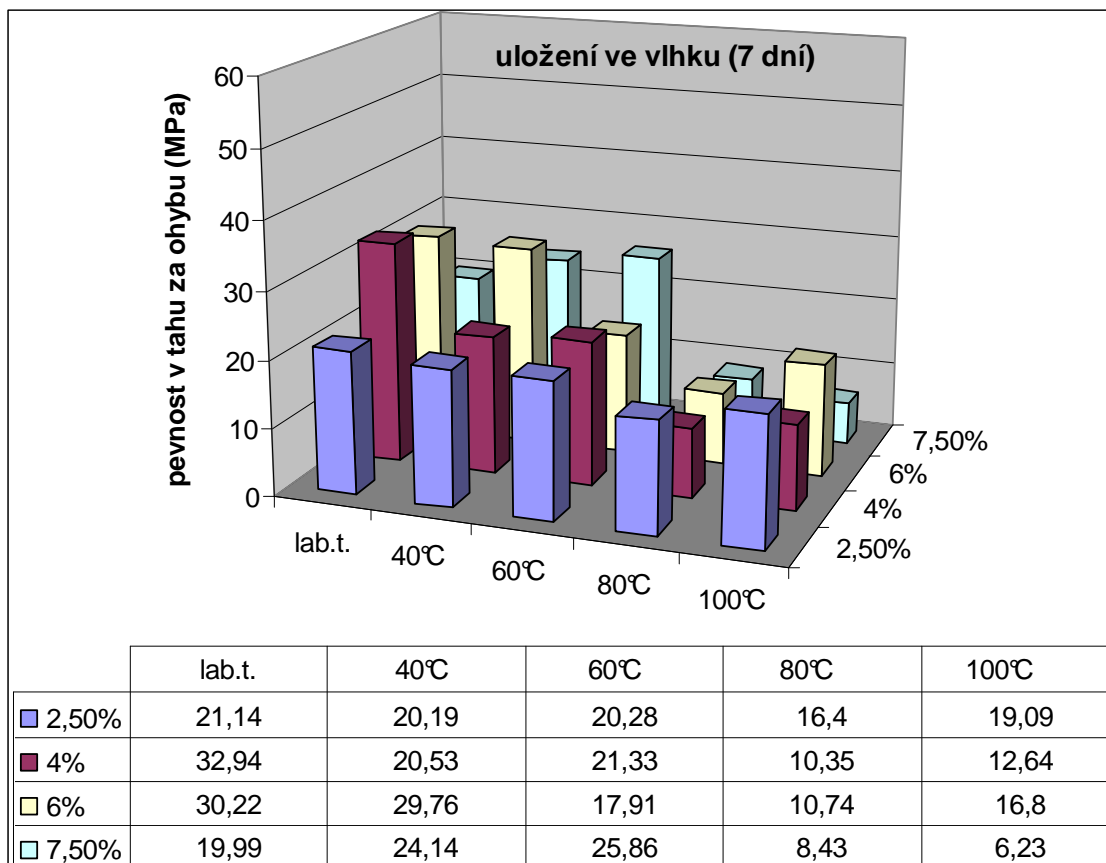
První řadou grafů je závislost pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na dávkování polyvinylalkoholu a na způsobu uložení. U těchto grafů můžeme pozorovat některé opakující se trendy či závislosti, které lze shrnout do následujících bodů:

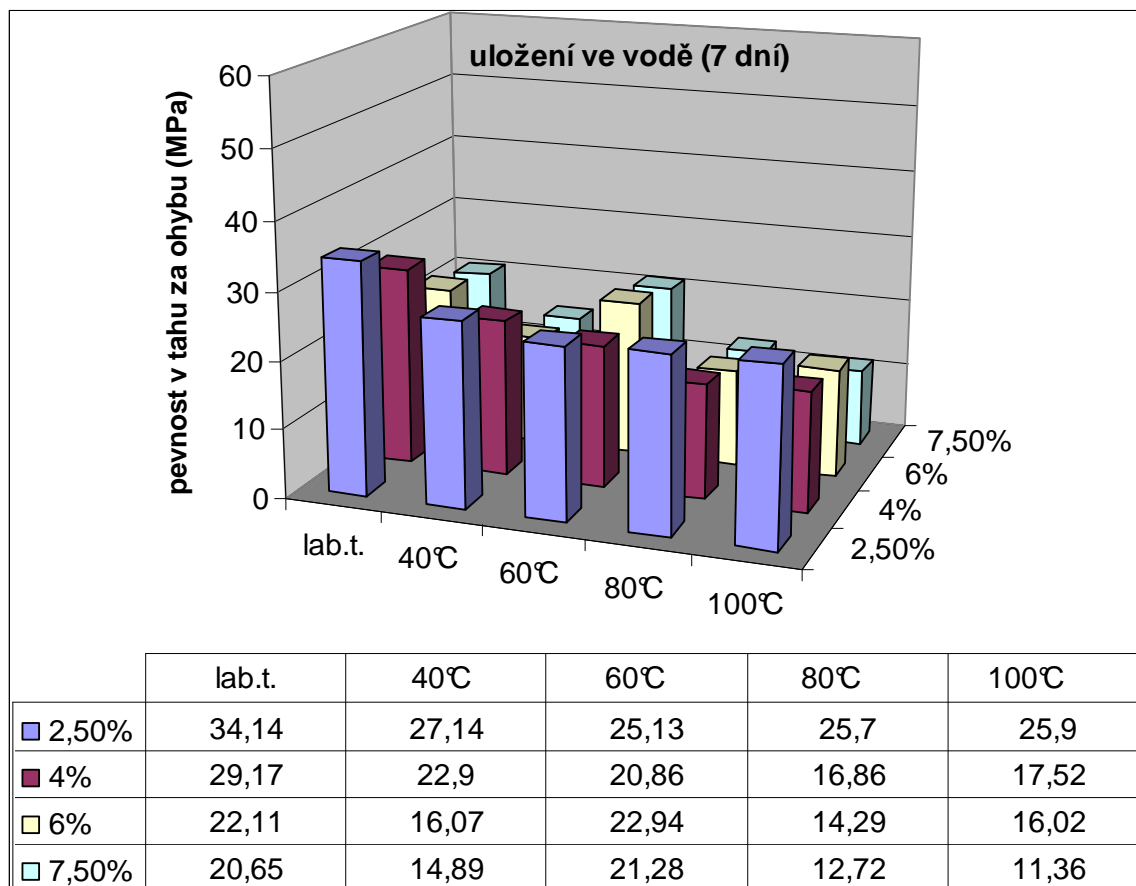
- U vzorků vytvrzovaných při laboratorní teplotě a při 40 °C vidíme pokles pevností v závislosti na uložení. Se zvyšující se intenzitou působení vody klesá pevnost. Pouze v případě vzorků uložených ve vodě po dobu 7 dní lze pozorovat opětovný nárůst pevnosti. Při uložení ve vodě po 1 či 7 dnech se tyto pevnosti vzorků snížily na hodnotu vzorku s nejmenším dávkováním PVAI, nebo jsou ještě nižší. Vzorky s vyšším obsahem PVAI naopak při vlhkém uložení ztrácejí svou pevnost pozvolna v závislosti na délce tohoto uložení. Výrazná je ztráta pevnosti vzorku se 4 % PVAI ve vlhkém prostředí při vytvrzovací teplotě 40 °C, naopak pevnost tohoto vzorku při laboratorní teplotě vytvrzování se ve vlhku po 7 dnech téměř nezměnila. Lze také pozorovat, že kompozity s 2,5 % PVAI jsou obecně méně náchylné na vlhkost. Část své pevnosti sice ztratí, ale s dalším nárůstem doby uložení si jí drží již téměř konstantní. Toho si můžeme všimnout skoro u všech vytvrzovacích teplot.
- Na grafu s teplotou 60 °C je patrná velmi výrazná náchylnost na vodu a obzvláště na vlhké prostředí. Při uložení ve vodě po dobu jednoho dne sice pevnost kopíruje pevnosti v suchu, ale s dalším nárůstem doby expozice tyto pevnosti opět klesají. Pevnosti za sucha s navyšujícím se přídatkem PVAI stoupají. Velký nárůst je patrný u vzorku s 6 % PVAI. Pevnosti vzorků mají ve vlhkém uložení (1 i 7 dní) a ve vodě (7 dní) téměř stejnou hodnotu. Opět se zde potvrdil předpoklad, že na vzorky s malým obsahem PVAI (2,5 %) nemá voda ani vlhkost takový vliv.
- Na vzorky vytvrzené při teplotě 80 °C má drastický vliv jak vlhkost tak voda. Nejvyšších pevností dosahuje vzorek s nejnižším obsahem PVAI, také má nejlepší výsledky ve vlhkém i mokřem uložení. Zase zde můžeme pozorovat nárůst pevností vzorků po sedmi denním uložení ve vodě.
- Vzorky vytvrzené při 100 °C si svou pevnost drží ještě po 1 dnu ve vlhku. Poté ale jejich pevnosti výrazně klesají. Vzorek se 7,5 % PVAI má sice za sucha a ve vlhkém uložení (1 den) nejvyšší pevnosti, ale s dalším přídatkem vody, jak délka expozice tak i uložení ve vodě, se tato pevnost kriticky snižuje (ze 48 MPa na 6 MPa)

Obecně lze říci, že mezi nejlepší patří vzorek s dávkováním 6 % PVAI. U všech pěti teplot (suché uložení) má vyrovnané pevnosti v tahu za ohybu. Při jeho uložení ve vodě a ve vlhku tyto pevnosti samozřejmě klesají, ale téměř vždy patří k těm lepším. Myslím si, že právě polymerní část je nejvíce zodpovědná za změny v pevnostech. Proto například vzorky s nejnižším obsahem PVAI nemají tak rozdílné pevnosti a nemá na ně takový vliv vlhké a mokřé uložení. Na druhou stránku zase MDF kompozity s malým obsahem PVAI nedosahují za sucha takových pevností jako MDF kompozity s vyšším obsahem polymeru. S rozdílnou teplotou polymer odlišně reaguje s anorganickou částí MDF kompozitu, tudíž nejsou pevnosti při různých teplotách stejné. Tuto myšlenku nám může potvrdit již pouhý pohled na uvedené grafy závislosti. Nejhorší teplotou v tomto směru je teplota 80 °C. Pevnosti vzorků za sucha nebyly nějak výrazné, spíše podprůměrné. Jakmile se tyto vzorky vložily do vlhkého či mokřého prostředí tak ztratily více než 50 % své původní pevnosti.

5.1.2 Pevnost v tahu za ohybu s konstantním typem uložení







obr. 5.2 –Grafy závislosti pevnosti v tahu za ohybu na dávkování PVAI a teplotě vytvrzování.

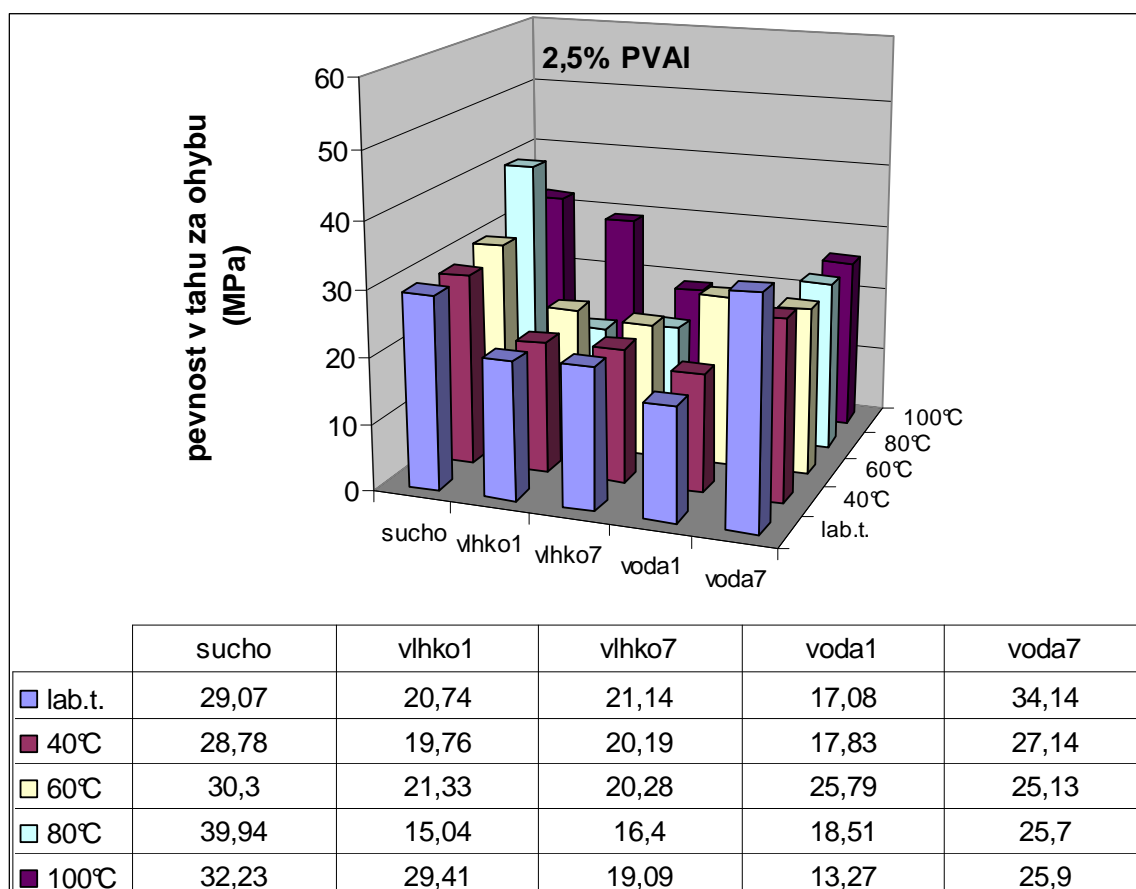
Z této řady grafů můžeme nádherně vidět právě vliv dávkování PVAI a také vliv vytvrzovací teploty. Taktéž tu můžeme nalézt stejné závislosti platící pro všechny vzorky:

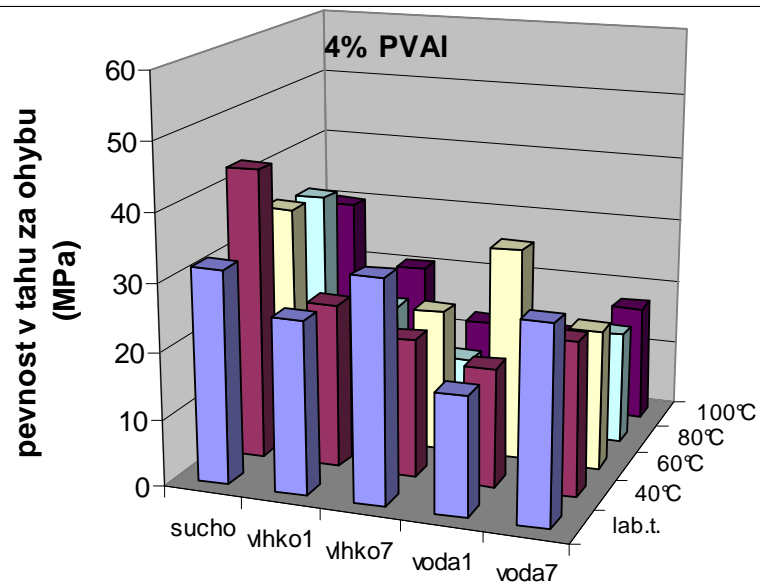
- Na grafu při uložení v suchu si můžeme potvrdit tvrzení, že vzorky s 6 %-ním přídavkem PVAI mají nejlepší výsledky. Při teplotách 20, 40 a 100 °C jsou pevnosti téměř stejné. Při teplotě 60 °C pevnost ještě vzrostla o 13 MPa, naopak při 80 °C klesla o 9 MPa. S ohledem na vzorky se 7,5 % PVAI, které mají stejný výkyv, má 6 %-ní řada vyšší pevnosti u prvních dvou teplot. Hodnoty pevností u vzorků se 2,5 a 4 % PVAI dosahují téměř u všech teplot stejných hodnot. Jsou ale menší než u vzorků s vyšším obsahem polymeru.
- Graf s konstantním jednodenním uložením ve vlhku nám také ukazuje rozdíl mezi nízkým a vysokým obsahem PVAI. U vzorků s nízkým obsahem polymeru klesá pevnost s rostoucí teplotou. Výjimkou je až konečný nárůst pevnosti při teplotě 100 °C. U 2,5 %-ního vzorku je zřetelně vyšší než u vzorku se 4 %. U vzorků s vyšším obsahem polymeru má tato závislost charakter sinusoidy. Nejdřív je patrný nárůst pevnosti při 40 °C, poté pevnost klesá a opět je tu její konečný nárůst při teplotě 100 °C. Z grafu je patrné, že za tohoto uložení má teplota vyšší vliv na konečné pevnosti u vzorků, které obsahují větší množství PVAI. Ty mají sice někdy pevnosti mnohem vyšší, ale někdy jejich pevnost klesá až na hodnotu 10 MPa.
- V grafu s konstantním sedmidenním uložením ve vlhku se u vzorků s nízkým obsahem polymeru projevuje jen minimální ovlivnění pevností vytvrzovací

teplotou. U všech teplot má totiž tato řada skoro stejné hodnoty pevností. Ve srovnání s předchozím grafem je zde i menší vliv teploty na konečné pevnosti vzorků, opět se více projevuje u vzorků s vyšším obsahem polymeru. Tyto dvě řady vykazují téměř stejnou závislost jako u minulého grafu, pouze amplitudy pevností nejsou tak rozdílné. Neprojevilo se zde ale konečné zvýšení pevnosti při teplotě 100 °C. Tento nárůst je zde jen nepatrný, nebo úplně chybí.

