

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KOMPOZITNÍ CEMENTY S TERMOSETICKÝM POLYMEREM –
PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

FRANTIŠEK SURMAN

BRNO 2008



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

KOMPOZITNÍ CEMENTY S TERMOSETICKÝM POLYMEREM – PŘÍPRAVA A VLASTNOSTI

COMPOSITE CEMENTS WITH HEAT-CONVERTIBLE POLYMER - PREPARATION AND
PARAMETERS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

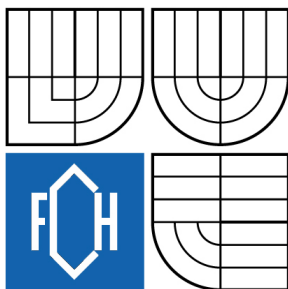
FRANTIŠEK SURMAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JAROMÍR HAVLICA, CSc.

BRNO 2008



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce	FCH-BAK0012/2006	Akademický rok: 2007/2008
Ústav	Ústav chemie materiálů	
Student(ka)	Surman František	
Studijní program	Chemie a chemické technologie (B2801)	
Studijní obor	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)	
Vedoucí bakalářské práce	doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.	
Konzultanti bakalářské práce	Ing. František Šoukal, Ph.D.	

Název bakalářské práce:

Kompozitní cementy s termosetickým polymerem – příprava a vlastnosti

Zadání bakalářské práce:

Nalezení vhodných termosetů pro přípravu kompozitních materiálů na bázi různých typů cementů.

Stanovení optimálního poměru komponent s ohledem na mechanické a chemické parametry výsledného kompozitu.

Sledování pevnosti v tahu za ohybu, rázové houževnatosti a environmentální odolnosti.

Termín odevzdání bakalářské práce: 31.7.2007

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

František Surman
student(ka)

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Vedoucí práce

Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.9.2006

doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá přípravou a studiem kompozitního materiálu na bázi termosetického polymeru (fenolické pryskyřice) a anorganického pojiva (hlinitanového cementu). Tento polymer-cement kompozit se vyznačuje velmi vysokými mechanickými pevnostmi, tepelnou stabilitou a odolností proti vlhkosti. Speciální příprava zahrnuje vysokosmykové zpracování, které do značné míry ovlivňuje výsledné vlastnosti kompozitu.

Teoretická část odhaluje příčinu výborných vlastností, které jsou charakteristické pro tento polymer-cement kompozit a nikoli pro kompozit s jiným typem anorganického pojiva. Dále sleduje chemické a fyzikální procesy, které se odehrávají v kompozitní směsi během zpracování a tuhnutí, environmentální odolnost a obecné použití polymery modifikovaných cementů.

V praktické části je uvedena laboratorní příprava fenolické pryskyřice a studium pevnosti v tahu za ohybu v závislosti na obsahu pryskyřice v kompozitní směsi. Pevnost v tahu za ohybu byla měřena na univerzálním testovacím přístroji Zwick Z 010. Ke studiu mikrostruktury materiálu byla použita optická mikroskopie.

ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the preparation and study of composite material based on thermosetting polymer (phenol resin) and inorganic binder (high alumina cement). Very high mechanical properties, considerable stability to moisture and heat are specific properties of this polymer-cement composite. The special preparation means high-shear mixing, which depends resultant properties of composite to a considerable extent.

Theoretical part reveals the reason of high achievements, which are typical for this polymer-cement composite but not for other type of inorganic binder used in this composite. This part furthermore studies chemical and physical processes, which occurs in composite mixture during processing and hardening, environmental durability and general applications of polymer modified cements.

Practical part includes the laboratory preparation of phenol resin and the study of flexural strength of composite according to resin content in composite mixture. The flexural strength was measured by universal test machine Zwick Z 010. Microstructure of material was observed by optical microscopy.

KLÍČOVÁ SLOVA

Polymer-cement kompozit, hlinitanový cement, fenolická pryskyřice, polymer-cement interakce, vysokosmykové zpracování, vlastnosti, struktura.

KEYWORDS

Polymer-cement composite, high alumina cement, phenol resin, polymer-cement interactions, high-shear mixing, property, structure.

SURMAN, F. Kompozitní cementy s termosetickým polymerem – příprava a vlastnosti. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 42 s. Vedoucí bakalářské práce *doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.*

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Poděkování touto cestou zasluhuje konzultant Ing. František Šoukal, PhD. za rady a pomoc při osvojování experimentálních technik a vedoucí práce doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc. za inspiraci a vytvoření podmínek pro realizaci práce.

OBSAH

1. ÚVOD	6
2. CÍL PRÁCE	7
3. TEORETICKÁ ČÁST	8
3.1 Cement – polymerní kompozity	8
3.1.1 Polymery modifikované malty a betony	8
3.2 Hlinitanový cement – fenolický rezol kompozitní materiál	9
3.2.1 Složení CAPR kompozitu	9
3.2.2 Příprava CAPR kompozitu	9
3.2.2.1 Smíchání	9
3.2.2.2 Vysokosmykové zpracování (high-shear mixing)	9
3.2.2.3 Formování	10
3.2.2.4 Tuhnutí a tvrdnutí	10
3.2.3 Chemické a fyzikální procesy při zpracování a tuhnutí CAPR kompozitu	10
3.2.3.1 Interakce během zpracování	10
3.2.3.2 Interakce během tuhnutí	11
3.2.4 Environmentální odolnost CAPR kompozitu	13
3.2.5 Fyzikálně mechanické vlastnosti CAPR kompozitu	15
3.3 Hlinitanový cement	17
3.3.1 Chemické a fyzikální procesy při výrobě hlinitanového cementu	17
3.3.2 Tuhnutí a tvrdnutí hlinitanového cementu	18
3.4 Termosetické polymery	20
3.4.1 Fenolické pryskyřice	20
3.4.1.1 Vytvrzování rezolů	22
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
4.1 Seznam použitých chemikálií	24
4.2 Komponenty CAPR kompozitu	24
4.2.1 Hlinitanový cement	24
4.2.2 Fenol-formaldehydová pryskyřice	25
4.2.2.1 Syntéza fenolického rezolu	25
4.3 Příprava CAPR kompozitu	26
4.3.1 Složení směsi	26
4.3.2 Zpracování	26
4.3.3 Tuhnutí a tvrdnutí	28
4.3.4 Měření mechanických vlastností	28
4.3.5 Optická mikroskopie	30
4.3.5.1 Princip metody	30
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	32
5.1 Výsledky měření mechanických vlastností	32
5.2 Mikroskopické studium mikrostruktury	35
6. ZÁVĚR	39
7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	40
8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	42

1. ÚVOD

Cementový slínek je materiál produkovaný mletím a míšením jílových a vápencových minerálů a následným pálením (slinováním) v rotačních pecích při 1400 °C. Cement je hydraulické práškové pojivo, které se vyrábí mletím cementového slínku v kulových mlýnech. Práškové pojivo tvořené separovanými minerálními částicemi samo o sobě nemůže odolávat mechanickému napětí, pokud není spojeno ve spojitou rigidní hmotu. Podle klasických teorií tuhnutí a tvrdnutí existují dva typy kohezních sil. Prvním jsou fyzikální interakce mezi pevnými povrchy částic nazývané van der Waalsovy síly. Druhým typem je chemická vazba, která je mnohem pevnější.

Obecně lze říci, že tuhnutí a tvrdnutí maltovin je důsledkem složitých chemických reakcí mezi vodou a anorganickou složkou. Tento proces označujeme pojmem hydratace. Hydratované částice jsou vzájemně vyvázané van der Waalsovými silami, a tak nedosahují takových pevností jako původní cementové slínky. Jiným nedostatkem je přítomnost pórů, které v materiálu snadno vytvářejí zárodky lomu.

V roce 1992 započal v Japonsku výzkum kompozitního materiálu jehož, komponentou je bezvodý fenolický rezol rozpustný v alkoholu, který nahrazuje záměsovou vodu. Plní tak funkci procesní pomoci a spojitě polymerní matrice schopné chemické interakce s minerálními částicemi. Cílem výzkumu bylo vytvořit materiál, kde jsou částice vyvázané pevnými chemickými vazbami se spojitou polymerní fází, snížit koncentraci trhlin a mikrodefektů, to vše bez použití vody [20].

Některé cement-polymerní kompozity lze označovat jako MDF cementy (resp. MDF kompozity). Zkratka MDF, tedy „MacroDefect-Free“ v českém ekvivalentu – prostý větších poruch, už sama částečně vystihuje jeden z hlavních aspektů těchto materiálů, kterým je velmi nízká celková porozita a absence větších trhlin, které vedou k porušování materiálu. Tyto materiály se vyznačují extrémními mechanickými parametry, a to zejména pevností v tahu za ohybu, jejíž hodnoty se pohybují v rozmezí od 100 do 300 MPa [10].

Termosetické polymery jsou obecně velmi dobrá adheziva, jsou schopné pevného uchycení na drsný povrch, v důsledku intermolekulárních interakcí. Tyto vazby jsou charakteristické vysokou tuhostí, pevností, tepelnou odolností, odolností proti vlhkosti a mykotickým atakům. Ve stavebnictví mají tato adheziva širokého uplatnění, jsou schopné pevně propojit dřevo, keramiku, beton, kov a beton, slouží jako vodotěsné systémy, tmely, injekční plniva puklin a další. Komerčně nejznámější jsou epoxidové a polyesterové pryskyřice nebo termosetické polyuretany [23].

Jako kompozity s anorganickými pojivy tvoří vysokohodnotné materiály pro speciální aplikace ve stavebnictví, v energetickém, strojírenském a chemickém průmyslu [2].

Kompozitní cement na bázi hlinitanového cementu a fenolické pryskyřice studovaný v této práci nebyl doposud komercializován [1].

2. CÍL PRÁCE

Cílem bakalářské práce je příprava a studium kompozitního materiálu na bázi termosetického polymeru (fenolické pryskyřice) a anorganického pojiva (hlinitanového cementu). Sledování vlivu složení na mechanické parametry výsledného kompozitu a stanovení optimálního poměru komponent.