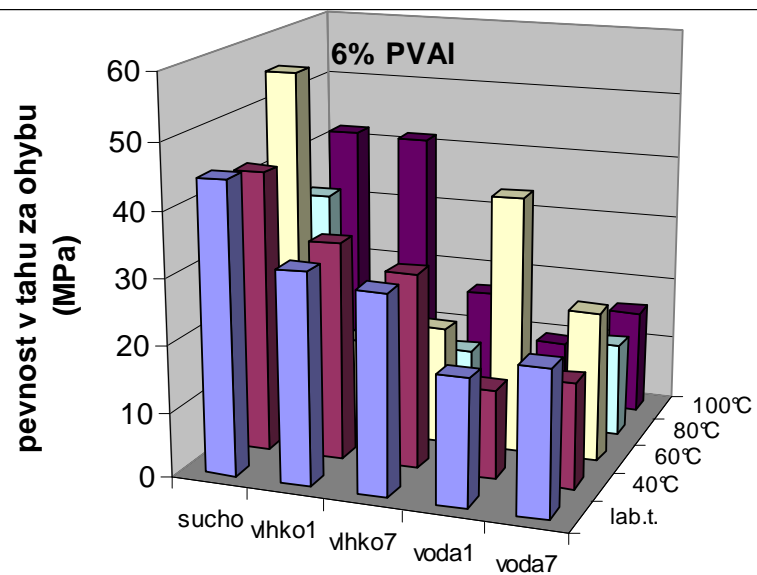
- Graf s jednodenním uložením ve vodě nám ukazuje jaký má právě voda vliv na pevnosti MDF kompozitů. Téměř všechny zkoušené vzorky vykazují mnohem menší pevnosti. Ta klesá s rostoucí teplotou a s přidavkem PVAI. Výjimkou je pouze řada s teplotou vytvrzování 60 °C. Má podstatně vyšší pevnosti a pevnost vzorků roste s přidavkem PVAI. Tento trend je skoro stejný jako při uložení v suchu jen není tak prudký.
- Posledním grafem je uložení ve vodě po dobu sedmi dnů. Můžeme se přesvědčit, že již všechny vzorky ztratily svou počáteční pevnost. Samozřejmě nejlepších výsledků dosáhla řada s 2,5 % PVAI. Obecně lze říci, že pevnost klesá s rostoucí teplotou a se zvyšováním dávkování PVAI. Tato závislost je identická jako při mokřém uložení po dobu jednoho dne. Taktéž řada s teplotou vytvrzování 60 °C je nepatrně odlišná, ale už není tak výrazná.

5.1.2 Pevnost v tahu za ohybu s konstantním dávkováním PVAI

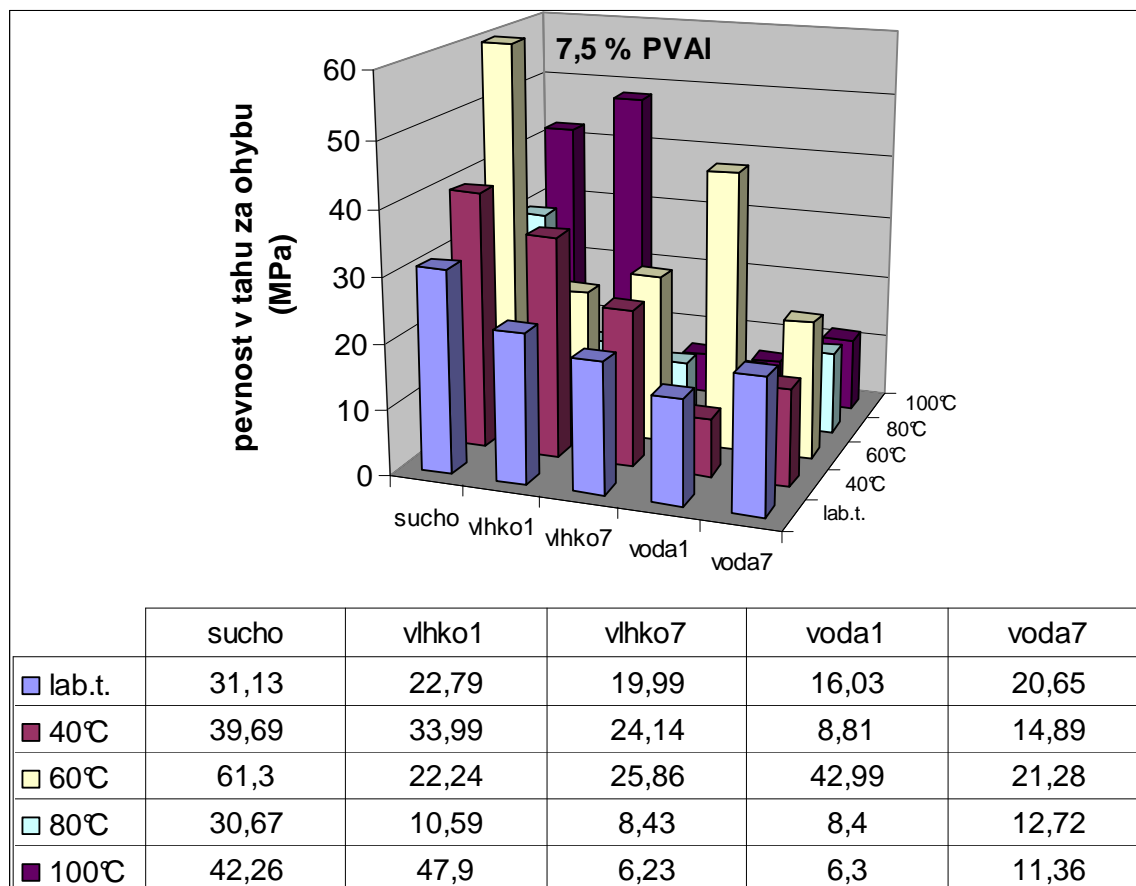




	sucho	vlhko1	vlhko7	voda1	voda7
lab.t.	31,81	25,72	32,94	17,68	29,17
40°C	43,44	24,49	20,53	17,63	22,9
60°C	34,83	19,98	21,33	31,86	20,86
80°C	33,94	17,47	10,35	8,57	16,86
100°C	30,02	20,52	12,64	12,02	17,52



	sucho	vlhko1	vlhko7	voda1	voda7
lab.t.	44,38	32,15	30,22	19,26	22,11
40°C	42,84	33,19	29,76	13,61	16,07
60°C	55,66	14,62	17,91	39,28	22,94
80°C	33,89	11,14	10,74	8,9	14,29
100°C	41,69	41,41	16,8	9,65	16,02



obr. 5.3 – Grafy závislosti pevnosti v tahu za ohybu na teplotě vytvrzování a uložení.

Poslední z řady grafů je závislost pevnosti v tahu za ohybu na teplotě vytvrzování a podmínkách uložení za konstantního dávkování polymeru. V těchto grafech si můžeme povšimnout:

- V prvním grafu, při dávkování 2,5 % PVAI, si můžeme potvrdit zanedbatelný vliv obsahu polymeru v MDF kompozitech na výsledné pevnosti při odlišných podmínkách vytvrzování a uložení. Jen pevnosti v suchu a ve vodě po 7 dnech mají vyšší hodnoty. Tyto pevnosti ale nejsou příliš vysoké. Nejvyšší dosaženou pevnost má suchý vzorek vytvrzený při teplotě 80 °C a to 40 MPa. Průměrná pevnost se jinak pohybuje okolo 20 MPa.
- U zbylých grafů se již projevuje vliv PVAI obsaženého v MDF kompozitu. Čím vyšší obsah polymeru, tím strmější pokles pevností se zvyšující se teplotou a dobou a způsobem uložení. Můžeme si povšimnout řady vytvrzené při teplotě 60 °C. Ta dosahuje většinou velmi dobrých pevností u všech tří dávkování. Také tu již není tak patrný vliv zvýšení pevností při sedmidenním uložení ve vodě, s porovnáním celkových výsledků. Dalším trendem, kterého si můžeme všimnout je to, že všechny závislosti mají u posledních tří grafů podobné průběhy. Jak je již uvedeno na začátku, liší se pouze svou strmostí, která je daná obsahem PVAI.

Jak bylo již uvedeno, jako nejvhodnější vzorky s ohledem na pevnost v tlaku za ohybu lze vybrat ty co byly vytvrzovány při teplotě 60 °C s 6 %-ním obsahem polyvinylalkoholu. Navíc

6 %-ní obsah PVAI nám dává větší možnost dále s těmito vzorky pracovat a lépe je upravovat proti působení vody a vlhkosti.

Zkouška v ohybu nedisponuje takovou přesností. Je zapotřebí mít větší počet vzorků, aby se zmenšila velikost chyby. Také není možné zabezpečit, aby byly všechny vzorky naprosto homogenní a bezdefektní (rozdílná velikost vzorků či možnost výskytu pórů a trhlin). Tato zkouška nám ale dává možnost nahlédnout na celou problematiku komplexním pohledem a ukazuje projevy jednotlivých závislostí.

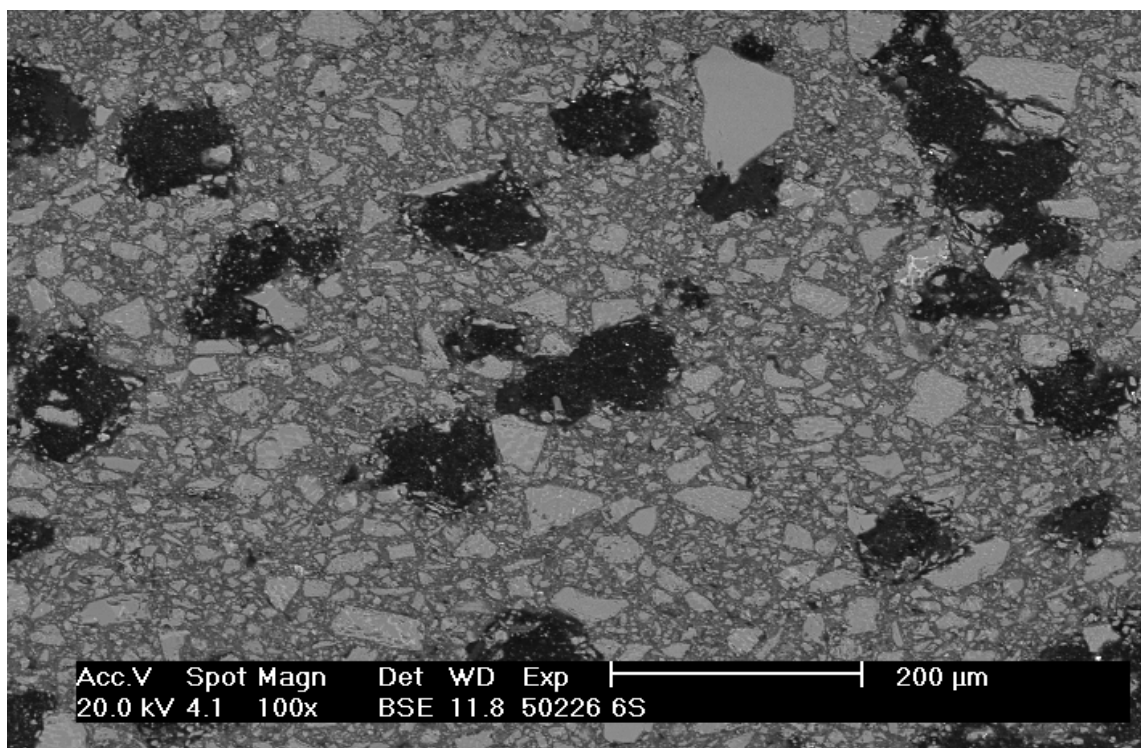
Při měření pevnosti v tahu za ohybu byl zároveň vyhodnocován i Youngův modul pružnosti. Obecně s rostoucí teplotou roste i Youngův modul, což se potvrdilo i v mém experimentu. Se zvyšováním dávkování PVAI v MDF kompozitu ale klesal. Je to způsobeno vyšším obsahem PVAI a MDF kompozit se chová více elastičtěji. Modul pružnosti se pohyboval v rozmezí mezi 2 – 21 GPa.

5.2 Energodisperzní analýza rentgenového záření MDF kompozitů (EDAX)

Jedním z možných způsobů, jak získat informaci o prvkovém složení vzorku, je energodisperzní analýza rentgenového záření (EDAX). Ta byla provedena s použitím mikroskopu Philips XL 30.

Byly sledovány dva vzorky, které obsahovaly 6 % PVAI a byly vytvrzovány při 80 °C. Lišily se od sebe pouze způsobem uložení a to: suché a pod vodou. Nejprve bylo u obou vzorků provedeno stonásobné zvětšení a byly pořízeny snímky. U nich byla provedena plošná analýza buď celého povrchu, nebo jen vyznačené části. Dále byly u obou vzorků pořízeny snímky se zvětšením 1000x a opět byly provedeny buď plošné nebo bodové analýzy.

5.2.1 Analýza vzorku 6 % PVAI, 80 °C, suché uložení .



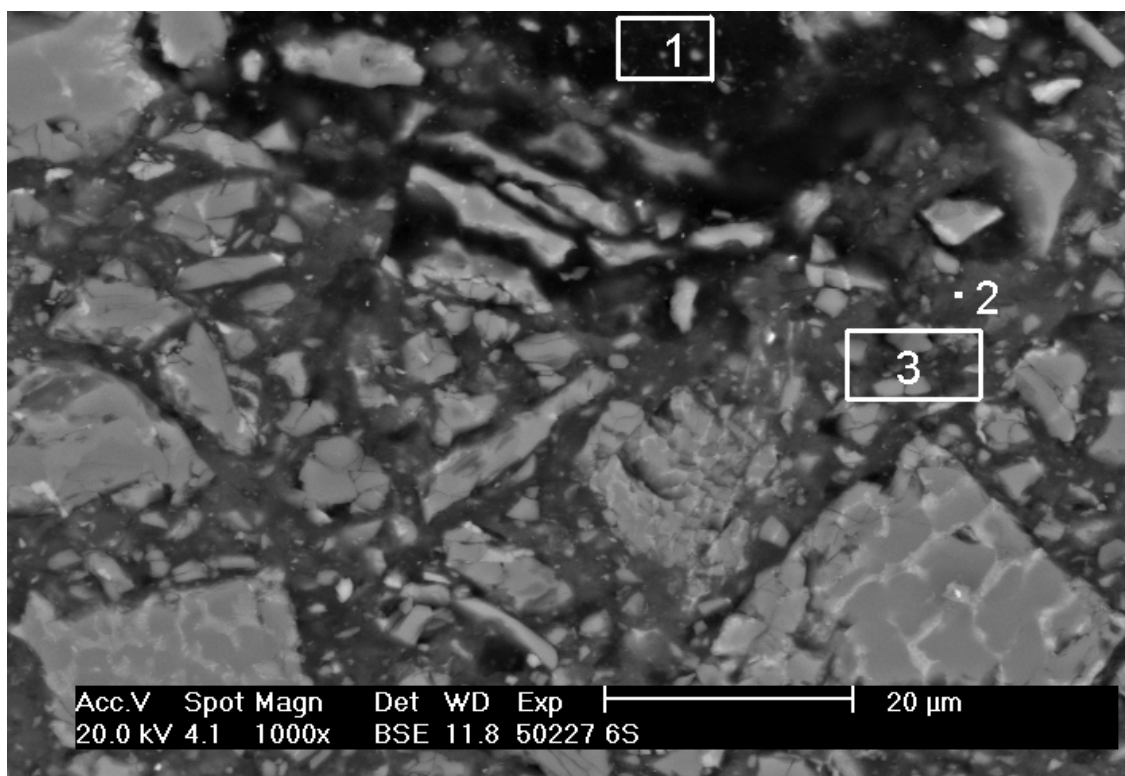
obr. 5.4 – Nábrus vzorku 6 %, 80 °C, sucho (zvětšení 100x).

U tohoto vzorku byla provedena plošná analýza celé této zobrazované oblasti. Šlo jen o celkové složení, abychom zjistili jaké prvky se zde vyskytují. Všechny naměřené údaje jsou vypsány v Tabulce č. 11.

Tabulka č. 11 – Hmotnostní a molekulové zastoupení prvků (obr. 5.4).

Prvky	% hm.	% mol.	chyba %
C	16,75	26,21	2,43
O	42,23	49,60	1,83
Mg	0,40	0,31	15,92
AL	19,64	13,67	1,05
Si	2,75	1,84	3,45
K	0,36	0,17	14,74
Ca	16,14	7,57	1,25
Ti	0,82	0,32	9,58
Fe	0,91	0,30	11,98

Při srovnání s tabulkou č.7 – Základní vlastnosti hlinitanového cementu Secar 51, vidíme, že jsou zde zastoupeny všechny prvky, které výrobce udává. Navíc je zde uhlík, který je hlavní součástí polyvinylalkoholu. Hodnota uhlíku je ale zatížena velkou chybou, protože celý vzorek je pouhlíkováný. Tuto hodnotu budeme brát jen jako orientační při srovnávání výskytu či absence PVAI.



obr. 5.5 – Nábrus vzorku 6 %, 80 °C, sucho (zvětšení 1000x).

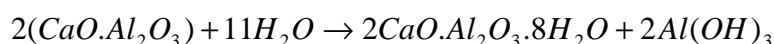
U tohoto nábrusu byly udělány tři analýzy. První byla plošná v tmavém poli při zvětšení 16 000x. Tato oblast je na obr. 5.4 zastoupena velkými černými plochami. Druhá analýza byla bodová a třetí byla opět plošná, tentokrát při zvětšení 5000x.

Tabulka č. 12 – Hmotnostní a molekulové zastoupení prvků (obr. 5.5).

Místo	Prvky	% hm.	% mol.	chyba %
1	C	52,50	65,18	1,36
	O	25,35	23,63	3,00
	Al	14,13	7,81	1,36
	Si	2,52	1,34	3,90
	Ca	5,50	2,05	2,61
2	C	8,17	12,73	3,55
	O	56,71	66,36	1,42
	Al	19,45	13,49	1,09
	Si	0,92	0,61	7,50
	Ca	13,98	6,53	1,39
3	C	9,45	15,06	3,26
	O	50,67	60,65	1,51
	Al	20,47	14,53	1,01
	Si	2,54	1,73	3,53
	Ca	14,64	7,00	1,29

Oblast č. 1 je velmi bohatá na uhlík ve srovnání s ostatními a zároveň je tu výrazný pokles obsahu hliníku a vápníku. Tudíž by měla představovat nerozpuštěné aglomeráty PVAI. To nám dokazuje i obrázek 5.4, kde jsou tyto černé plochy obklopeny hydratačními produkty.

Oblast č. 2 obsahuje velké množství kyslíku, větší obsah hliníku, uhlíku a vápníku. Poměr mezi hliníkem a vápníkem je přibližně 2 : 1. Domnívám se, že v této oblasti by mohla probíhat hydratace hlinitanového cementu podle rovnice:

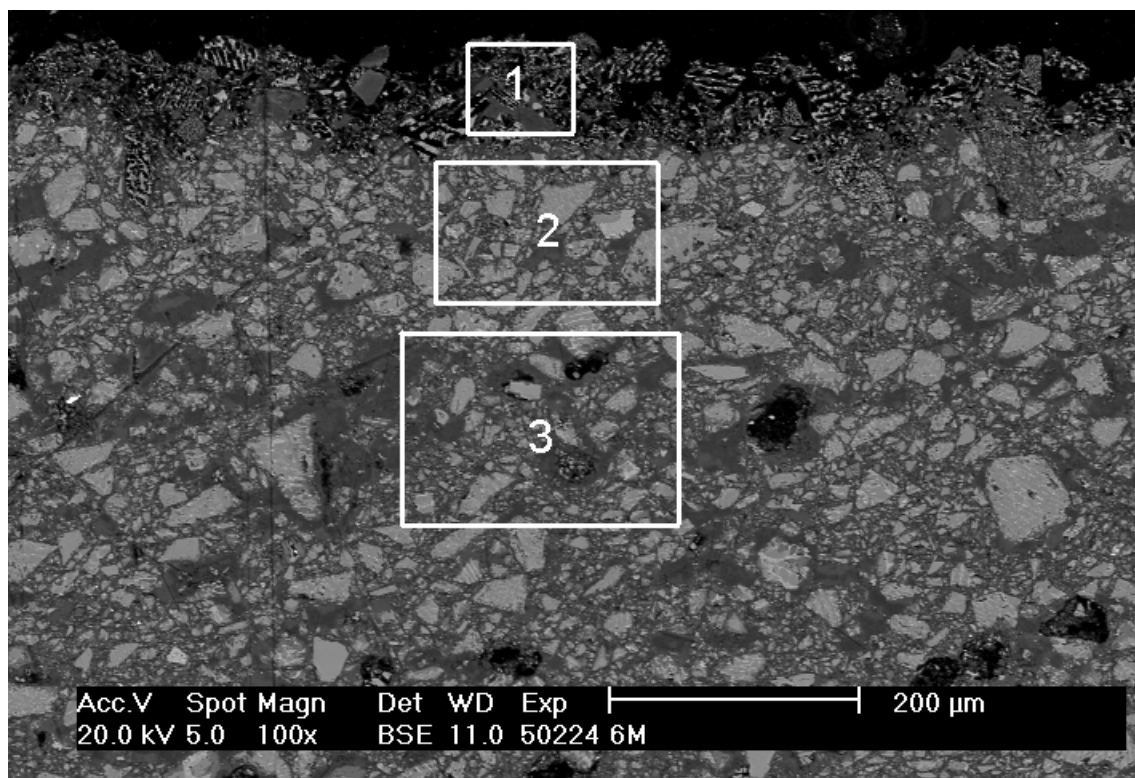


Vzniklé hydratační produkty jsou následně odvedeny do polymerní matrice.

Oblast č. 3 je téměř identická, jen se měřila plošně, takže celá matrice obsahuje navíc ještě části nezhydratovaných cementových zrn. Ty by měly být reprezentovány hlavně sloučeninou $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, a dále pak $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ a $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$. Tento předpoklad navíc potvrzuje fakt, že je zde vidět mírný nárůst křemíku, který je obsažen v hlinitanovém slínku.

5.2.2 Analýza vzorku 6 % PVAI, 80 °C, uložení pod v odou.

Druhý analyzovaný vzorek byl uložený pod vodou do dobu 7 dní. Už při prvním pohledu na obr. 5.6 je patrné, že vymizely velké aglomeráty nerozpuštěného PVAI. Také je zde patrné, že vymizela větší nezhydratovaná zrna slínku, což se projevilo zvětšením oblastí hydratovaných produktů. Na obrázku můžeme vidět tři různé vrstvy při povrchu MDF kompozitu. První je způsobena uložení v vodě, která zkorodovala povrch vzorku do hloubky cca 70 μm . Druhá vrstva je od vnitřní struktury rozdílná v distribuci nezhydratovaných zrn v objemu a jejich velikostí. Je široká asi 150 μm a může být způsobená stylem výroby MDF trámečku, který se zalisoval na ručním lisu tlakem 5 MPa.



obr. 5.6 – Nábrus vzorku 6 %, 80 °C, voda 7 (zvětšení 100x).

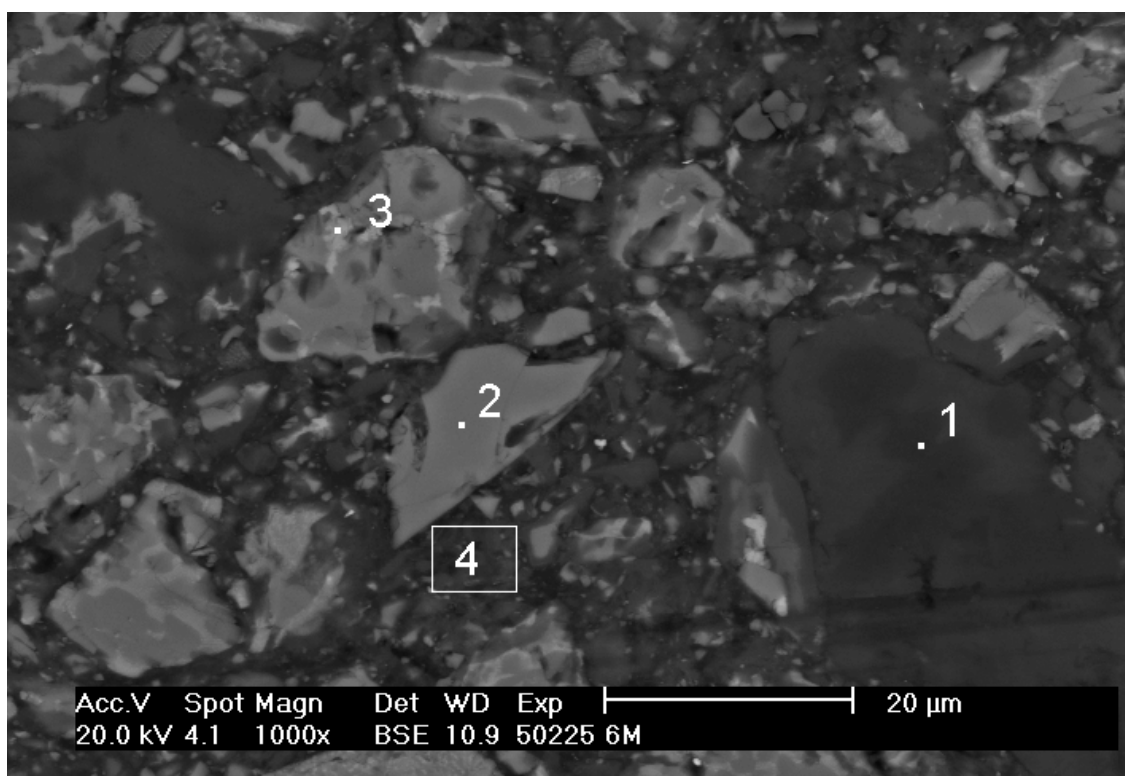
U tohoto vzorky byly analyzovány tři vrstvy. Všechny tři analýzy probíhaly plošně při zvětšení 1000x. Pouze u místa 3 proběhla analýza při zvětšení 200x.

Tabulka č. 13 – Hmotnostní a molekulové zastoupení prvků (obr. 5.6).

Místo	Prvky	% hm.	% mol.	chyba %
1	C	38,24	50,62	0,82
	O	38,01	37,77	1,20
	Al	9,87	5,81	0,90
	Si	2,85	1,61	1,86
	Ca	8,83	3,50	1,04
	Ti	1,00	0,33	4,84
	Fe	1,21	0,34	5,59
2	C	5,78	9,67	2,72
	O	49,28	61,92	0,98
	Al	22,73	16,94	0,59
	Si	2,48	1,77	2,32
	Ca	17,97	9,01	0,72
	Ti	0,87	0,36	5,85
	Fe	0,89	0,32	7,28
3	C	6,46	10,38	2,29
	O	54,43	65,67	0,81
	Al	20,49	14,66	0,57
	Si	2,27	1,56	2,18
	Ca	15,13	7,28	0,72
	Ti	0,58	0,23	7,37
	Fe	0,64	0,22	9,11

Oblast č. 1 je nejvíce rozdílná v obsahu uhlíku, který zde činní 50,62 % mol.. Velká část uhlíku bude patřit polymerní matici, ve které byly nábrusy zality. Další podíl uhlíku bude zřejmě zastoupen polymerem přidávaného do MDF kompozitu (PVAI). Při uložení ve vodě docházelo k vymývání PVAI z MDF kompozitu. Ten se následně vylučoval na okrajích misky, ve které byly vzorky uloženy, ve formě bílých krystalků. Rovněž i na testovacích vzorcích byla pozorována identická vrstvička. Další komponenty v této oblasti jsou hydratační produkty hlinitanového cementu, která probíhá podle již zmíněné reakce.

Procentuální zastoupení jednotlivých atomů v *oblasti č. 2 a 3* je téměř identické. U místa č. 3 je akorát obsah hliníku a vápníku menší na úkor uhlíku a kyslíku. Jak je vidět i ze snímku, v oblasti 3, která není tak nahuštěná, jsou více zastoupeny hydratační produkty, které jsou odvedeny do PVAI matrice. V oblasti 2 jsou tyto hydratační produkty také zastoupeny, ale díky větší hustotě nezhydratovaných zrn cementu v menší míře.



obr. 5.7 – Nábrus vzorku 6 %, 80 °C, voda 7 (zvětšení 1000x).

U nábrusu, který je znázorněn na obr. 5.7, byly provedeny 4 analýzy. Tři z nich byly bodové a byly zaměřeny hlavně na to, abychom identifikovali jednotlivé komponenty v MDF kompozitu. Proto byly vybrány tři odlišná zrna (oblasti), které se v celé mikrostruktuře opakují. Dále byla provedena plošná analýza oblasti, kde se očekával výskyt hydratačních produktů. Tato analýza byla provedena při zvětšení 16 000x.

Tabulka č. 14 – Hmotnostní a molekulové zastoupení prvků (obr. 5.7).

Místo	Prvky	% hm.	% mol.	chyba %
1	C	2,45	3,75	6,20
	O	65,52	75,19	0,80
	Al	28,74	19,56	0,69
	Ca	3,29	1,51	2,42
2	C	4,12	7,41	4,65
	O	41,33	55,71	1,52
	Al	27,60	22,06	0,70
	Si	2,48	1,90	3,11
	K	0,38	0,21	11,05
	Ca	21,47	11,55	0,87
	Ti	1,16	0,52	5,09
	Fe	1,21	0,47	7,34
3	C	5,22	9,78	3,62
	O	38,42	54,03	1,70
	Mg	4,00	3,70	2,36
	Al	13,92	11,61	1,08
	Si	2,53	2,03	2,94
	K	0,61	0,35	7,92
	Ca	22,08	12,39	0,85
	Ti	8,16	3,83	1,76
	Fe	4,32	1,74	3,31
4	C	6,16	9,74	3,40
	O	58,05	68,86	1,15
	Mg	0,31	0,24	16,96
	Al	18,35	12,91	0,93
	Si	1,35	0,91	4,62
	Ca	14,61	6,92	1,09
	Ti	0,47	0,19	11,56
	Fe	0,70	0,24	10,96

Oblast č. 1 je charakteristická velkým výskytem prvků kyslíku a hliníku. Naopak je tu obzvláště malý obsah uhlíku a také vápníku. Ve srovnání se vzorkem uloženým v suchu, kdy tyto oblasti byly plné polymeru, je zde naopak množství polymeru nulové. Množství uhlíku (3,75 % mol.) je způsobeno pouhlikováním, či velkou chybou přístroje. Tato oblast se zřejmě skládá z hlinitých hydrátů. Hlavní složka by tedy měla být $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsit). Domnívám se, že hydráty se zde shromáždily až po vymizení aglomerátů PVAI. Tudíž by vyplnily prázdné póry po odplaveném PVAI. Nebo hlinité hydráty, přítomné v polymerních aglomerátech, mohli setrvat a odplavoval by se pouze PVAI. Molární poměr kyslíku a hliníku je ale stále vyšší a to asi 3,75 : 1. Vyšší výskyt kyslíku by mohl být způsoben vodou obsaženou v $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ten se nevytváří v krystalické formě, ale ve formě gelu.