Z dostupné literatury vyplývá, že přípravu polymer-cementového kompozitu lze provést zcela bez použití záměsové vody. Procesní funkci vody v tomto případě může převzít jiné rozpouštědlo např. methanol, který je schopen solvatovat polymerní fázi, ale většina se ho odpaří během zpracování.

V této práci byla provedena příprava kompozitu z laboratorně připravené fenol-formaldehydové pryskyřice. Nejprve byla provedena syntéza fenolického rezolu zahrnující odpaření vody jako vedlejšího produktu polykondenzace. Experimentální část se soustředí na využití různého podílu vedlejšího produktu syntézy pryskyřice – vody jako procesní pomoci, kterou podle literatury zastává methanol. Sleduje vliv neodpařeného podílu fenolické pryskyřice na výsledné mechanické parametry a mikrostrukturu. Studium mechanických vlastností bylo provedeno na univerzálním testovacím přístroji Zwick Z 010. Ke studiu mikrostruktury materiálu byla použita optická mikroskopie.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1 Cement – polymerní kompozity

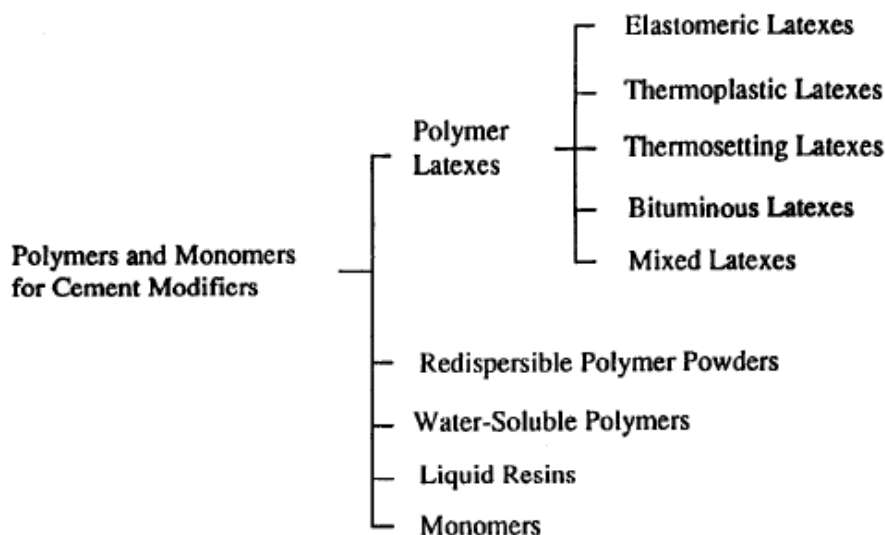
Již více než 70 let trvající aktivní výzkum a vývoj, organickými polymery modifikovaných malt a betonů, poskytuje konstrukční materiály, jejichž význam a popularita v celosvětovém měřítku neustále narůstá [1]. Vedle velkoobjemových maltovin a betonů se jedná se o zdokonalené materiály pro náročnější aplikace ve stavebnictví, v energetickém, strojírenském a chemickém průmyslu. Cement-polymerní kompozity lze obecně rozdělit na tři typy:

- polymery modifikované malty (PCM) a betony (PCC)
- polymerní malty (PM) a betony (PC)
- polymery impregnované malty (PIM) a betony (PIC) [2].

3.1.1 Polymery modifikované malty a betony

Polymery modifikované malty a betony jsou materiály, v nichž část cementového hydratovaného pojiva konvenční malty nebo betonu je nahrazena nebo aditivována příměsí ve formě polymerních latexů a disperzí, redispergovatelných polymerních prášků (EVA), ve vodě rozpustných polymerů (deriváty celulózy, PVAL), kapalných pryskyřic (epoxidové, polyesterové) nebo monomerů (methylmethakrylát).

V systémech modifikovaných kapalnými pryskyřicemi nebo monomery, je voda uvolňovaná při in-situ polymeraci spotřebována na hydrataci cementu. Obrázek č. 1 prezentuje základní rozdělení polymerů pro modifikaci cementů [1].



Obrázek č. 1: Klasifikace polymerů pro polymery modifikované cementy [1].

Významnou skupinu tvoří cementy modifikované latexy. Např. latexy vinylidenchloridových kopolymerů přidané do cementové malty zvyšují pevnost cihlových stěn zlepšením adheze pojiva a cihly. Butadienstyrenový kopolymer zvyšuje výdržnost vrchních vrstev silnic a mostů. Latexy nahrazují část záměsové vody, aniž by se zhoršila zpracovatelnost směsi. Po odvodnění tvoří tenkou souvislou síť polymeru kolem zhydratovaných zrn cementu. [1,3].

3.2 Hlinitanový cement – fenolický rezol kompozitní materiál

Tento cement-polymerní materiál, dále označovaný jako CAPR (calcium aluminate and phenol resin) kompozit, se podle výše uvedeného rozdělení zařazuje do skupiny kapalnými pryskyřicemi modifikovaných cementů. CAPR kompozit je tvořen dokonale dispergovanými částicemi cementu ve spojitě polymerní matici. Nadprůměrné mechanické vlastnosti se přisuzují absenci větších defektů a především iontovým interakcím mezi polymerní maticí a částicemi cementu [6].

3.2.1 Složení CAPR kompozitu

Majoritní podíl kompozitní směsi zaujímá kalciumaluminátový cement s vysokým obsahem Al_2O_3 (kolem 70 %). Polymerní složku tvoří fenol-formaldehdydová pryskyřice typu rezol. Komerční typy obsahují 58 až 62 hm. % neodpařitelného podílu, jsou bezvodé, nerozpustné ve vodě a rozpustné v methanolu. Fenolický rezol je viskózní kapalina, přidává se proto s přídavkem methanolu, který na počátku příznivě ovlivňuje reologii směsi, většina se ho odpaří během zpracování. Dalšími komponenty jsou polyamidový modifikátor rozpustný v methanolu a plastifikátor glycerol. Tyto složky zabezpečují zpracovatelnost a napomáhají dosažení plasticity kompozitní směsi [7]. Typické složení může být následující:

Tabulka č. 1: *Typické složení směsi CAPR kompozitu* [7]

Materiál	Hmotnostní podíl
Kalciumaluminátový cement	100,00
Fenolický rezol	17,03
Methanol	10,75
Modifikátor reologie	2,22
Plastifikátor	3,00

3.2.2 Příprava CAPR kompozitu

Mechanické vlastnosti jsou značně závislé na způsobu zpracování. Ke kontrolovanému síťování během tuhnutí je nutné dosažení kaučkovité konzistence směsi. Tento stav se nejlépe dosáhne pomocí high-shear mixingů na dvouválcovém mlýně, způsobem podobným tomu, který se používá při výrobě MDF materiálů [8]. Příprava MDF cementů zahrnuje několik kroků: smíchání komponent, vysokosmykové zpracování směsi do kaučkovité konzistence, formování, resp. tvarování a nakonec tuhnutí a tvrdnutí.

3.2.2.1 Smíchání

Komponenty jsou smíchány v konvenčním nízkosmykovém mísiči. Dochází k hrubému zamíchání komponent a částečné distribuci do objemu materiálu [9].

3.2.2.2 Vysokosmykové zpracování (*high-shear mixing*)

Tato procedura je obvykle uskutečňována pomocí twin-roll (dvouválcového) mixeru (viz experimentální část obrázků č. 23 a 24), zařízení často užívaného v plastikářském a gumárenském průmyslu. Toto zařízení obvykle sestává ze dvou sousedících válců o nestejném

průměru, které se otáčí proti sobě. Šířka mezery mezi válci je nastavitelná a pohybuje se nejčastěji mezi 0,5 a 2 mm. Vlivem rozdílné obvodové rychlosti válců se generují v materiálu mezi válci smykové síly. Takto je možné dosahovat smykových rychlostí až 1000/s. High-shear mixing je důležitým krokem při výrobě MDF cementů. Pomáhá eliminovat makrodefekty reprezentované velkými póry a vzduchovými kapsami a vytváří prostředí pro chemické interakce mezi polymerem a anorganickým cementem. Konečné vysoké mechanické pevnosti MDF materiálů jsou dosahovány právě díky těmto mechanicky indukovaným chemickým změnám [9].

3.2.2.3 Formování

Kaučkovitou konzistenci kompozitní směsi získanou z vysokosmykového zpracování lze tvarovat válčováním na kalandru, vytlačováním (extruzí), injekčním vstřikováním nebo lisováním [9].

3.2.2.4 Tuhnutí a tvrdnutí

Teplota tvrzení a doba tvrzení silně ovlivňují výsledné vlastnosti CAPR kompozitu. Pushpalal a kol. [8] uvádí průběh tvrzení materiálu při 200 °C po dobu 18 hodin jako nejvýhodnější z hlediska výsledných vlastností. Významného zvýšení pevnosti je možné dosáhnout stlačováním materiálu za tepla (6 MPa při 80 °C) hned po vysokosmykovém kalandrování a následně teplem dotvrdit. Výsledná pevnost v tahu za ohybu může být až o 70 MPa vyšší.

3.2.3 Chemické a fyzikální procesy při zpracování a tuhnutí CAPR kompozitu

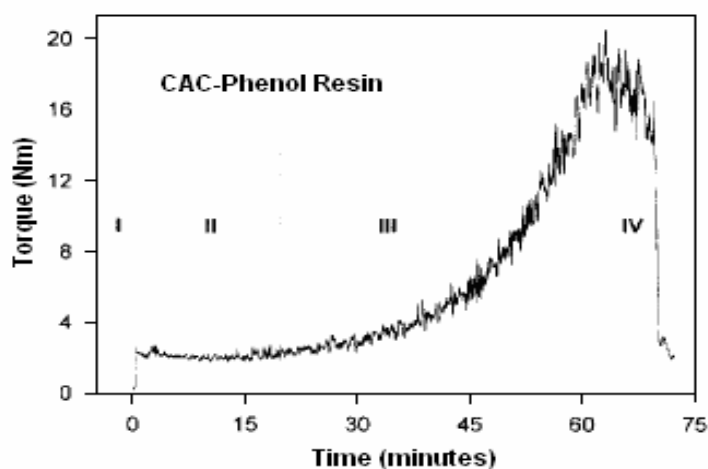
3.2.3.1 Interakce během zpracování

Vysokosmykové zpracování způsobuje v kompozitní směsi nevratné změny. Nejedná se tedy pouze o dokonalejší homogenizaci viskoplastické hmoty, ale o proces, kde se uplatňují mechanicky indukované chemické interakce.