Oblast č. 2 obsahuje hlavně kyslík, hliník, vápník. V menším množství se zde také vyskytuje uhlík a křemík. Molární poměr mezi hliníkem a uhlíkem je 2 : 1. Toto složení odpovídá monokalcium aluminátu ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$). Ten je hlavní složkou hlinitanového cementu. Tato oblast tedy zastupuje nezhydratovaná zrna slínku, konkrétně fázi $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

V *oblasti č. 3* jsou hlavně zastoupeny prvky: kyslík, hliník, vápník a také titan. Molární poměr mezi hliníkem a vápníkem je téměř 1 : 1 s malým přebytkem vápníku. Ze snímku je patrné, že opět půjde o nezhydratovanou část hlinitanového slínku. Z molárních poměrů se

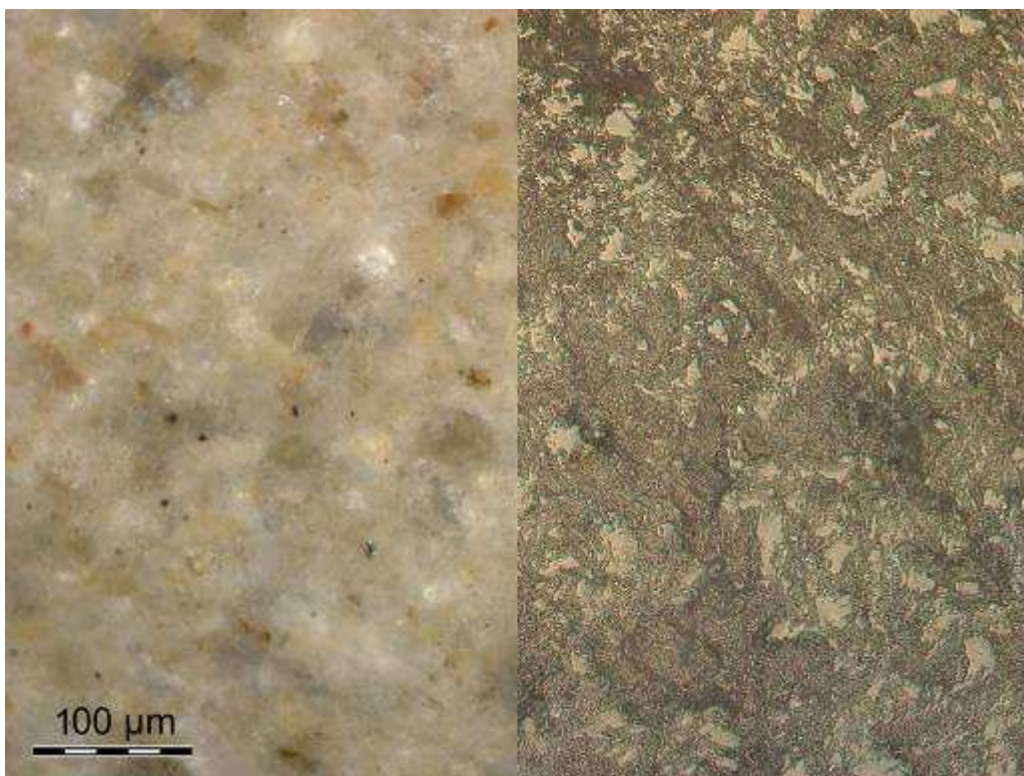
může jednat o fázi $C_{12}A_7$ což je $12CaO \cdot 7Al_2O_3$ (mayenit). Menší přebytek vápníku může být způsobený přítomností sekundární fáze v hlinitanovém slínku a to $CaO \cdot TiO_2$. Tento předpoklad správně potvrzuje vyšší přítomnost titanu.

Oblast č. 4 by měla být zastoupená hydratačními produkty jak ukazuje obrázek. Molární poměr mezi hliníkem a vápníkem je 2 : 1, což dokazuje toto mínění. Hydratační produkty jsou opět odvedeny do polymerní matrice. To nám dokazuje vyšší obsah uhlíku. Jedná se tedy úplně o tu samou oblast jako v případě suchého vzorku (obr. 5.5, oblast č. 2).

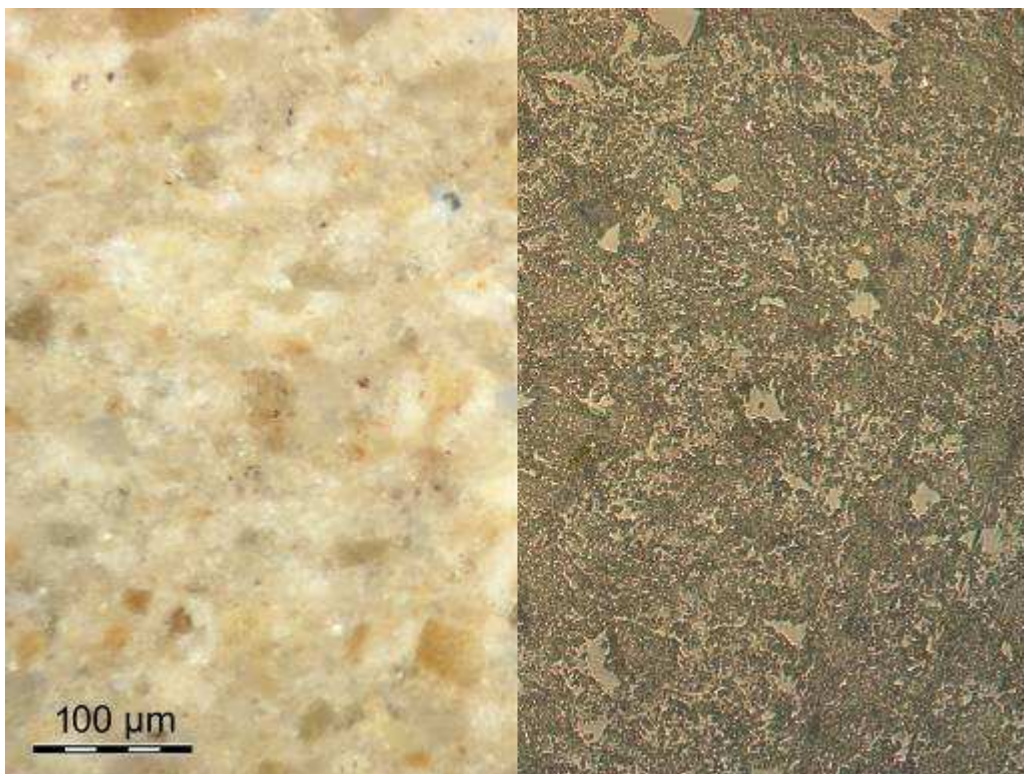
Je tedy zřejmé, že oblasti s hydratačními produkty, které jsou odvedeny do polymerní matrice, jsou stabilizované i ve vlhkém či mokřem prostředí. Volné aglomeráty PVAI, které byly přítomné v suchém vzorku, téměř všechny vymizely. Ale vázaný PVAI v oblasti hydratačních produktů zůstal téměř beze změny. Dokazuje nám to tedy existenci jistého zesítnění polyvinylalkoholu pomocí hlinitanových či vápenatých iontů.

5.3 Optická mikroskopie MDF kompozitů

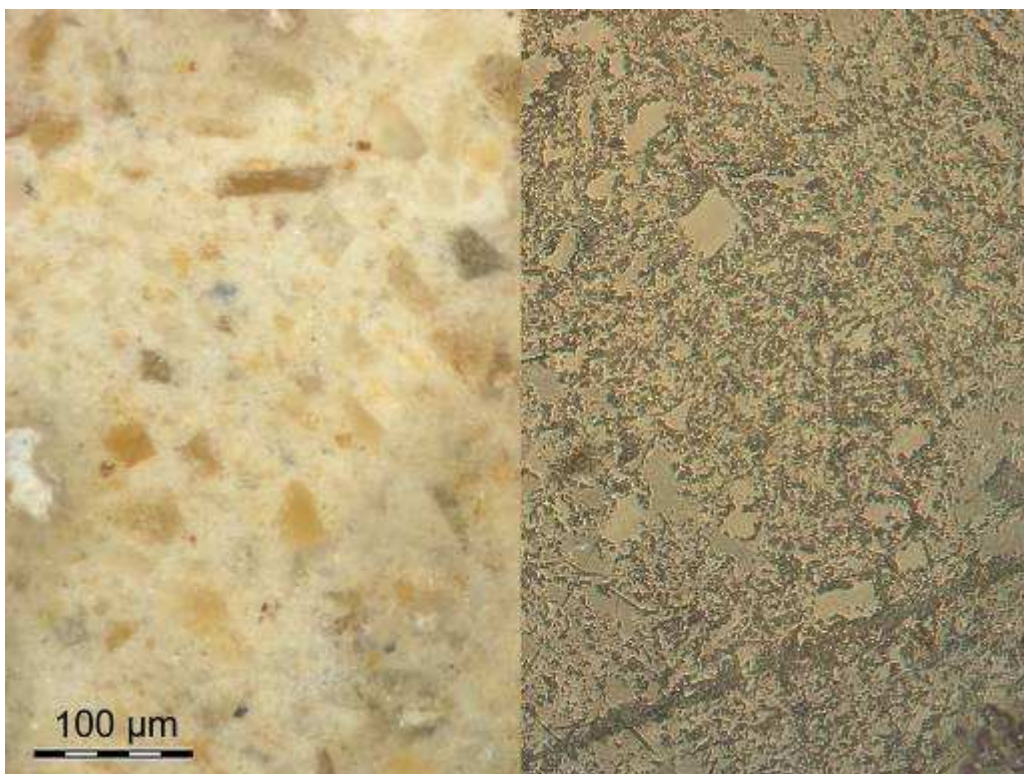
Ke studiu mikrostruktury MDF kompozitů byl použit optický mikroskop Olympus BX 50. Byly vybrány nábrusy s 6 %-ním obsahem PVAI, které byly vytvrzovány při teplotách 20, 60, 80 °C a byly uloženy v prostředí suchém, vlhkém 7 dní a pod vodou také 7 dní. U každého nábrusu byla zkoumána vždy identická oblast a byly pořízeny dva snímky, jak v polarizovaném, tak v nepolarizovaném světle. Snímek pořízený v polarizovaném světle byl rozpůlen, taktéž i snímek druhý. Zanechala jen polovina všech snímků, pokaždé stejná. Nakonec se oba snímky dali dohromady a to tak, že k fotce z polarizovaného světla se dala fotka ze světla nepolarizovaného zrcadlově obrácená podél vertikální osy. Nakonec byly také pořízeny celkové snímky MDF nábrusů.



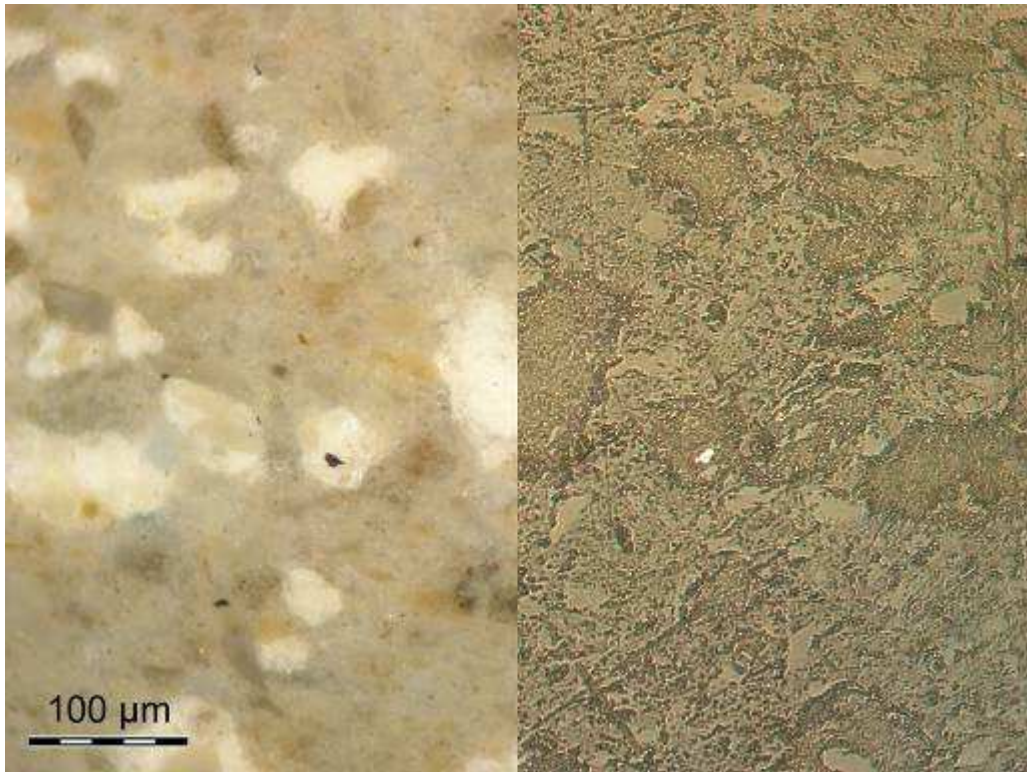
obr. 5.8 – Nábrus vzorku 6 %, 20 °C, sucho (zvětšení 200x).



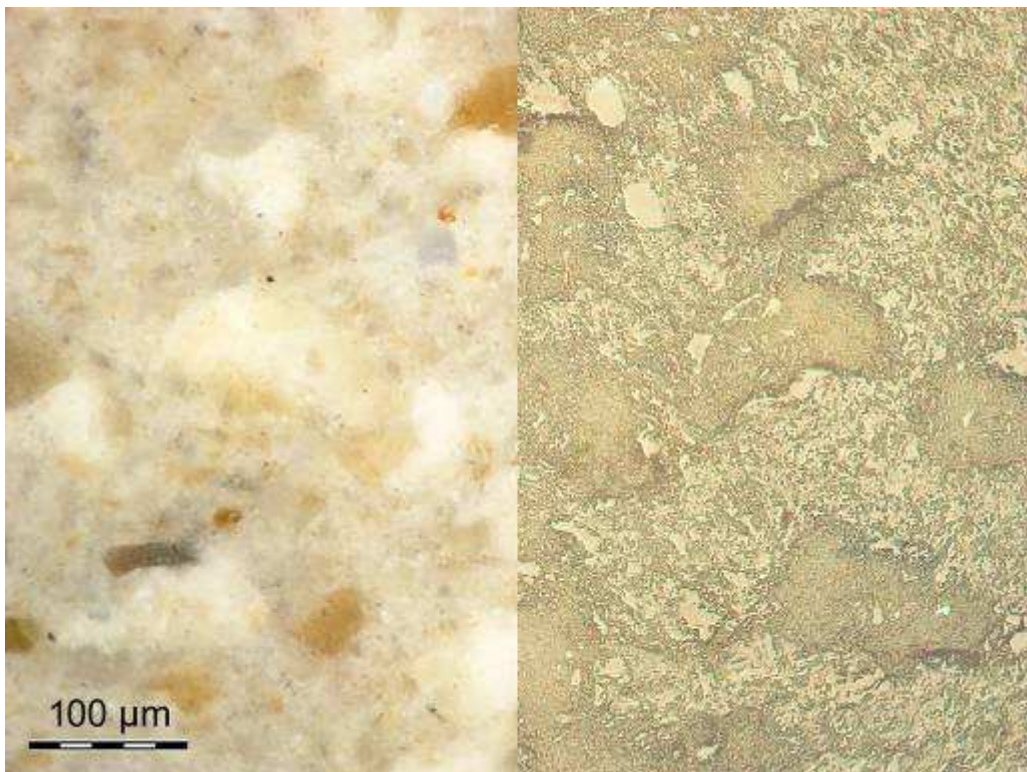
obr. 5.9 – Nábrus vzorku 6 %, 20 °C, vlhko 7 dní (zvětšení 200x).



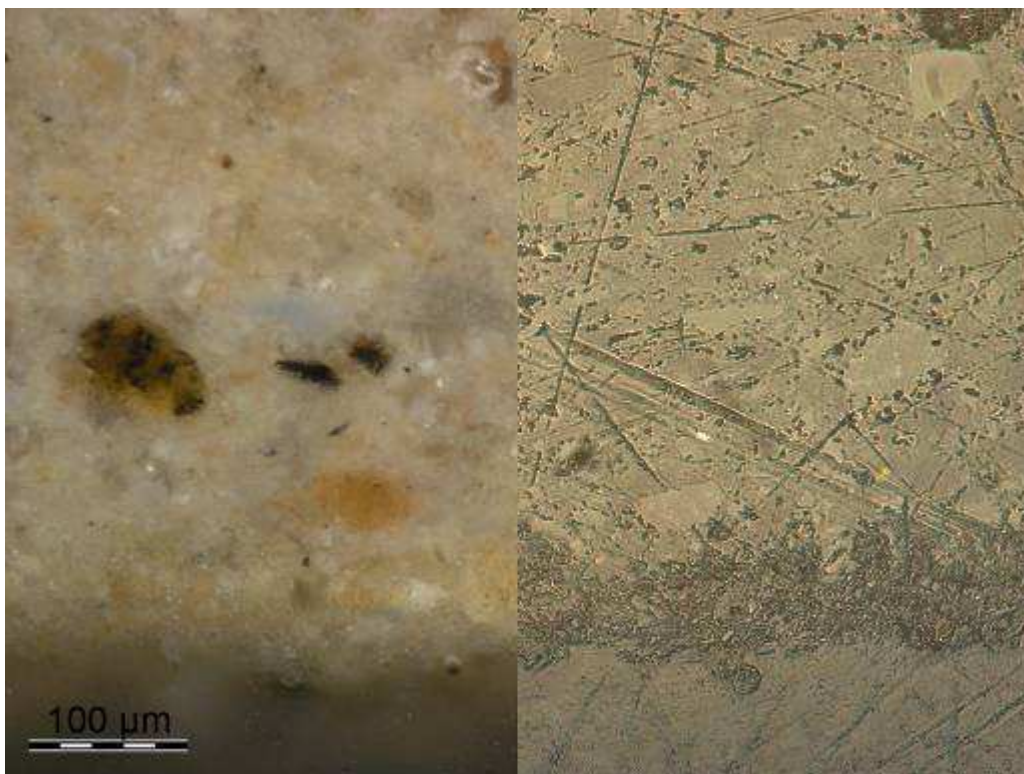
obr. 5.10 – Nábrus vzorku 6 %, 20 °C, voda 7 dní (zvětšení 200x).



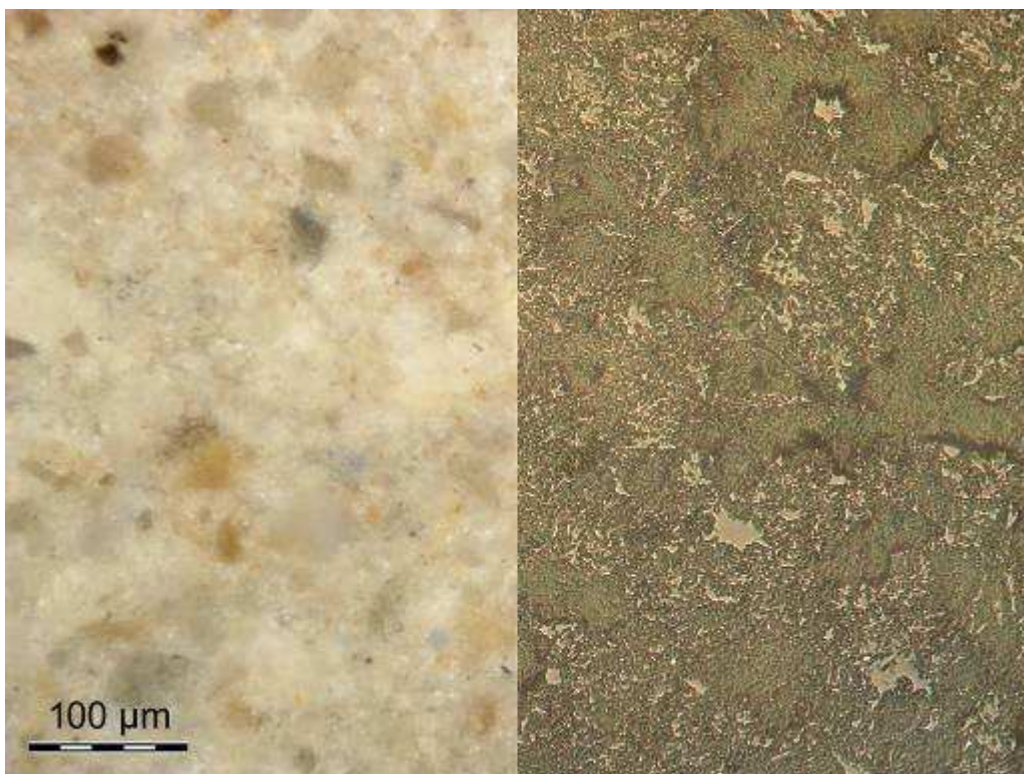
obr. 5.11 – Nábrus vzorku 6 %, 60 °C, sucho (zvětšení 200x).



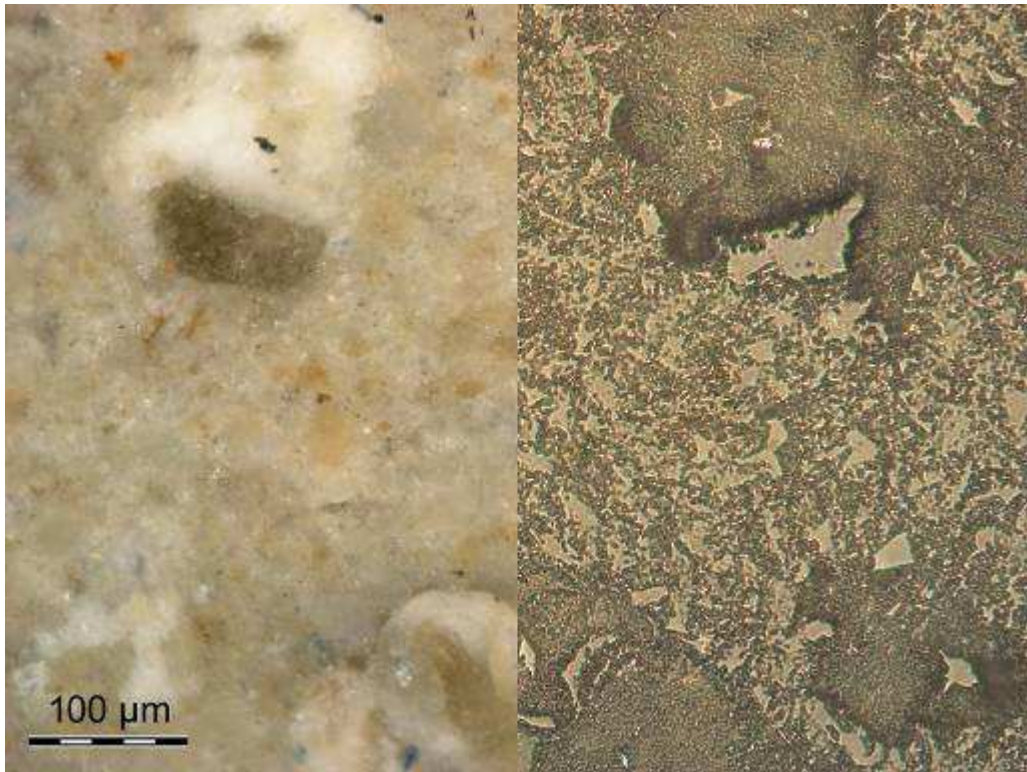
obr. 5.12 – Nábrus vzorku 6 %, 60 °C, vlhko 7 dní (zvětšení 200x).



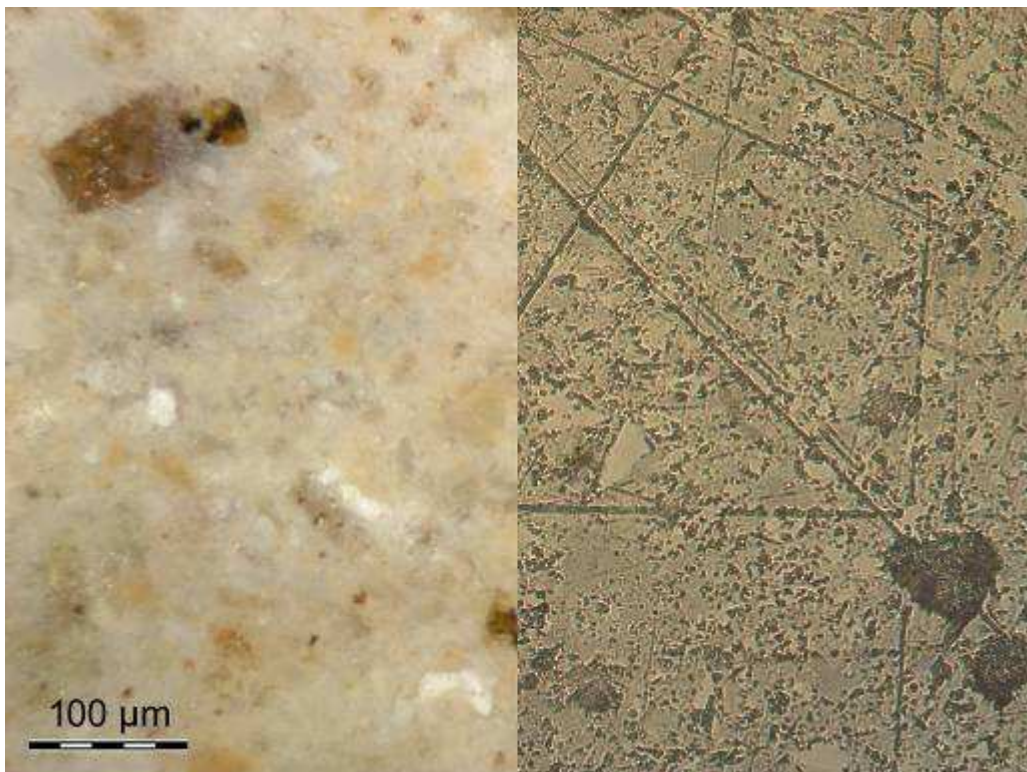
obr. 5.13 – Nábrus vzorku 6 %, 60 °C, voda 7 dní (zvětšení 200x).



obr. 5.14 – Nábrus vzorku 6 %, 100 °C, sucho (zvětšení 200x).



obr. 5.15 – Nábrus vzorku 6 %, 100 °C, vlhko 7 dní (zvětšení 200x).



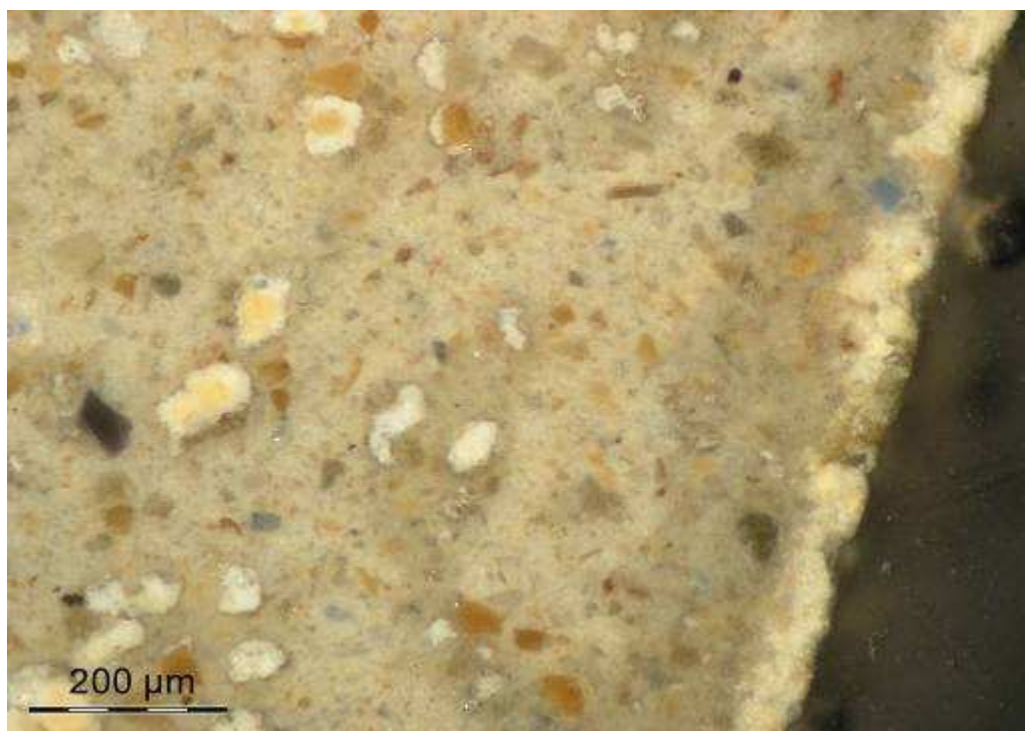
obr. 5.16 – Nábrus vzorku 6 %, 100 °C, voda 7 dní (zvětšení 200x).

Při srovnání obou polovin snímku dostaneme krásný přehled o mikrostruktuře MDF kompozitů. V pravé části můžeme vidět rozmístění a velikost jak nezhydratovaných zrn

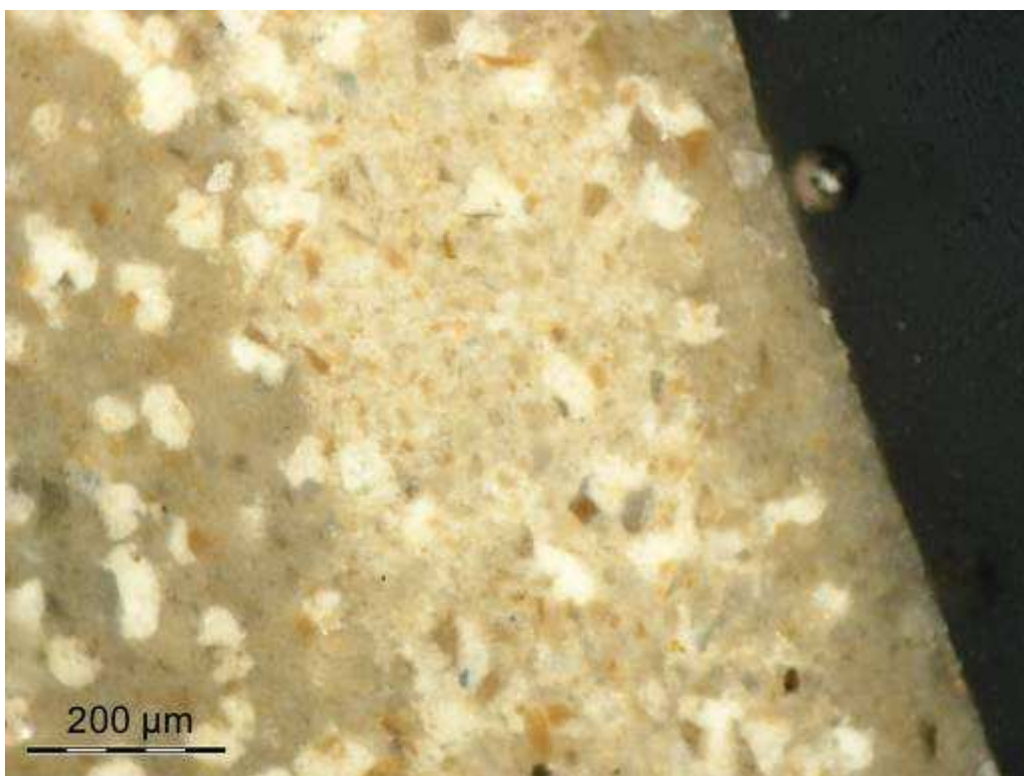
cementu, tak i volných aglomerátů PVAI. Zrna se jeví jako vyleštěné plochy, naopak PVAI je zastoupen tmavými jakoby propadlými oblastmi. V levé části získáme přehled o zbarvení a celkovém prolínání jednotlivých fází.