Na obrázku č. 2 pozorujeme časový průběh točivého momentu míchacích elementů při zpracování hrubě smíchané viskoplastické směsi hlinitanového cementu a fenolického rezolu. Směs vykazuje tuhnutí, které se projevuje vzrůstající točivou silou vysokosmykové zařízení a v určitém čase dosahuje maxima, které signalizuje degradaci tvárné hmoty na drolivý prášek [6,18]. Oblast II je tzv. indukční perioda; teplota směsi je zde konstantní (při izotermickém zpracování) a nedochází k tuhnutí. Délka indukční periody závisí na teplotě. Maximální je při 50 °C asi 30 minut a za touto teplotou nadále klesá. V oblasti III dochází k rapidnímu tuhnutí směsi a nárůstu teploty. Mechanismus tuhnutí a nárůstu teploty je možné vysvětlit počátkem exotermické síťovací reakce rezolu, i když teplota zdaleka nedosahuje 130 – 200 °C, teploty síťování samotné termosetické fenol-formaldehydové pryskyřice. Dochází ke vzniku methylenových a dimethylenetherových můstků. Druhá jmenovaná vazba je charakteristická pro tvrzení rezolu pod teplotou 130 °C. Podle DSC analýz rozsah tvorby polymerní sítě roste s délkou vysokosmykového zpracování. Uvedené tuhnutí oblasti III je patrné pouze v případě kompozitní směsi s kalciumaluminátovým cementem (CAC) [6,18].

Pushpalal a kol. [8] sledovali vliv minerálního složení anorganické složky na zpracovatelnost směsi. Náhradou kalciumaluminátového cementu anorganickými složkami jako CaO nebo Ca(OH)₂ se materiál stal nezpracovatelným z důvodu okamžitého tuhnutí během kalandrování. Dospěli tak k závěru existence vazebných iontových interakcí mezi Ca²⁺ ionty a polymerní maticí. Při nahrazení cementu částicemi Al(OH)₃ tuhnutí nebylo pozorováno. Ca²⁺ ionty se jeví jako reaktivní komponenta, která interaguje s fenolickým rezolem, zatímco Al³⁺ ionty tyto interakce nevykazují, čímž kontrolují nadměrné tuhnutí a umožňují zpracovatelnost směsi [8].

Homogenizace směsi resolické fenol-formaldehydové pryskyřice a partikulární látky je záležitostí velmi nesnadnou. Pryskyřice je z větší míry sorbována na povrch částic plniva za současně pokračující polykondenzační reakce, zvyšování molekulové hmotnosti a tedy i viskozity pryskyřice [22].

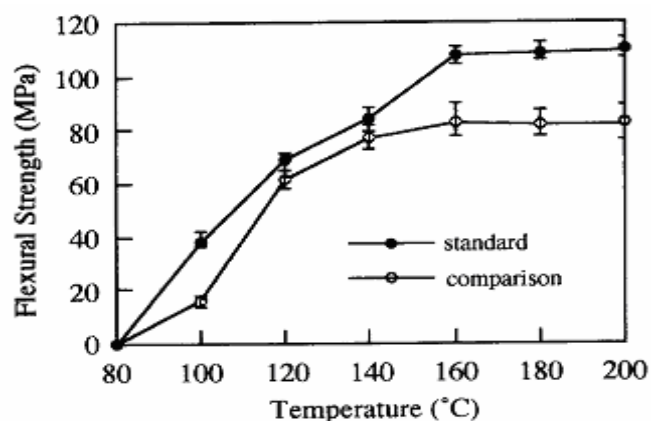


Obrázek č. 2: Časový průběh točivého momentu míchacích elementů při zpracování CAPR kompozitní směs (rychlost otáčení 100/min. při teplotě 27 °C) [6].

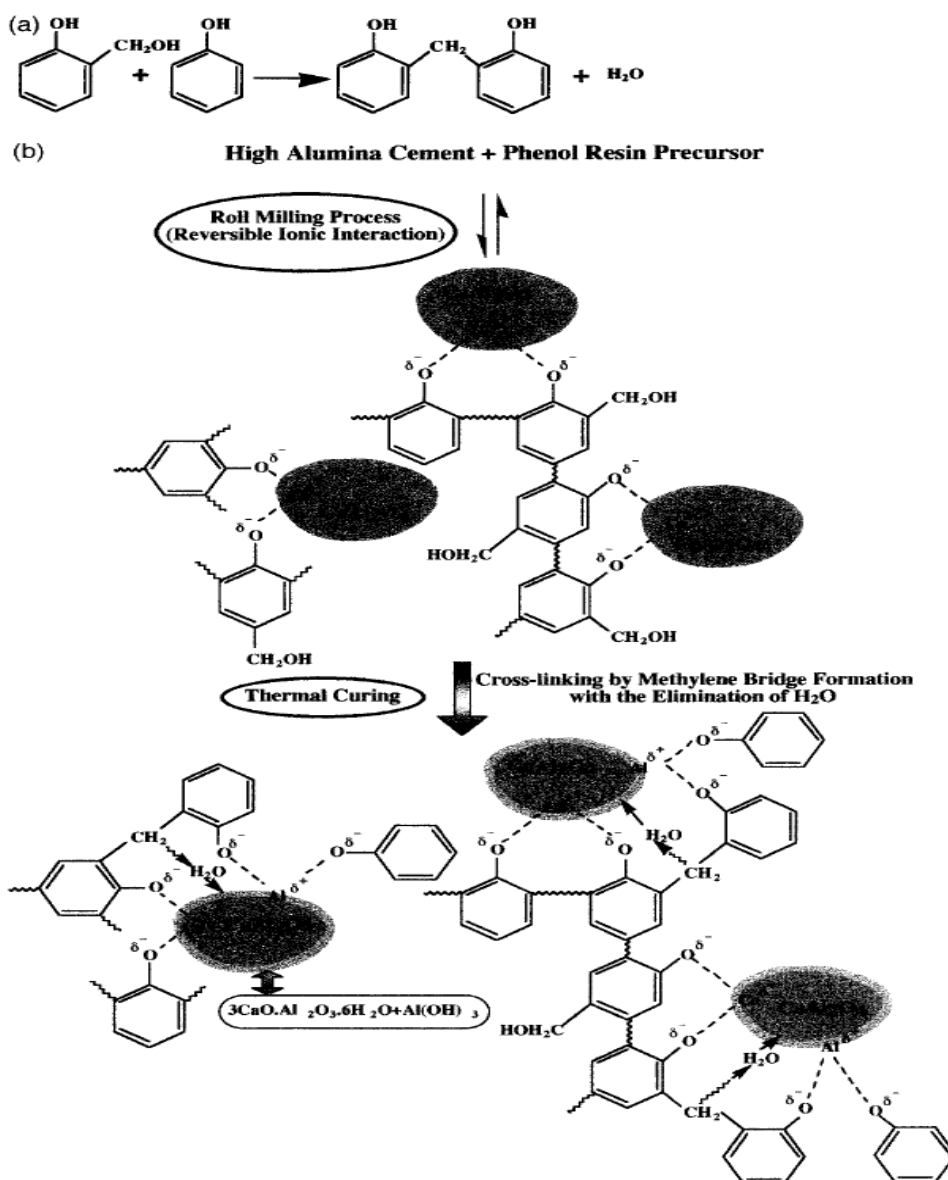
3.2.3.2 Interakce během tuhnutí

Tvrdnutí a nárůst pevnosti CAPR kompozitu nastává v důsledku polykondenzační reakce fenolického rezolu za vzniku prostorové sítě. Toto síťování probíhá v rozsahu teplot 130 až 170 °C, čímž dochází k prudkému nárůstu pevnosti (viz obrázek č. 3). V tomto teplotním rozsahu dochází k uvolňování vody jako vedlejšího produktu polykondenzace rezolu [8]. Množství takto vzniklé vody v kompozitu je velmi malé (max. jednotky procent hmotnosti cementu) a možná stačí na částečnou hydrataci povrchu pevných částic [10].

Přítomnost Al³⁺ iontů v anorganické složce je nezbytná pro aktivní vytvrzovací interakce a přímo ovlivňuje výslednou pevnost kompozitu. Předpokládá se, že Al³⁺ ionty reagují s řetězcí fenolického rezolu během síťovacích reakcí tepelného tvrzení [8]. Náznorné schéma tvorby methylenových vazeb a možných interakcí během zpracování a tuhnutí ilustruje obrázek č. 4.



Obrázek č. 3: Vývoj pevnosti v tahu za ohybu dvou polymer – cement kompozitních směsí v závislosti na teplotě vytvrzování (směs „standard“ je HAC/fenolický rezol resp. CAPR kompozit; směs „comparison“ je $Al_2O_3+Al(OH)_3$ /fenolický rezol) [8].



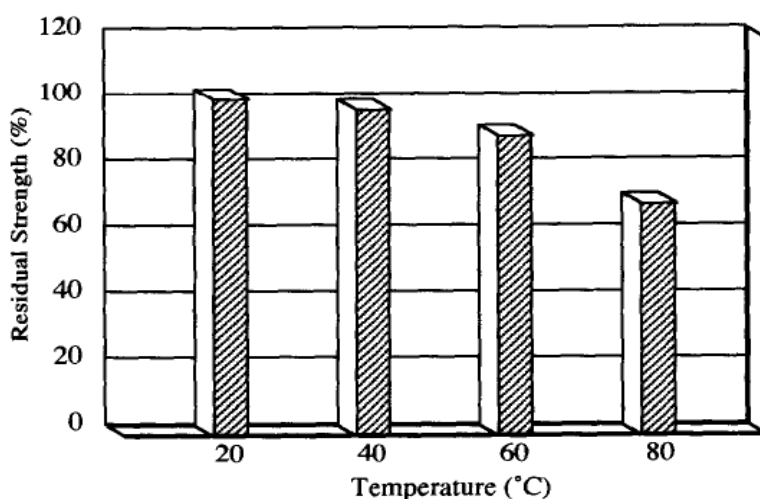
Obrázek č. 4: (a) Schéma polykondenzační reakce fenolické pryskyřice. (b) Reakční schéma v systému hlinitanový cement – fenolický rezol [8].