Hlavním trendem, kterého si můžeme povšimnout, je postupná změna a konečné vymizení oblastí PVAI. Při pohledu na obr. 5.8, 5.11 a 5.14 vidíme, že PVAI je zde rovnoměrně rozptýlený, netvoří tak velké aglomeráty. Vlevo si můžeme všimnout, že barva PVAI je šedá. To by odpovídalo faktu, že PVAI do sebe odvádí hydratační produkty. Na obr. 5.9, 5.12 a 5.15 je již dobře zřetelná změna PVAI aglomerátů. Shlukují se do mnohem větších oblastí a jejich barva se zesvětluje, v některých místech až na bílou. Také tu zde můžeme pozorovat již větší oblasti hydratačních produktů, které jsou způsobeny právě vodou, která difunduje k nezhydratovaným cementovým zrnům. Obr. 5.10, 5.13 a 5.16 nám ukazuje MDF kompozit, ve kterém je již téměř všechen PVAI vyplaven pryč. Bílých oblastí je zde již opravdu velmi málo. V mikrostruktuře už můžeme pozorovat jen zrna nezhydratovaného hlinitanového slínku a oblasti hydratačních produktů. U obr. 5.13 si navíc můžeme povšimnout okraje MDF kompozitu. Odplavený PVAI se vyloučil na jeho okraji ve formě malých krystalků. Ty byly pozorovány i na okrajích misky, ve které bylo uložení pod vodou provedeno.

Další rozdíl, kterého si můžeme všimnout, je zbarvení jednotlivých zrn v MDF materiálu. Můžeme zde spatřit zrna šedá, šedomodrá, nažloutlá až oranžová. Toto zbarvení je způsobeno především minoritními složkami v hlinitanovém cementu. Jsou to především oxidy železa, hořčíku, titanu a křemíku. Zrna, která jsou zabarvena dožluta až oranžova jsou výsledkem tuhého roztoku oxidu železitého v hydraulických fázích.



obr. 5.17 – Nábrus vzorku 6 %, 20 °C, voda 7 dní (zvětšení 100x).



obr. 5.18 – Nábrus vzorku 6 %, 60 °C, vlhko 7 dní (zvětšení 100x).



obr. 5.19 – Nábrus vzorku 6 %, 60 °C, vlhko 7 dní (zvětšení 40x).

Při srovnání obr. 5.17 a 5.18 můžeme jasně vidět rozdíl v zastoupení PVAI aglomerátů ve vzorcích. Nábrus na obr. 5.17 byl uložen ve vodě po dobu 7 dní. Můžeme zde pozorovat malé

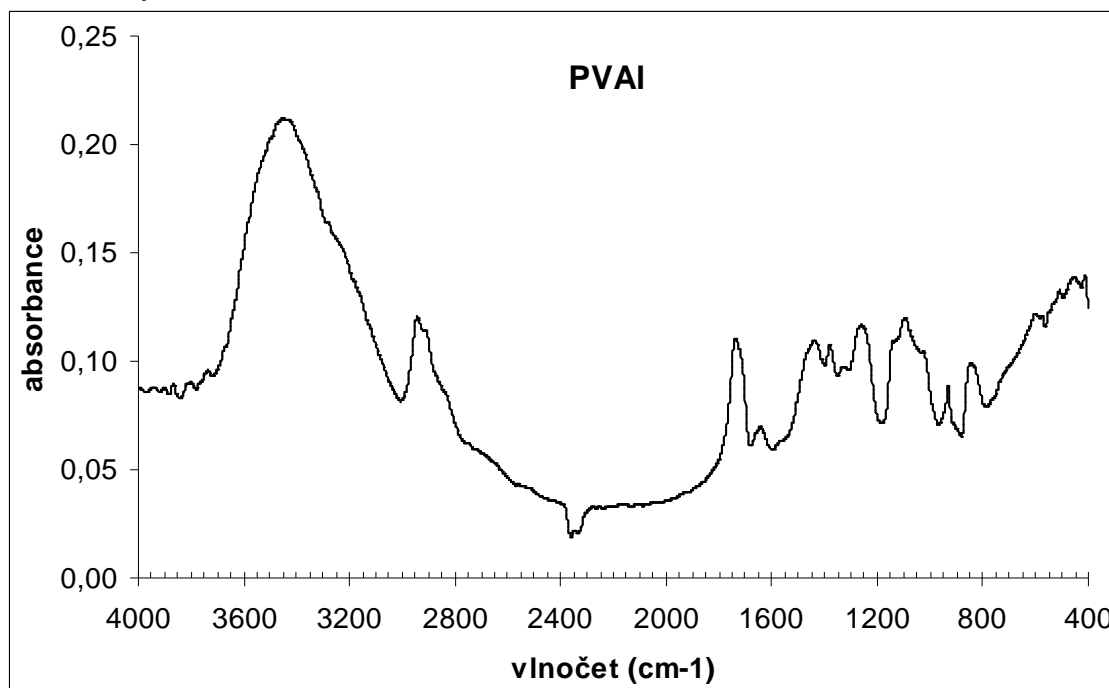
procento volného PVAI, ale především vrstvu při okraji. Ta je široká asi 70 μm a její složení můžeme přisoudit vyloučenému PVAI jak nám potvrzuje barva a také EDAX analýza. Nábrus na obr. 5.19 byl uložen ve vlhku po dobu 7 dní. Procento volného PVAI je zde podstatně větší a také celková velikost aglomerátů je větší.

Obrázky 5.18 a 5.19 byly pořízené ze stejného nábrusu, jediný rozdíl je v jejich zvětšení. Jak je již uvedeno, byl tento vzorek umístěn ve vlhkém prostředí po dobu 7 dní. Při pohledu na tyto obrázky můžeme v MDF materiálu pozorovat dvě rozdílné mikrostruktury. Jedna je při okrajích vzorku a druhá uvnitř. Myslím si, že je to způsobené dobou, při které byl vzorek vystaven vlhkému prostředí. Ta byla krátká a voda z vlhkého vzduchu nestačila difundovat až do středu vzorku. Tam by následně proběhla hydratace a mikrostruktura celého vzorku by poté byla jednotná.

5.4 FT-IR spektrometrie

Pro studium složení MDF kompozitů při FT-IR spektrometrii byla vybrána řada vzorků s 6% PVAI, se všemi teplotami vytvrzování a s uložením v suchu, ve vlhku 7 dní a ve vodě taktéž 7 dní. Samozřejmě byly také proměřeny vzorky čistého PVAL a čistého hlinitanového cementu Secar 51.

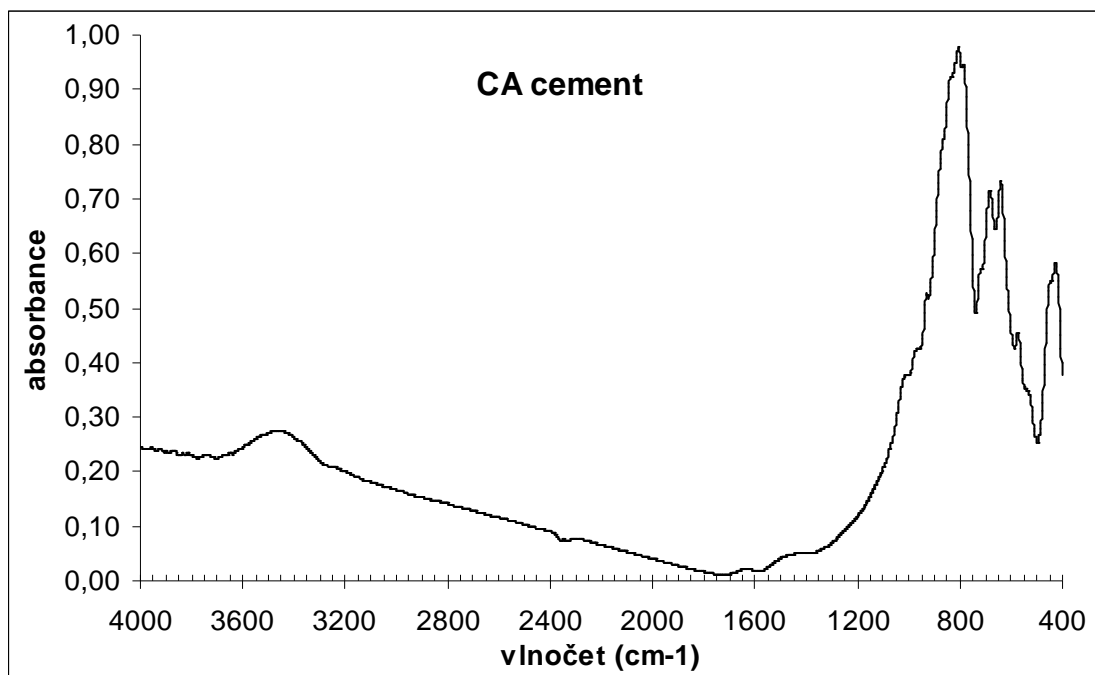
Pro vyhodnocení spekter a určení absorpčních pásů jsem použil databázi infračervených spekter [24]. Vyhodnocení spektra organického PVAI nebylo těžké, zadával jsem vlnové délky píků a připisoval jim jednotlivé vibrace (viz. Tab. č.15). Ovšem při analyzování spekter jak čistého cementu tak vzorků MDF kompozitů bylo již obtížnější. FT-IR spektra anorganických látek nejsou běžně uváděna v databázích a vyhodnocování těchto spekter vyžaduje jistou zkušenost v této problematice. Proto byla spektra MDF vzorků srovnávána se spektrem čistého PVAI. Některé absorpční pásy, které náležejí organickým komponentám v MDF kompozitu, byly určeny. Ty co náležejí anorganickým komponentám byly vyhodnoceny pouze teoreticky.



obr. 5.20 – FT-IR spektrum čistého polyvinylalkoholu.

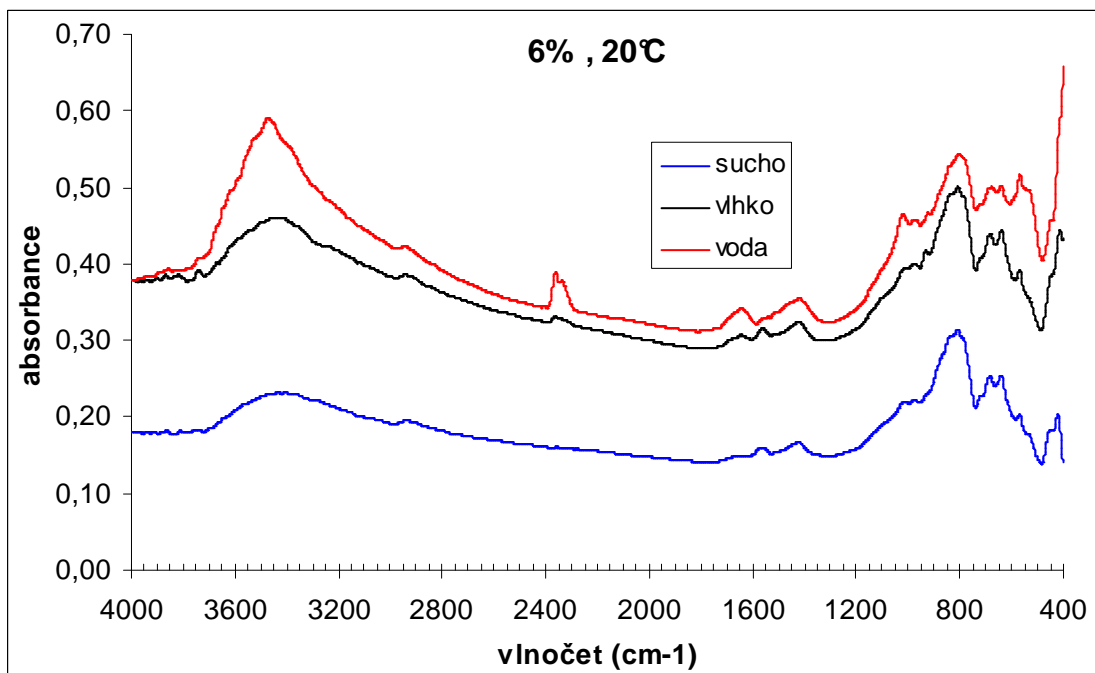
Tabulka č. 15 – Interpretace FT-IR spektra čistého PVAI.

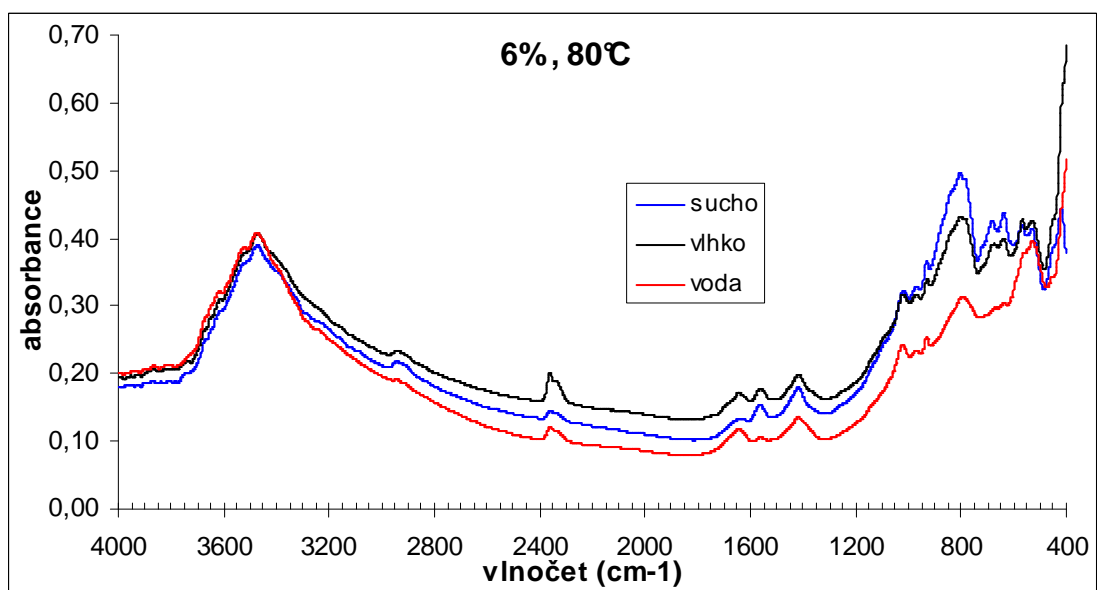
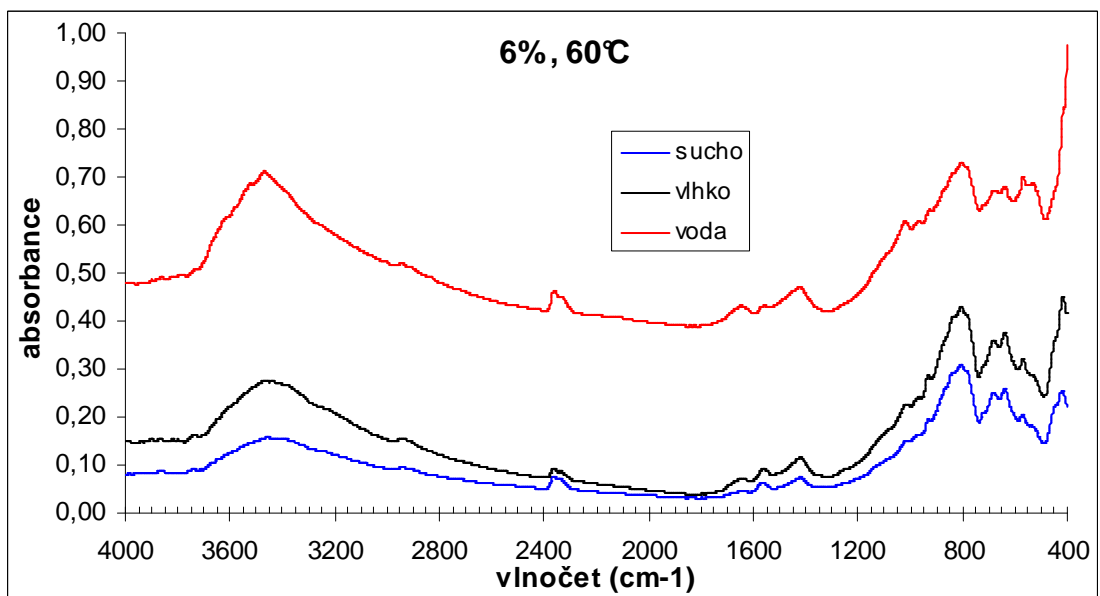
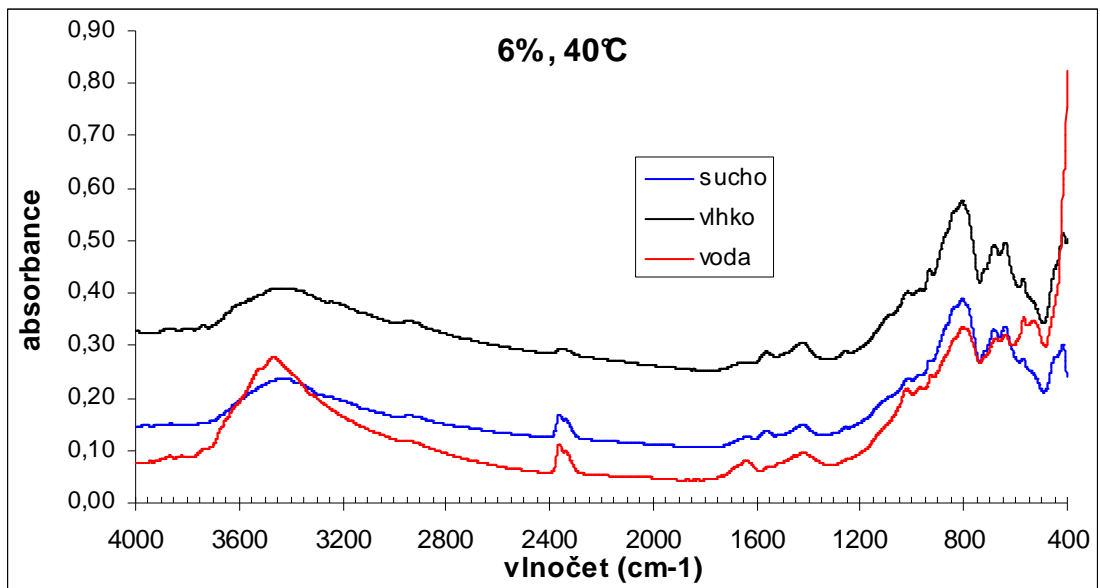
vlnočet (cm ⁻¹)	fragment	poznámka
3230 – 3590	$\nu(-O-H)$	Valenční vibrace O–H vazby v molekule PVAI. Pík je silný, široký, a to v důsledku vodíkové vazby jak intermolekulární, tak i intramolekulární.
2910 – 2950	$\nu(-CH_2-)$	Stretching vibrace vazby C–H - asymetrická. Pík je středně silný a má dva vrcholy.
2330 – 2365	$\nu(C=O)$	Valenční vibrace C=O vazby atmosférického CO ₂ .
1720 – 1740	$\nu(-CO-CH_3)$	Stretching vibrace vazby C=O. Pík je velmi silný.
1640 – 1645	$\nu(-CH=CH_2)$	Stretching vibrace vazby C=C konců řetězců PVAI. Pík je velmi slabý.
1400 – 1450	$\nu(-CO-CH_3)$	Deformační vibrace vazby C–H - asymetrická. Pík je silný.
1340 – 1385	$\nu(-CO-CH_3)$	Deformační vibrace fragmentu CH ₃ . Pík je středně silný.
1230 – 1265	$\nu(R-O-CO-CH_3)$	Stretching vibrace vazby C–O–C - asymetrická. Pík je velmi silný.
1020 – 1160	$\nu(R-O-CO-CH_3)$	Dva krajní píky v této oblasti náležejí stretching vibracím vazby C–O–C - symetrické. Prostřední pík patří deformační vibraci vazby C–H.
845 – 870	$\nu(-CO-CH_3)$	Stretching vibrace vazby C–O. Pík je silný.
580 – 615	$\nu(R-O-CO-CH_3)$	Kývavá vibrace vazby C=O.
450 – 540	$\nu(-[CH_2]_n-)$	Skeletární vibrace vazby C–C.

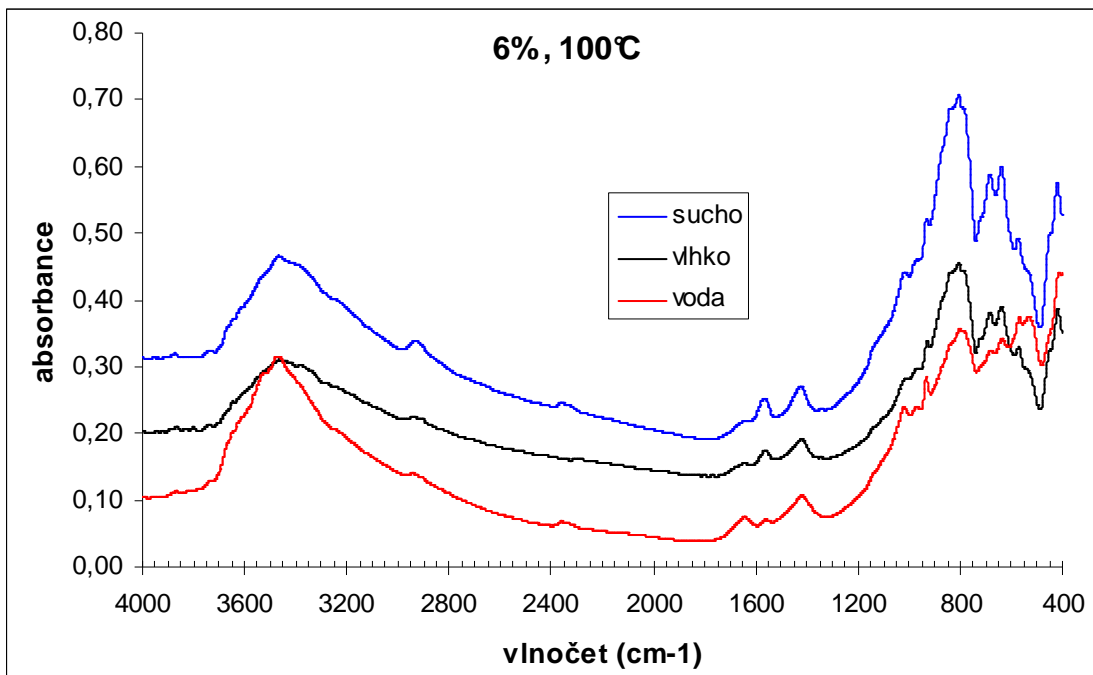


obr. 5.21 – FT-IR spektrum čistého kalcium-aluminátového cementu.

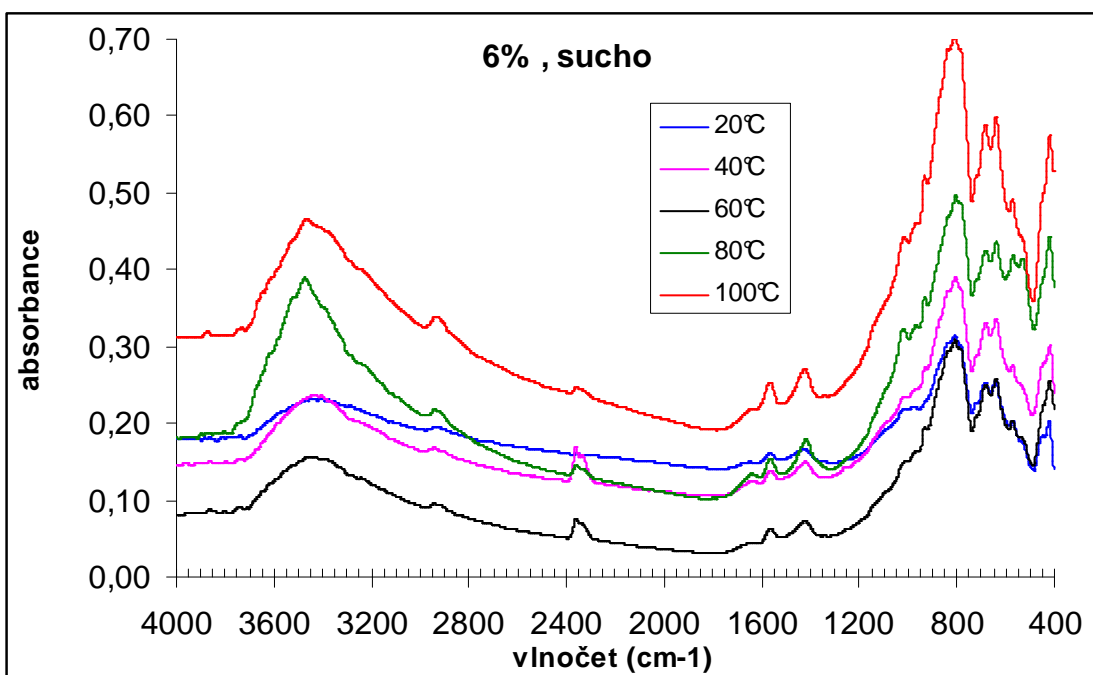
Dále jsou zobrazena FT-IR spektra jednotlivých modelových MDF kompozitů, buď se stejnou teplotou vytvrzení, nebo s konstantním typem uložení.

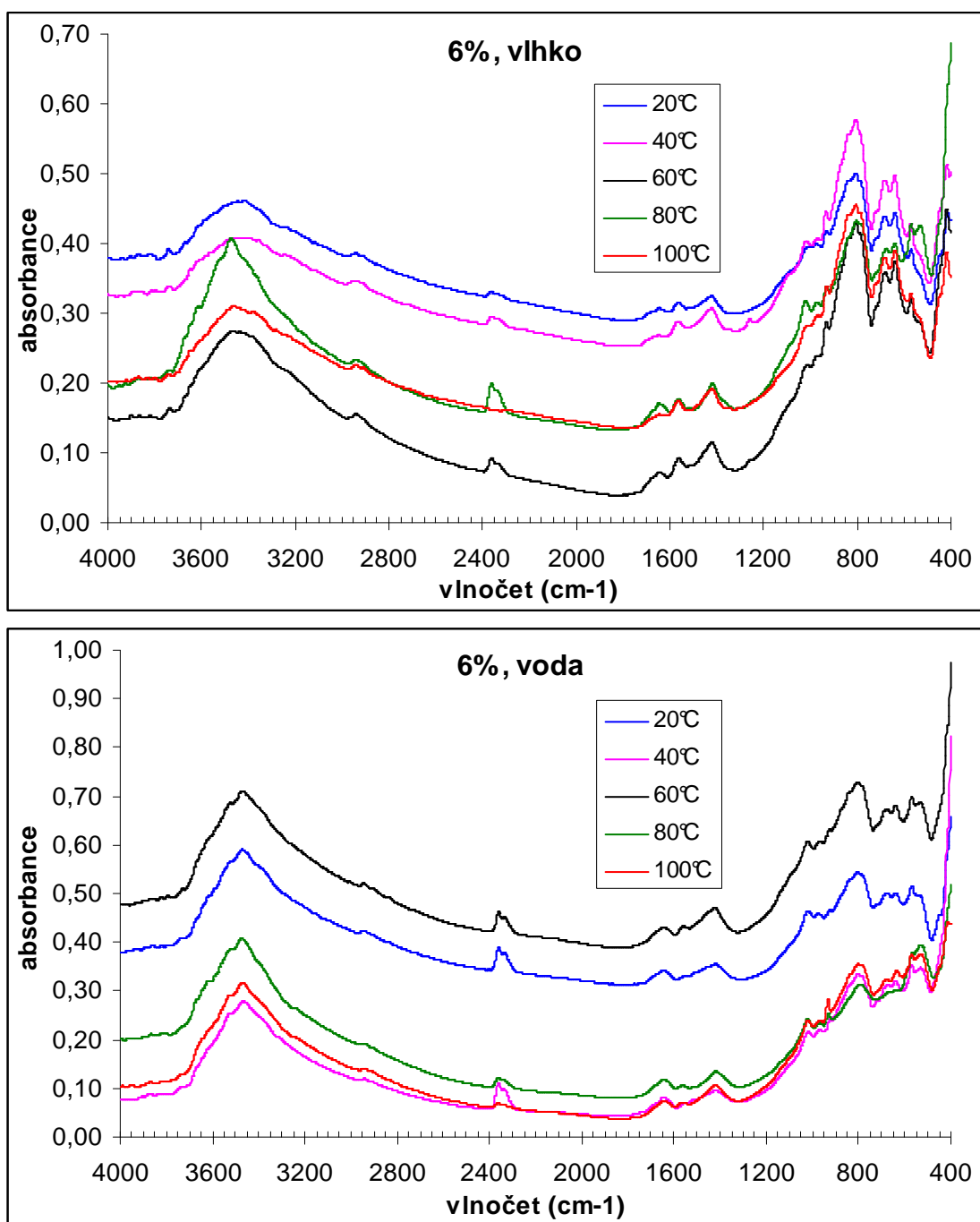






obr. 5.22 – FT-IR spektra MDF kompozitů s konstantní teplotou vytvrzování.





obr. 5.23 – FT-IR spektra MDF kompozitů s konstantním uložením.

Infračervená spektra jednotlivých vzorků jsou si v mnohém velice podobná. Shodují se především ve velmi širokém absorpčním pásu na vlnočtech $3\,200 - 3\,750\text{ cm}^{-1}$, který představuje valenční vibraci O–H vazby v molekule PVAI a dále také valenční vibraci té samé vazby v molekule gibbsitu ($\text{Al}(\text{OH})_3$), jako hydratačního produktu. V jeho absorpčním pásu v rozmezí $3\,350 - 3\,750\text{ cm}^{-1}$ se však vyskytují 4 ostrá maxima na vlnočtech: $3\,625$, $3\,530$, $3\,480$ a $3\,390\text{ cm}^{-1}$. U většiny vzorku splývají právě s vibracemi O–H vazby v molekule PVAI. Na FT-IR spektrech si můžeme povšimnout, že množství gibbsitu roste v závislosti na stoupající teplotě a také s vlivem uložení. U uložení ve vlhku je již vidět menší nárůst těchto píků. Při uložení ve vodě je gibbsit rozeznatelný již u všech vzorků, což je logické

s přibývajícím vodou, která difunduje dovnitř vzorku a hydratuje slínkové fáze. Zvláštním případem jsou vzorky s vytvrzovací teplotou 80°C. U nich je gibbsit znatelný již při uložení v suchu. To může být způsobeno buď nestandardním postupem výroby, nebo odlišnými chemickými pochody a procesy při vytvrzování právě při teplotě 80°C. Navíc tyto vzorky vykazovaly nejmenší pevnosti v ohybu.

Další absorpční pás, kterého si můžeme všimnout je v rozmezí 2910 – 2950 cm⁻¹ a jedná se o asymetrické stretching vibrace vazby C–H v polymerním řetězci PVAI. Z grafů je patrné, že s přibývajícím vodou, která difunduje do vzorků, se tato intenzita tohoto píku snižuje. Je to tedy důkaz toho, že vlivem vody se nestabilizované PVAI agregáty vyplavují z MDF kompozitů.

Absorpční pás 2330 – 2365 cm⁻¹ je zastoupen valenční vibrací C=O vazby atmosférického CO₂. V některých spektrech chybí, ale to je dané jen způsobem přípravy KBr tablety.

Velmi důležitou oblastí je vlnočty v rozmezí 1100 – 1750 cm⁻¹. Vyskytují se zde tři píky o hodnotách 1645 cm⁻¹, 1565 cm⁻¹ a 1425 cm⁻¹. Vlivem vysokého pH kapalně přítomné při hydrataci cementu dochází k hydrolyze acetátových funkčních skupin částečně hydrolyzovaného polyvinylalkoholu. Silný pokles intenzity absorpčního pásu stretching vibrací vazeb C=O acetátových funkčních skupin na vlnočtu 1740 cm⁻¹ a také celkový pokles intenzity absorpčních pásů na vlnočtu 1020 – 1450 cm⁻¹ patřící vibracím taktéž acetátových funkčních skupin. Tento pokles je zřejmě spojen se vznikem acetátových solí, konkrétně acetátu vápenatého Ca(CH₃COO)₂. Navázáním acetátové skupiny na kationt kovu dochází k delokalizaci elektronového páru dvojně vazby C=O a tím k posunutí absorpčního pásu stretching vibrací této vazby. Lze se domnívat, že tento absorpční pás byl posunut na blízký vlnočty 1645 cm⁻¹. Píky 1645 cm⁻¹ a 1425 cm⁻¹ by měly tedy náležet vibracím octanu vápenatého. Jejich intenzita je závislá opět na vzrůstající teplotě a na způsobu uložení. Pík na vlnočtu 1565 cm⁻¹ zřejmě zastupuje stretching vibrací dvojně vazby C=C, kde π-vazba interaguje s kovem (Al, Ca). Jednalo by se tedy o konce řetězců PVAI, jež interagují s kovem obsaženým v hlinitanovém cementu. Můžeme si všimnout závislosti intenzity tohoto píku na vlivu uložení. Při uložení v suchu je tento pík velmi výrazný. Ale při uložení ve vlhku a ve vodě ztrácí na intenzitě až téměř vymizí. Podporovalo by to fakt, že vlivem vlhkého či mokrého uložení se vyplavuje nestabilizovaný PVAI ven z MDF kompozitů.