3.2.4 Environmentální odolnost CAPR kompozitu

Váženým nedostatkem kompozitního systému PVAL/HAC je citlivost na vodu. Zlepšení stability ve vodě a vlhkém prostředí dosáhli Pushpalal a kol. [10] nahrazením PVAL hydrofobní fenol-formaldehydovou pryskyřicí. Snížení akumulace vody v CAPR kompozitním systému se přisuzuje vazebným interakcím mezi polymerní a anorganickou fází, jejíž fázové rozhraní působí jako bariéra proti přestupu vody. V ideálním případě je mezifáze zcela odolná proti přestupu vody.

Fenolická pryskyřice generuje určité množství vody (asi 6–7 % hmotnosti pryskyřice) během tepelného zpracování. Toto množství zdaleka nestačí na hydrataci celého objemu částic a nezhydratované jádro zrn cementu je tak cílem difúze vody v CAPR kompozitu.

Obecně v MDF materiálu ponořeném ve vodě dochází k absorpci a nárůstu hmotnosti, což je spojené se ztrátou pevnosti a rozpínáním. CAPR kompozit po ročním pobytu ve vodě při 20 °C vykazuje nárůst hmotnosti max. 0,82 % a lineární prodloužení max. 0,12 %. Ztráta původní pevnosti při těchto podmínkách je pouze 9 % a modul pružnosti zůstává relativně beze změny. Tyto parametry závisejí také na teplotě vody. Obrázek č. 5 dokládá vyšší pokles pevnosti při expozici ve vodě při teplotách nad 40 °C.

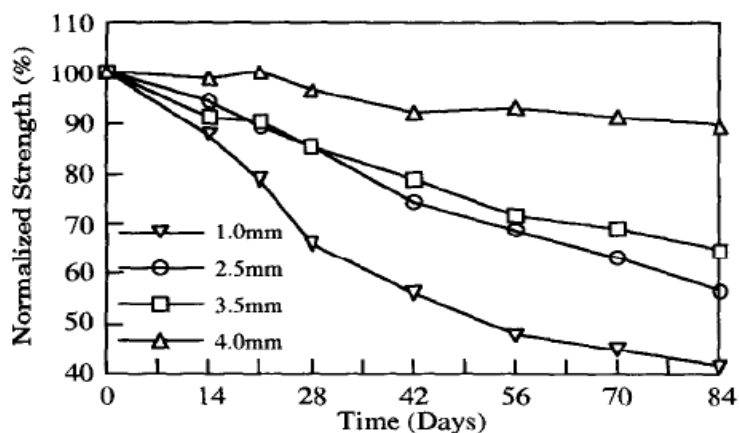


Obrázek č. 5: Zbytková pevnost CAPR kompozitu při uložení ve vodě po dobu 7 dnů při různých teplotách [10].

Ukázalo se také, že ztráta pevnosti materiálu ponořeného do vody při 20 °C je menší než při vyšších teplotách, i když se absorbuje stejné množství vody. Ztráta pevnosti není tedy funkcí pouze množství absorbované vody, ale i teploty při které absorpce probíhá.

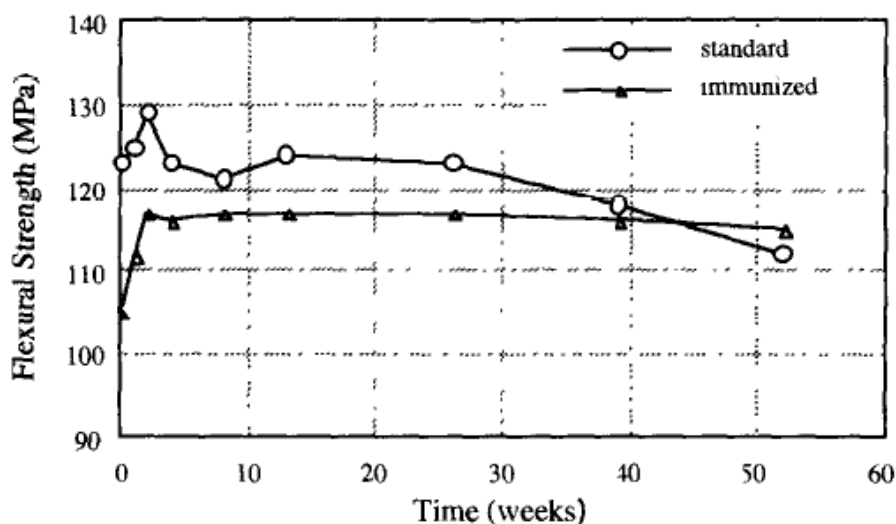
Absorpce vody způsobuje v CAPR kompozitu nevratné strukturální změny v důsledku tvorby rovnovážných hydrátů kalciumaluminátového cementu. Hlavním hydratačním produktem během prvních 14 dnů expozice materiálu ve vodě při 40 °C je C_2AH_8 . Následuje tvorba stabilního kubického alumináthydrátu C_3AH_6 , který jako jedinou hydratační fázi pozorujeme po 21 dnech. Tyto strukturální změny probíhají od povrchu do objemu materiálu. Vzhledem k velmi nízké porositě MDF systémů je difúze vody do nitra materiálu velmi znesnadněna. Na obrázku č. 6 vidíme závislost vývoje ztrát pevností vzorků s různou tloušťkou a již u 4 mm pevnost v čase vlivu klesá velmi pozvolna.

Po 14 dnech je povrch materiálu strukturně tvořen vznikající stabilní fází C_3AH_6 . Tento přechodný stav nazýváme poločas konverze a Pushpalal a kol. [10] pozorují v tomto stavu mírný nárůst pevnosti.



Obrázek č. 6: Vliv tloušťky materiálu CAPR kompozitu na pokles pevnosti v čase vlivem absorpce vody při $40\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

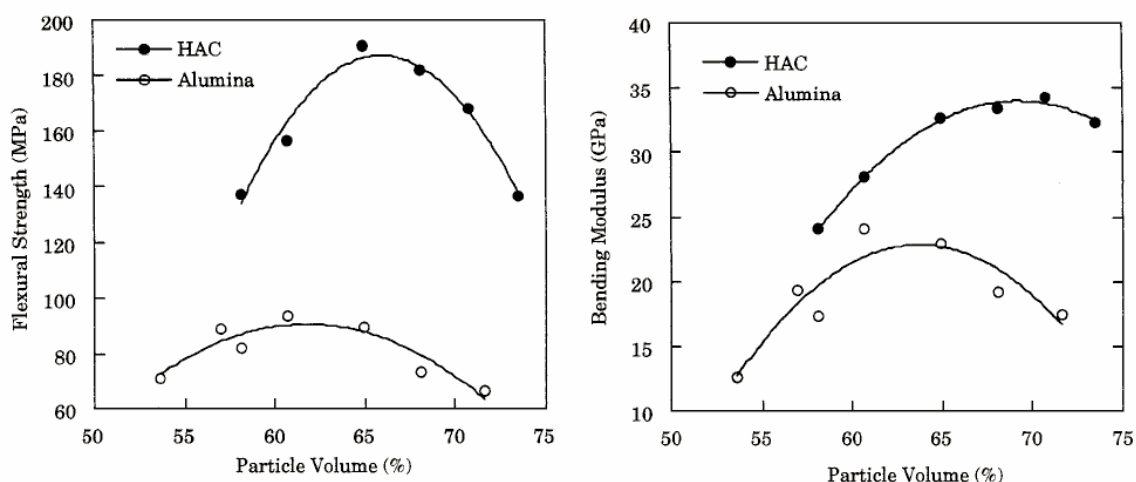
Odolnost CAPR kompozitu proti vlhkosti a působení vody při běžných teplotách lze zvýšit řízenou stabilizací povrchu. Tento proces tzv. imunizace spočívá v řízené, pouze po určitou dobu provedené hydrataci povrchu materiálu. Efekt imunizace se projeví při expozici materiálu ve vodě při $20\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 14 dnů a poté následuje tepelné tvrzení při $80\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin. Efekt imunizace spočívá v potlačení tvorby nestabilních aluminohydrátů CAH_{10} a alumina gelu. Tyto metastabilní fáze při vyšší teplotě přechází na stabilní formy C_3AH_6 a AH_3 . Provedení imunizace způsobuje 15 % ztrátu pevnosti. Stabilitu pevnosti v tahu za ohybu CAPR kompozitu znázorňuje obrázek č. 7 [10].



Obrázek č. 7: Efekt imunizace na stabilitu pevnosti v tahu za ohybu CAPR kompozitu ve vodě při $20\text{ }^\circ\text{C}$ [10].

3.2.5 Fyzikálně mechanické vlastnosti CAPR kompozitu

Vytvrzené CAPR kompozity dosahují takových pevností, které, pokud srovnáme s konvenčními cementovými materiály, musíme sledovat velmi vysokými. Mechanické vlastnosti závisí, vedle procesních parametrů, významně na složení. Kombinací různých množství majoritních komponent hlinitanového cementu a fenolického rezolu, lze připravit materiály různých pevností. Obrázek č. 8 uvádí vztah mezi objemovými procenty anorganické složky ve směsi s fenolickým rezolem a pevností v tahu za ohybu a modulem pružnosti. Maximální pevnost v ohybu pozorujeme při 65 obj. % částic cementu, z čehož plyne množství rezolu, které je třeba na nejefektivnější obalení zrn cementu. S dalším zvýšením obsahu cementu resp. snížením obsahu rezolu pevnost klesá. Modul pružnosti vykazuje podobnou tendenci [7].



Obrázek č. 8: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na podílu cementu v kompozitu (vlevo) a modul pružnosti v závislosti na složení (vpravo). Symboly ● označují hlinitanový cement tedy CAPR kompozit a symboly ○ srovnávací kompozitní směs s částicemi Al_2O_3 .

Pozn.: objemová procenta anorganických částic jsou vypočtena jako poměr objemového zlomku částic v počáteční směsi ku objemovému zlomku částic ve výsledném kompozitu [7].

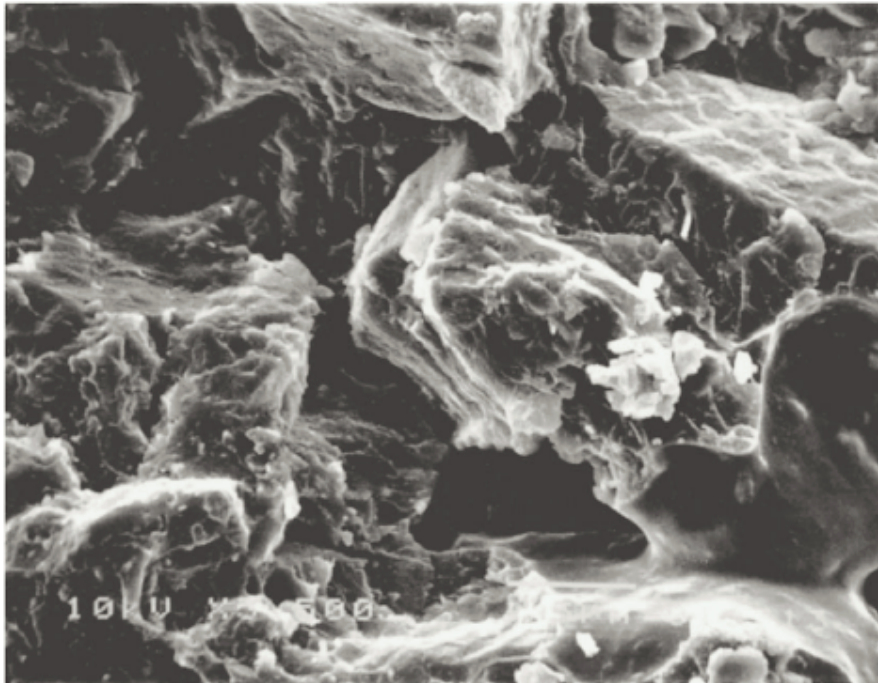
Podle Griffitovy teorie je pevnost poreního materiálu funkcí kritické trhliny. Pushpalal [7] stanovil průměr kritické trhliny CAPR kompozitu 120 μm .

CAPR kompozity projevují dobrou odolnost proti vysokým teplotám. Dlouhodobě odolávají 150 $^{\circ}C$ a vydrží 36 hodin při 250 $^{\circ}C$. Poté následuje tepelná degradace polymerní fáze a ztráta pevnosti až na 8 % [19]. Přehled mechanických vlastností podává tabulka č. 2.

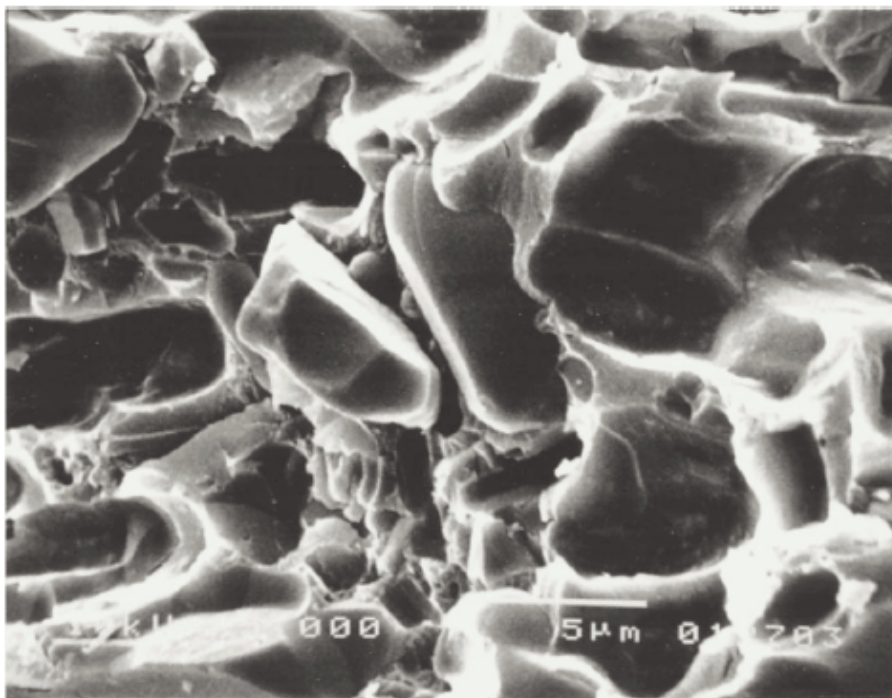
Tabulka č. 2: Vlastnosti CAPR kompozitu [19].

Vlastnost	Hodnota
Pevnosti v tahu za ohybu	120 – 200 MPa
Modul pružnosti	32 – 45 GPa
Pevnost v tlaku	300 MPa
Tepelná vodivost	0,8 W/(m·K)
Pevnost v tahu	54 – 100 MPa
Tepelná roztažnost (20 – 300 $^{\circ}C$)	$17,8 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$

Na obrázcích č. 9 a 10 můžeme vidět smíčky lomových ploch pořízené pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Na horním smíčku zrna cementu obnažená spojitou polymerní maticí skrze, kterou prochází lom. Oproti tomu na dolním snímku částice Al_2O_3 ve směsi s fenolickou pryskyřicí vykazují lom skrz fázové rozhraní. Z těchto skutečností lze usuzovat silné vazebné interakce na mezifázi polymer – cement.



Obrázek č. 9: Lomová plocha CAPR kompozitu zachycuje lom přes polymerní matici [7].



Obrázek č. 10: Lomová plocha systému alumina-fenolický rezol zachycuje lom přes fázové rozhraní anorganická částice-polymerní matrice [7]

3.3 Hlinitanový cement

Hlinitanový cement, poprvé připravený ve Francii Biedem v r. 1908 se zásadně liší od portlandského cementu. Na rozdíl od kalciumsilikátů, které jsou podstatou portlandského cementu, obsahuje kalciumalumináty. Křemičitany vápníku jsou zde nežádoucí [5].

Hlavní minerální složkou hlinitanového cementu běžného typu je $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Přibližné zastoupení hlavních složek je 40 hmot. % CaO , 45 % Al_2O_3 , 5 % SiO_2 , 10 % Fe_2O_3 . Složení má být v oblasti primární krystalizace $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ve fázovém diagramu soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ (viz obrázek č. 11 a 12) [3].

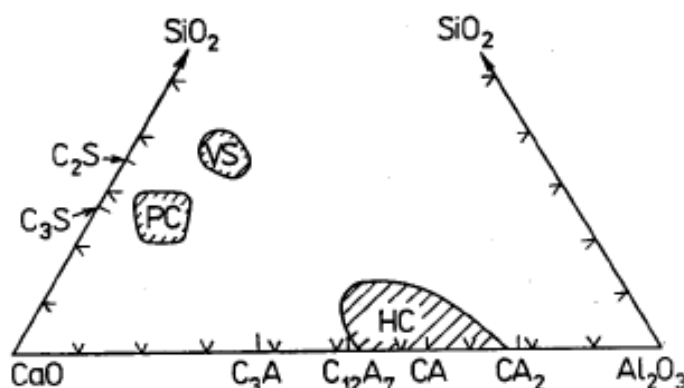
3.3.1 Chemické a fyzikální procesy při výrobě hlinitanového cementu

Výchozími surovinami při výrobě hlinitanového slínku jsou vápenec (nebo vápno, zvláště pro elektrické pece) a bauxit, jež se mísí v poměru zhruba 1 : 1. Suroviny mají obsahovat málo SiO_2 , aby se potlačil vznik většího množství C_2AS (gehlenitu) a C_2S .

Nejčastěji se hlinitanový cement vyrábí tavením v plamenné nebo obloukové peci. Pro tento účel stačí pouhé rozdrcení surovin bez jemného mletí. Tavicí teploty leží okolo $1600\text{ }^\circ\text{C}$. Produkt se má na rozdíl od portlandského cementu ochlazovat pomalu, aby vzniklo žádané mineralogické složení. Redukčním tavením lze podstatně snížit obsah oxidů Fe , jež se vyloučí a separují jako kovové železo. Jiným výrobním způsobem je slinování briquet nebo granulí, zhotovených z jemně mleté směsi surovin, při teplotách kolem $1250\text{ }^\circ\text{C}$. Tento způsob nabývá v poslední době na významu.

Produkt žárového zpracování se rozmílá na práškový cement; požadavky na jemnost mletí jsou zde stejné nebo mírnější než u portlandského cementu, neboť produkt je ve styku s vodou reaktivnější.

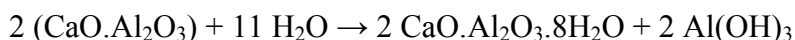
Mineralogické složení lze odvodit z fázového diagramu soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Prakticky se v hlinitanových cementech nachází vedle CA ještě C_{12}A_7 (dříve uváděn jako C_5A_3 , který je pokládán za metastabilní; C_5A_3 se tvoří v soustavě $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ při nízkém parciálním tlaku kyslíku), C_2AS (obsah gehlenitu C_2AS má být nízký; předpokladem je nízký obsah SiO_2 v surovinách), C_2S , CA_2 a aluminoferity o složení mezi C_4AF (brownmillerite) a C_6AF_2 . Skutečné mineralogické složení může být dosti vzdáleno od rovnovážného složení [3].



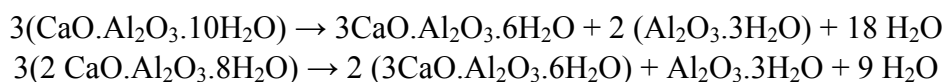
Obrázek č. 11: Oblasti složení PC, VS a HC [4].

3.3.2 Tuhnutí a tvrdnutí hlinitanového cementu

Při tuhnutí nastává rychlá hydrolyza a hydratace hlavní aktivní fáze; lze psát zjednodušené schéma:



Na počátku vzniká při nižších teplotách jako hlavní produkt $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ a souběžně s ním nebo později sloučenina uvedená v rovnici. Tyto reakce probíhají nejlépe při 20 až 30 °C. Metastabilní $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ je nositelem vysokých počátečních pevností; při vyšších teplotách vzniká rovnovážná sloučenina $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, jež nemá žádoucí vlastnosti z hlediska tuhnutí. Její vznik podporuje také přimíchání portlandského cementu nebo vápna a proto se hlinitanový cement nemá mísit s těmito maltovinami, pokud není účelem zkrácení doby tuhnutí. V průběhu času přechází CAH_{10} a C_2AH_8 také na stabilní kubickou formu C_3AH_6 podle následujících rovnic [3]:



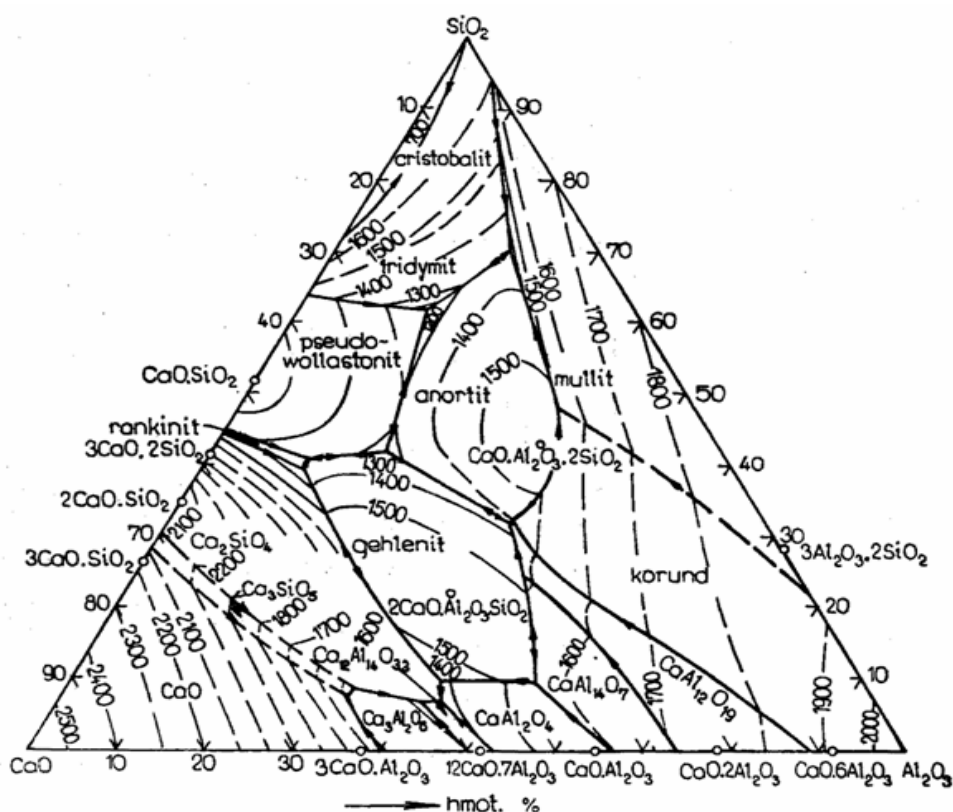
Při teplotách nad 40 °C vede hydratace bezprostředně k tvorbě kubického alumináthydrátu C_3AH_6 a gibbsitu. C_3AH_6 a AH_3 jsou stabilní hydráty, které svoji krystalickou formu nemění. Tato přeměna známá jako konverze, která při teplotách okolo 20 °C probíhá dlouhou dobu (několik let) se značně urychluje při vzestupu teploty. Je spojena se vzrůstající porozitou cementového kamene a vede k nižší hladině pevnosti oproti té, která byla dosažena bezprostředně při vzniku hydrátů CAH_{10} a C_2AH_8 .

Porozita a konverze závisí na vodním součiniteli. Proto má zásadní význam dodržení zásady, aby vodní součinitel nebyl nikdy vyšší než 0,40.

Skutečnost, že v hlinitanovém cementu nejsou přítomna větší množství mrtvě páleného vápna, oxid hořečnatý nebo sírany, způsobuje, že není třeba očekávat následné objemové změny hlinitanového cementu.

Celkové hydratační teplo hlinitanového cementu se pohybuje mezi 400 J/g a 500 J/g. Uvolňuje se výrazně rychleji než u portlandského cementu. V masivním betonu může teplota vzrůst na 70 až 80 °C v průběhu 6 hodin. Tento výrazný vzestup teploty betonu umožňuje betonování při nízkých venkovních teplotách. Změny absolutního objemu cementového kamene na základě tvorby hydrátů jsou výrazně větší než u portlandského cementu.

Na základě postupu konverze se pevnost rozvíjí různě podle toho probíhá-li hydratace při nízké nebo vysoké teplotě. Betony s malým průřezem, nichž teplota zůstává okolo 20 °C, zůstávají mnoho let v metastabilním stavu a vykazují velmi vysoké pevnosti, které časem klesají. Například uvnitř většího nosníku může být dosaženo teploty okolo 75 °C. V takovém případě probíhá konverze rychle a pevnost zůstává v průběhu času zachována [2].



Obrázek č. 12: Fázový diagram soustavy $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [4].

Charakteristické vlastnosti hlinitanového cementu lze shrnout do těchto bodů:

- Pomalé počáteční tuhnutí následované rychlým tvrdnutím: po 12 až 24 h dosahuje hlinitanový cement pevnosti, kterou získá portlandský cement až po 28 dnech (asi 50 MPa).
- Vysoké konečné pevnosti 60 až 100 MPa; po delší době však zpravidla nastává pokles pevnosti.
- Rychle uvolňované hydratační teplo, které umožňuje provádět betonářské práce i za mírného mrazu; na druhé straně však tato vlastnost může vést k přehřátí masivních konstrukcí, a tím k porušení hydratačního procesu a tuhnutí (vznik $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$).
- Odolnost vůči síranovým s uhličitým vodám, zejména mořské vodě, díky ochrannému účinku gelu $\text{Al}(\text{OH})_3$; neodolává však alkalickým roztokům.
- Odolnost ke zvýšeným a vysokým teplotám, je tím lepší, čím menší je obsah SiO_2 a vyšší Al_2O_3 (využívá se u žárobetonu).

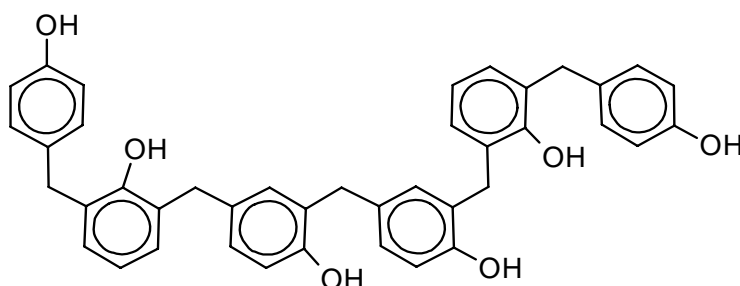
Hlinitanový cement se používá pouze pro speciální účely, vyplývající ze specifických vlastností; objem výroby je poměrně malý. Je vhodný na havarijní opravy betonových konstrukcí, na nádrže, na síranové a minerální vody a zejména k výrobě tzv. žárobetonů, tj. směsí hlinitanového cementu se žáruvzdornou výplní. Tyto materiály nabývají na významu, neboť umožňují zhotovit monolitické vyzdívkové peci a opravit pece bez přerušení provozu. Rostoucí požadavky na vlastnosti žárobetonů vedly k vývoji speciálních cementů pouze pro tento účel. Jsou to např. cementy, jež obsahují 70 až 80 % Al_2O_3 a jako hlavní fáze $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, popřípadě i $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Nositelem počáteční pevnosti je $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, kdežto $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ způsobuje pevnosti konečné [3].

3.4 Termosetické polymery

Termosetické polymery neboli termosety jsou plasty, které působením tepla přechází nevratně do netavitelného stavu. Jinými slovy vytvrzený termoset zůstává v tuhé fázi i po zahřátí tzn. nedochází k tečení jako u termoplastů. Termosety, jakými jsou například epoxidy, nenasycené polyestery, melaminy nebo fenolické pryskyřice, jsou obvykle viskózní tekutiny s konzistencí řídkého medu tvořené relativně nízkými makromolekulami. Vytvrzováním dochází ke vzniku chemických vazeb mezi jednotlivými makromolekulami a vzniká třídídimenzionální polymerní síť s různou hustotou. Z toho důvodu se termosety označují také jako reaktoplasty [11].

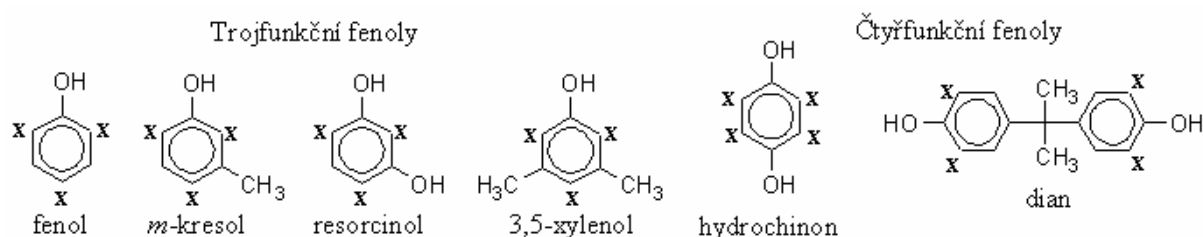
3.4.1 Fenolické pryskyřice

Pod pojmem fenoplasty nebo fenolické pryskyřice rozumíme polykondenzáty fenolu nebo jeho derivátů a aldehydů. Z aldehydů se téměř výhradně používá formaldehyd; fenoly poskytují větší výběr. Polykondenzaci lze uskutečnit v kyselém nebo alkalickém prostředí. Polykondenzace v kyselém prostředí se provádí při molárním poměru formaldehyd/fenol menším než jedna. Tímto způsobem vznikají lineární polymery, které se nazývají novolaky (obrázek č. 13). Charakteristickým znakem novolaků je absence reaktivních (tvrditelných) funkčních skupin a termoplasticitu; pro přípravu cement-kompozitů se nevyužívají, ale jejich produkce tvoří asi 90 % fenoplastů [12,13].



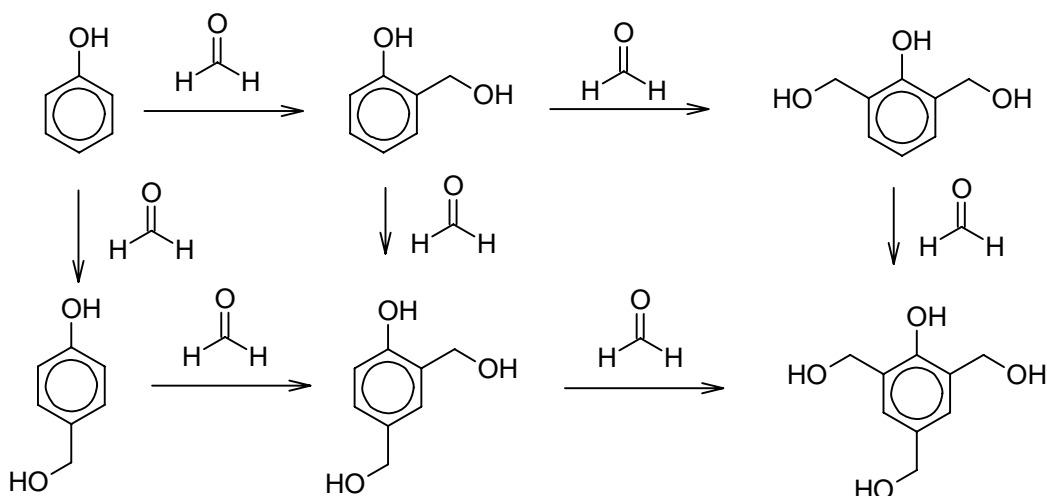
Obrázek č. 13: Typický příklad možné struktury novolaku [12].

Polykondenzací v alkalickém prostředí při molárním poměru formaldehyd/fenol větším než jedna vznikají pryskyřice, které se označují jako **rezoly**. Rezol je stadium poměrně nízkomolekulárních polykondenzátů, rozpustných v alkoholech a vodných roztocích alkálií. Při vytvrzování působením tepla přechází v rezit, což je konečné stadium vytvrzování. Právě rezoly schopné přejít v rezity připravíme jen z trojfunkčních nebo čtyřfunkčních fenolů (obrázek č. 14) [12].



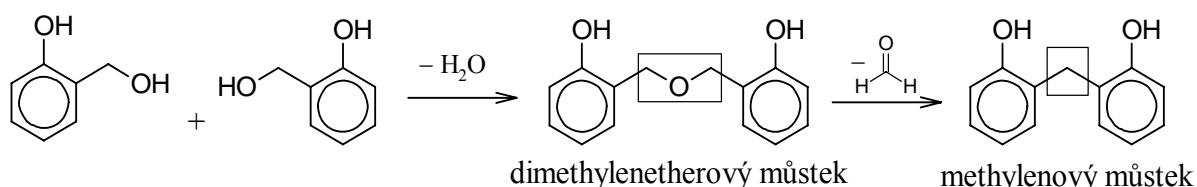
Obrázek č. 14: Přehled funkčnosti fenolů (X označuje reaktivní vodík jádra) [12].

OH skupina vázaná na benzenovém jádře vykazuje kladný mezomerní efekt, tudíž elektrofilní aromatickou substituci formaldehydu (hydroxymethylaci) řídí do poloh *ortho* a *para*, tj. v místech největší hustoty elektronů (obrázek č. 15) [12].



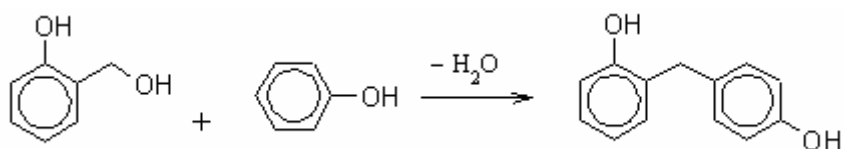
Obrázek č. 15: Schéma stupňovité polykondenzace fenolu s formaldehydem, který je v přebytku za tvorby různě hydroxymethylovaných fenolů [12].

Methylolové skupiny, které jsou na fenolovém jádře v polohách *ortho* a *para*, vykazují nesrovnatelně vyšší reaktivitu než methylolová skupina v benzylalkoholu. Důvodem je polarizační účinek kyslíkového atomu fenolického hydroxyly. Methylolové skupiny podléhají snadno etherifikaci. Stabilita těchto dimethylenetherových můstků je větší než stabilita methylolskupin, ale vlivem zvýšené teploty nebo kyselin se odštěpuje formaldehyd za vzniku methylenových můstků. Tyto můstky jsou již nereaktivní a představují nejstabilnější vazebný typ mezi dvěma fenolovými jádry (obrázek č. 16) [12].



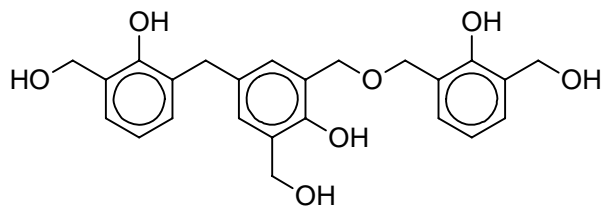
Obrázek č. 16: Schéma vzniku dimethylenetherových a methylenových můstků [12].

Methylenové můstky se mohou vedle výše popsaného způsobu tvořit také přímo při kondenzaci methylolových skupin s reaktivními vodíky jiného fenolového jádra v poloze *ortho* a především *para*. (obrázek č. 17).



Obrázek č. 17: Další možnost vzniku methylenového můstku reakcí methylolfenolu s fenolem [12].

Podle GPC analýz jsou rezoly směsi mono-, di- a trimethylolfenolu a dvoujaderných a vícejaderných produktů. Možná struktura rezolu je na obrázku č. 18 [12].



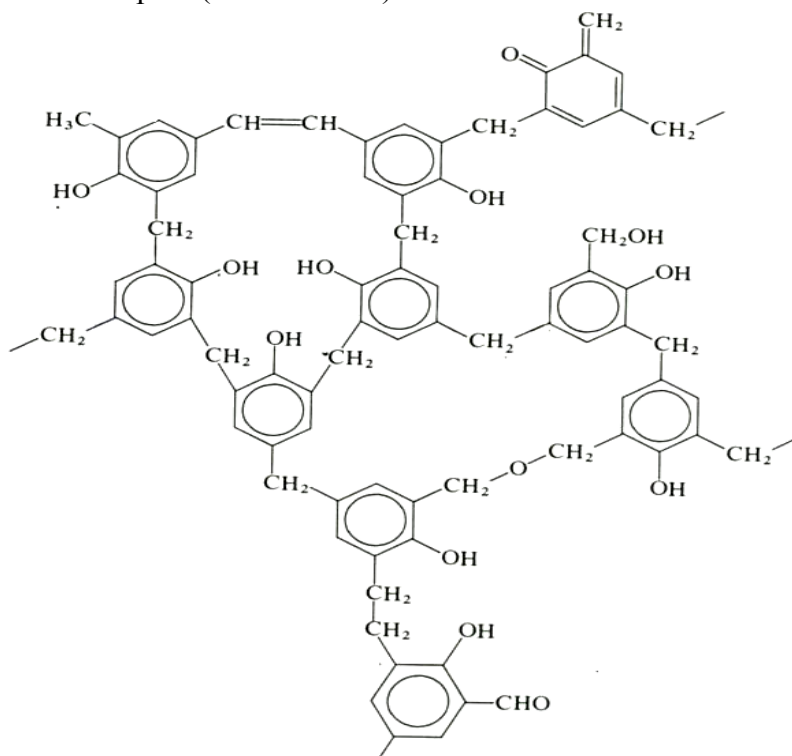
Obrázek č. 18: *Struktura rezolu* [14].

Praktická příprava rezolů spočívá v polykondenzaci 1,5 až 2 mol formaldehydu na 1 mol fenolu při pH 7 až 12 a teplotě 20 až 100 °C, neutralizaci a odvodnění za sníženého tlaku a zvýšené teploty. Výroba je šaržovitá. Rezoly jsou zpravidla charakterizovány obsahem methylolových skupin, volného formaldehydu a vody a viskozitou [12].

3.4.1.1 Vytvrzování rezolů

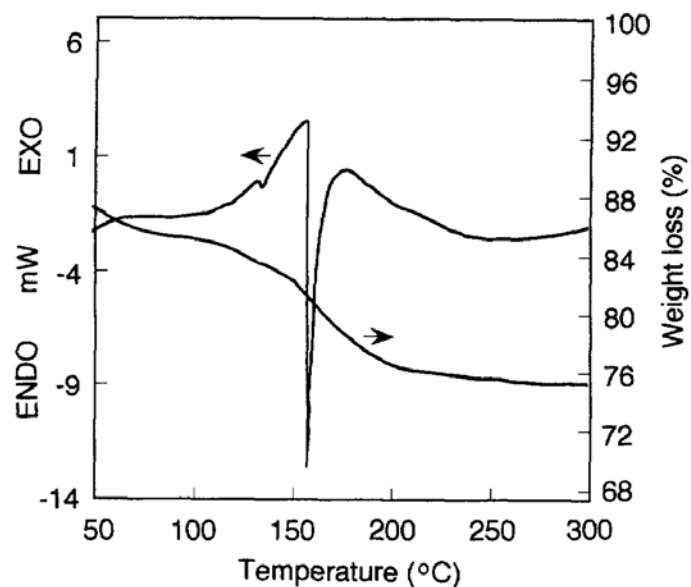
Obecně lze proces vytvrzování termosetických pryskyřic charakterizovat třemi stavy. „Stage A“ jsou nízkomolekulární produkty novolak a resol, který je rozpustný a tavitelný. „Stage B“ (rezitol) je vysokomolekulární podíl, částečně zesíťovaný stav, již nerozpustný v řadě rozpouštědel. „Stage C“ je již vytvrzený, netavitelný, plně zesíťovaný rezit, v ideálním případě je odlitek jednou velkou makromolekulou.

Rezoly lze vytvrzovat teplem, kyselinami nebo reakcí s jinými reaktivními látkami. Struktura teplem vytvrzených rezitů je složitější. Vedle methylenových můstků lze dokázat ethylenové, ethinové a dimethylenetherové můstky, methylolové, aldehydové a methylové skupiny a chinoidní seskupení (obrázek č. 19).



Obrázek č. 19: *Možná struktura teplem vytvrzeného rezolu – rezitu* [12].

Vytvrzování teplem probíhá v rozmezí teplot 130 – 200 °C [6]. Strukturální změny polymeru v tomto teplotním rozsahu dokumentují DCS a TG analýzy na obrázku č. 20. Přibližně při 162 °C pozorujeme endotermický pík, který odpovídá tvorbě prostorové sítě. Proces je doprovázen hmotnostním úbytkem v důsledku vzniku molekul vody jako vedlejšího produktu polykondenzace [8].



Obrázek č. 20: DCS a TG křivky průběhu tvrzení fenolického rezolu [8].

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Seznam použitých chemikálií

Hlinitanový cement Secar[®] 51 Lafarge Calcium Aluminates

Formaldehyd – 37 % vodný roztok p.a.

Fenol p.a.

Hydroxid sodný p.a.

Kyselina octová p.a.

Glenium ACE 40 (Degussa) – superplastifikátor na bázi polykarboxylátetheru

4.2 Komponenty CAPR kompozitu

4.2.1 Hlinitanový cement

Podle nové evropské normy EN 14647 z března 2003 je hlinitanový cement hydraulické pojivo, tj. jemně mletá anorganická látka, která po smíchání s vodou vytváří kaši, která tuhne a tvrdne v důsledku hydratačních reakcí a procesů a která, poté co v průběhu hydratace vytvoří stabilní hydráty, zachovává svoji pevnost a stálost také ve vodě [2].

Hlavní minerální fázi je monokalciumaluminát CA, tvoří až 65 % cementové hmoty. Vedlejší fáze tvoří složky dodekakalciumheptaaluminát C₁₂A₇, kalciumdialuminát CA₂ a gehlenit C₂AS. V malé míře mohou být obsaženy také dikalciumsilikát C₂S a minerální formy oxidů železa, které nejsou ještě dostatečně vyjasněny. K tuhnutí hlinitanového cementu dochází především vlivem velmi aktivní hydratace CA a C₁₂A₇. Ostatní složky jsou z hlediska hydratace málo aktivní [5].

Použitý hlinitanový cement je komerční produkt Secar[®] 51 jehož producentem je firma Lafarge Calcium Aluminates. Základní vlastnosti shrnuje následující tabulka:

Tabulka č. 3: Základní vlastnosti hlinitanového cementu Secar[®] 51.

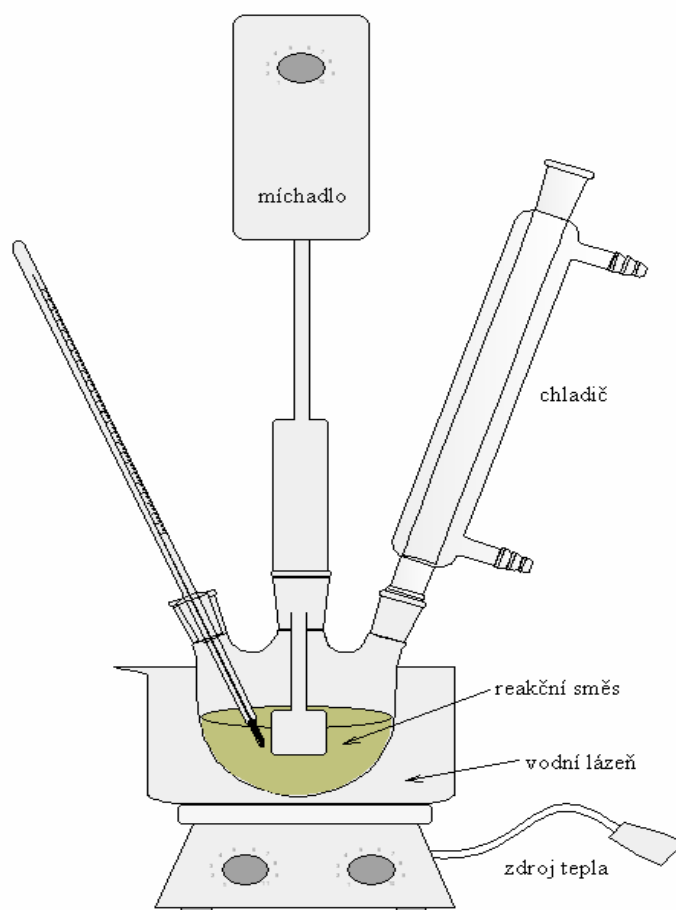
Chemické složení hlinitanového cementu [hm. %]					
Al ₂ O ₃	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂
≥ 50,0	≤ 39,5	≤ 6,0	≤ 3,0	< 1,0	< 4,0
Objemová hustota [g/cm ³]			1,07 – 1,26		
Specifická hmotnost [g/cm ³]			3,01		
Měrný povrch [cm ² /g]			3600 – 4400		
Pevnost v tlaku [MPa] 3900 psi/6 h			26,9		
Pevnost v tlaku [MPa] 7800 psi/24 h			53,8		
Velikost částic			90 % částic ≤ 10,5 μm		

4.2.2 Fenol-formaldehydová pryskyřice

Rezol – typ fenol-formaldehydové pryskyřice vzniká bazicky katalyzovanou polykondenzací fenolu s formaldehydem, který je vůči fenolu v nadbytku. O problematice fenolických pryskyřic pojednává blíže kapitola 3.4.1.

4.2.2.1 Syntéza fenolického rezolu

V digestoři sestavíme aparaturu, která se skládá z trojhrdlé baňky (1000 ml), zpětného chladiče, míchadla, teploměru a nepřímého ohřevu přes vodní lázeň (viz obrázek č. 22). Do trojhrdlé baňky nalijeme **187 ml** (200 g, 2,125 mol) **fenolu**, **400 ml** (436 g, 5,37 mol) 37 % vodného roztoku **formaldehydu** a **10 ml** (0,16 mol) 30 % vodného **roztoku NaOH**. Molární poměr formaldehyd/fenol je cca **2,53**. Tuto směs za stálého míchání refluxujeme při teplotě 70 °C po dobu asi 90 minut. Bezbarvý roztok se postupem času zabarvuje do žluta až červena, což signalizuje nárůst molekulové hmotnosti vznikajícího rezolu. Polykondenzaci ukončíme přidávkem **2 M kyseliny octové** do hodnoty pH 7 – 7,5. Voda, kterou směs obsahuje se za sníženého tlaku odpaří na rotační vakuové odparce. Vzniká tak velmi viskózní tekutina světle červené barvy [21].



Obrázek č. 22: Aparatura pro přípravu fenolické pryskyřice.

4.3 Příprava CAPR kompozitu

4.3.1 Složení směsi

Základním parametrem každého kompozitního materiálu je složení. I zde je nalezení optimálního poměru obou komponent s ohledem na mechanické vlastnosti základní otázkou. Složení směsi, se kterým se zde pracuje, je poněkud odlišné od složení, které uvádí literatura [6-8, 19, 20]. V literatuře autoři pracují s komerčním rezolem, který je zcela bezvodý a se zcela odpařeným odpařitelným podílem, který je uvažován ihned po skončení syntézy, tj. před procesem odpaření za sníženého tlaku. Neodpařitelný podíl je mírou polykondenzace. Zcela odpařený rezol je značně viskózní tekutina, která by jen obtížně v minoritním podílu ve směsi s cementovým pojivem byla zpracovatelná. Z tohoto důvodu se jako procesní pomoci používá disperze rezolu v methanolu, který se během zpracování odpaří.

V rámci zde uvedeného experimentu je snahou zjistit vliv stupně odpaření syntetizované pryskyřice na výsledné mechanické parametry. S disperzí rezolu v methanolu se zde nepracuje.

Laboratorně byla syntetizována pryskyřice podle postupu uvedeném v kapitole 4.2.2.1 celkem čtyřikrát. V průměru vždy po skončení syntézy reakční směs obsahovala 55-60 hm. % odpařitelného podílu. Tato hodnota byla zjištěna vážením vzorku na sušících vahách. Na vakuové odparce se reakční směsi odpařila vždy různá část zmiňovaného odpařitelného podílu. Jednoduchými výpočty, vážením a pozorováním rychlosti odpařování lze dosáhnout cíleného stupně odpaření. Takto připravené 4 typy fenolického rezolu shrnuje tabulka č.3.

Tabulka č. 4: Složení rezolu

Rezol	odpařitelný podíl rezolu po vakuovém odpaření [hm. %]
1. var	13 – 15
2. var	17 – 20
3. var	22 – 25
4. var	40 – 45

Každý různě odpařený rezol byl složkou kompozitní směsi jejíž základem bylo 200 g hlinitanového cementu a vždy 40, 45 a 50 g fenolického rezolu. Osvědčilo se použití 1 ml superplastifikátoru Glenium ACE 40 pro zlepšení