Řešení anorganických FT-IR spekter je velmi složité a vyžaduje zkušenosti. Proto byla spektra řešena jen teoreticky bez přisuzování píků vibracím jednotlivých vazeb nebo skupin. Při pohledu na všechna naměřená FT-IR spektra si zbylou anorganickou oblast můžeme ještě rozdělit.

První oblastí je vlnočty 900 – 1050 cm⁻¹. V tomto absorpčním pásu se vyskytují tři píky o vlnočtu 1010, 970 a 930 cm⁻¹. Tyto píky jsou přítomné i v čistém cementu. Mohlo by se tedy jednat o vibrace cementových fází jejichž intenzita se mění s jejich stupněm hydratace. Domnívám se, že i výrazný triplet píků na vlnové délce 785 – 835 cm⁻¹ a dva píky o vlnočtu 863 a 640 cm⁻¹ zastupují cementové fáze. Usuzuji tak na základě poklesu intenzity těchto píků vlivem vlhkého a hlavně mokrého uložení. Vlivem vody, která difunduje dovnitř MDF kompozitů, se nezhydratovaná zrna těchto fází postupně hydratují a mění se na hydratační produkty. Možným dokladem správnosti této myšlenky je závislost intenzity těchto píků na vytvrzovací teplotě. Při uložení v suchu je pokles intenzity nejmenší u vzorku vytvrzovaném při teplotě 100°C. Dále tato intenzita klesá s poklesem vytvrzovací teploty.

Další zajímavou oblastí jsou dva absorpční dublety s maximy na vlnočtech 575 a 525 cm⁻¹, resp. 450 a 400 cm⁻¹. Tyto pásy mají úplně opačný průběh než pásy slínkových minerálů. Se zvyšujícím se množstvím difundované vody dovnitř MDF kompozitu roste i intenzita těchto

absorpčních pásů. Podle mého mínění by se tedy mělo jednat o vibrace vznikajících hydratačních produktů. MDF kompozit se vyznačuje malým vodním součinitelem při přípravě, navíc přidanou vodu do sebe může natáhnout i PVAI. Proto u vzorků uložených v suchu se tyto píky ještě tolik nevyznačují. Ale již při uložení ve vlhku můžeme pozorovat jejich nárůst. Velmi znatelné je to v mokřém uložení. Jedinou výjimkou jsou opět vzorky vytvrzované při teplotě 80°C. Intenzita těchto absorpčních pásů je vyšší již při uložení v suchu. Možná, že právě hydráty jsou zodpovědné za snížení pevností těchto vzorků při zkoušce v ohybu.

N. Ukrainczyk a kol. [25] se zabýval studiem kalcium-hlinitanové fáze C_2AH_8 ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$). Uvádí, že tento hydrát má výraznou intenzitu v absorpčním páse 570 – 520 cm^{-1} , v němž se vyznačuje dvěma píky. Ve srovnání s naměřenými vzorky MDF kompozitů se domnívám, že absorpční pás 575 – 525 cm^{-1} patří právě hydrátu $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$.

6 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala studiem mikrostruktury a fázového složení různých MDF kompozitů a vlivu rozdílných podmínek v průběhu tvrdnutí a zrání ve vztahu k finálním fyzikálně-mechanickým vlastnostem. Hlavním cílem bylo studium odolnosti vůči vlhkosti MDF kompozitů založených na bázi kalcium-aluminátového cementu a polyvinylalkoholu jako polymeru.

Jako výchozí suroviny byly vybrány kalcium-hlinitanový cement Secar 51 od firmy Lafarge z Francie, polyvinylalkohol/acetátový komplex Sloviol® P 88-10 se stupněm hydrolyzy 86,8 % mol. a superplastifikátor GLENIUM ACE 40 (Degussa). Pro přípravu MDF kompozitů byl použit vysokosmykový míšič vlastní výroby Twin-roll mixer, který je umístěn v laboratoři anorganických materiálů Ústavu chemie materiálů FCH VUT v Brně. Byly vyrobeny modelové MDF kompozity o složení 2,5; 4; 6 a 7,5 % hm. PVAI. Ty byly následně vytvrzeny při teplotách 20 (laboratorní teplota), 40, 60, 80 a 100 °C a uloženy. Část vzorků byla uložena v suchu, část ve vlhké atmosféře po dobu jednoho a sedmi dnů a zbytek ve vodě, taktéž po dobu jednoho a sedmi dnů. Následně byly vyrobeny testovací vzorky o rozměrech 2x20x50 mm.

Zásadní testovací metodou, jak zjistit fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitů, je zkouška v tahu za ohybu. Ta byla provedena na laboratorním přístroji ZWICK 010. Připravený MDF kompozit vyniká v oboru cementových materiálů extrémními mechanickými vlastnostmi. Nejlepší dosažený výsledek pevnosti v tahu za ohybu byl 61,3 MPa v suchém uložení. Jako nejlepší vzorek jsem ale určil MDF kompozit s 6 %-ním přídavkem PVAI. Při vytvrzovací teplotě 60 °C dosáhl také vysoké pevnosti v tahu za ohybu 55,66 MPa a při ostatních teplotách dosahoval téměř vždy těch nejlepších výsledků. Navíc 6 %-ní obsah PVAI nám dává větší možnost dále s tímto vzorkem pracovat a lépe jej upravovat proti působení vody a vlhkosti. Obecně lze říci, že vliv vody na modelové MDF kompozity byl výrazný. U všech vzorků bylo možné pozorovat pokles pevností se vzrůstající délkou expozice. Ve vlhké atmosféře nebyl tento pokles takový jako ve vodě. Naopak při sedmidenním uložení ve vodě je dobře patrný výrazný vzrůst pevností u všech vzorků. Ten může být způsoben dostatečným množstvím vody, která difundovala do MDF kompozitů a následně hydratovala nezhydratovaná zrna cementového slínku, zatímco některé hydratační produkty byly odváděny do pórů uvolněných vyplaveným polymerem. Další dobře patrnou závislostí je vliv množství dávkovaného PVAI na konečné pevnosti a na náchylnost k vlhkému prostředí. Vzorky s menším obsahem PVAI nedosahují tak vysokých pevností, ale na druhou stranu tyto pevnosti nevykazují takový pokles v mokřém či vlhkém prostředí. Z toho usuzuji, že právě polymerní část je nejvíce zodpovědná za změny v pevnostech. Také s rozdílnou teplotou polymer odlišně reaguje s anorganickou částí MDF kompozitu, tudíž pevnosti nejsou při různých teplotách stejné.

Pro vyhodnocení mechanismu působení vody na mikrostrukturu MDF kompozitů byla využita energodisperzní analýza rentgenového záření (EDAX). Při této analýze byly srovnávány mikrostruktury dvou vzorků: uložení v suchu a uložení ve vodě po dobu sedmi dnů. Jak je vidět z obrázků pořízených SEM mikroskopem, jsou obě mikrostruktury rozdílné. V suchém vzorku byly stanovené tyto fáze: nerozpuštěné aglomeráty PVAI, hydratační produkty odvedené do PVAI matrice a nezhydratovaná zrna cementového slínku (CA, CA₂, C₁₂A₇, CT). U vzorku uloženo ve vodě již není zastoupena fáze aglomerátů PVAI, který byl odplaven na povrch MDF kompozitu a do vody. V těchto prázdných pórech se naopak objevil

gibbsit (AH_3), který je výsledkem hydratace cementových zrn. Opět se tu vyskytují fáze nezhydratovaných cementových zrn a oblast hydratačních produktů vtažených do polymerní matrice. Z toho vyplývá, že voda odplaví pouze volné PVAI aglomeráty, zatímco stabilizovaný PVAI v oblasti hydratačních produktů zůstává částečně vázán v kompozitu i při uložení pod vodou. To vede k závěru o tvorbě hliníkových můstků $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$, které vážou řetězce polyvinylalkoholu k povrchu hydrátů a pravděpodobně také síťují samotný polymer.

Pomocí optické mikroskopie byly získány snímky vzorků jak v polarizovaném, tak v nepolarizovaném světle. Na nich lze pozorovat vliv vlhkého a mokrého uložení na mikrostrukturu MDF kompozitů a to zejména postupné vyplavování polyvinylalkoholu z MDF vzorků. Zajímavý je také snímek vzorku uloženého ve vlhku. Krátká doba expozice totiž zřejmě způsobila, že voda z vlhkého vzduchu nestačila difundovat do středu vzorku, a tak se na okrajích vytvořila jiná mikrostruktura než ve středu.

Informace o vzniku jednotlivých fází a o chemických interakcích ve vzorcích nám poskytla infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací. Byla zde potvrzena přítomnost gibbsitu, hlavně u vzorků uložených ve vodě. U FT-IR spekter je patrný silný pokles intenzity absorpčního pásu stretching vibrací vazeb $\text{C}=\text{O}$ acetátových funkčních skupin na vlnótu 1740 cm^{-1} a také celkový pokles intenzity absorpčních pásů na vlnótu $1020 - 1450\text{ cm}^{-1}$ patřící vibracím taktéž acetátových funkčních skupin. Tento pokles je zřejmě spojen se vznikem acetátových solí, konkrétně acetátu vápenatého $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$. Také se tak částečně potvrzuje předpoklad vzniku hliníkových $-\text{O}-\text{Al}-\text{O}-$ můstků. Dále je velmi dobře patrný pokles amplitudy píků, patřící fázím hlinitanového slínku, na úkor vzrůstu intenzity absorpčních pásů, jež náležejí hydratačním produktům.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] ODLER I.: *Special inorganic cement*. 1st ed. London: E & F.N. Spon, 2000. p. 226 - 247. ISBN: 0-419-22790-3
- [2] Birchall, J.D., Howard, A.J., and Kendall, K. : *Flexural strength and porosity of cement*. *Nature* (1981), 289(29), 388-390.
- [3] Desai, P.G., Young, J.F., and Wool, R.P. : *Cross-linking reactions in macro-defect free cement composites*. *Materials Research Society Symposium Proceedings* (1992), 245, 179-184.
- [4] Bonapasta A.A., F. Buda, P. Colombet, G. Guerrini: *Cross-linking of poly(vinyl alkohol) chains by Ca inos in macro-defect-free cements*. [HTML dokument]. *Chemistry of Materials*, 2002, 14, p. 1016 – 1022 [cit. 4. 2. 2008]. Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [5] Bonapasta A.A., F. Buda, P. Colombet: *Cross-linking of poly(vinyl alkohol) chains by Al inos in macro-defect-free cements: A theoretical study*. [HTML dokument]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12, p. 738 – 743 [cit. 4. 2. 2008]. Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [6] R. Di Maggio, C. Della Volpe, S. Gialanella, and G. Guerrini: *Macro-defect-free cements: The effect of chemical composition on microstructure*. [HTML dokument]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13, p. 4335 – 4341 [cit. 6. 2. 2008]. Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [7] M. Delucchi, G. Cerisola: *Influence of organic coatings on the stability of macro-defect-free cements exposed to water*. [HTML dokument]. *Construction and Building Materials*, 2001, 15, p. 351 – 359 [cit. 13. 2. 2008]. Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [8] J.A. Lewis and M.A. Boyer: *Effects of an organotitanate cross-linking additive on the processing and properties of macro-defect-free cement*. [HTML dokument]. *Advanced Cement Based Materials*, 1995, 2, p. 2 – 7 [cit. 13. 2. 2008]. Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com>>.
- [9] Drabik, M., Zimermann, P., and Slade, R.C.T. : *Chemistry of MDF materials based on sulfoaluminateferritebelitic clinkers: syntheses and tests of moisture resistance*. *Advances in Cement Research* (1998), 10, 129-133.
- [10] *Cement* [online], [cit. 10. 3. 2008]. Dostupný z: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Cement>>.
- [11] Michal Stehlík, Vlastimil Bílek: *Building materials*.: Brno, Akademické nakladatelství CERM, 2003. p. 49 - 58. ISBN: 802142544X
- [12] Popovics, Sandor: *Concrete materials – Properties, Specificatoinis and testing / by Sandor Popovics*.: 2st ed. Park Ridge, N.J.: Noyes Publicatons, 1992. p. 12, 15, 158 - 165. ISBN: 0-8155-1308-9
- [13] František Vavřín: *Maltoviny*.: 2st ed. Brno: Vysoké učení technické, 1980. p. 214 - 219.
- [14] HLAVÁČ J.: *Základy technologie silikátů*.: 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 516 s.
- [15] Šoukal F.: *Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů*.: disertační práce, Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2007. 110 s.
- [16] *SECAR®51, Product data sheet* [online], [cit. 12. 4. 2008]. Dostupný z: < <http://www.secar.net> >.
- [17] *Alumina cements*, *Industrial materials*, 2000, [online], [cit. 12. 4. 2008]. Dostupný z: < http://www.hca.com/cal_pdf/alumina_cements.pdf >.

- [18] *Polyvinylalkohol práškový – SLOVIOL® P 88-10*, Novácké chemické závody, a.s., [online], [cit. 13. 4. 2008].
Dostupný z: < <http://www.nchz.sk/?str=polyмеры&lang=sk&detail=19>>.
- [19] *Glenium ACE 40*, technický list č. 630, BASF, The chemical copany, [online], [cit. 13. 4. 2008].
Dostupný z: < <http://www.basf-cc.cz/DCCCzech/CZ/>>.
- [20] Úloha č.9 – *Zkouška ohybem*, Praktikum ze struktury a vlastností polymerů, 4. ročník, Ústav Chemie Materiálů [online], [cit. 21. 4. 2008].
Dostupný z: < www.fch.vutbr.cz/home/prikryl/praktikaeto/uloha9.doc>.
- [21] *FTIR Spectroscopy*, [online]. Oregon State University, Department of Chemistry. [cit. 21. 4. 2008].
Dostupný z: < <http://www.chem.orst.edu/>>.
- [22] *EDAX analysis*, [online], [cit. 22. 4. 2008].
Dostupný z: < <http://www.siliconfareast.com/edxwdx.htm> >.
- [23] *Laboratorní mikroskop BX 50*, [online], [cit. 12. 4. 2008].
Dostupný z: < http://www.iolympus.cz/mikroskopy/navody/Bx-50_cz.pdf >.
- [24] *Spectroscopic Tools*, Science and fun [online], [cit. 28. 4. 2008].
Dostupný z: < <http://www.chem.uni-potsdam.de/~thomas/>>.
- [25] N. Ukrainczyk, T. Matusinovic, S. Kurajica, B. Zimmermann, J. Sipusic: *Dehydration of a layered double hydroxide – C₂AH₈*. [HTML dokument]. *Thermochimica Acta* 464, 2007, 7 – 15, [cit. 29. 4. 2008].
Dostupný z: <<http://www.sciencedirect.com>>.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MDF	- macrodefect-free
w/c	- hmotnostní poměr mezi vodou a cementem (vodní součinitel)
HAC	- vysoce hlinitanový cement
AC	- hlinitanový cement
PVA/PVAI	- polyvinylalkohol
PVAc	- polyvinylacetát
CA	- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
CA_2	- $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
C_2AS	- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
C_3S	- $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_2S	- $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C_3A	- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C_4AF	- $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
C_{12}A_7	- $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
C_6AF_2	- $6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
CAH_{10}	- $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C_2AH_8	- $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
C_3AH_6	- $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
AH_3	- $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
CT	- $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$
SEM	- rastrovací elektronová mikroskopie
EDAX	- energiodisperzní analýza rentgenového záření
IR	- infračervená spektroskopie
FT-IR	- infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací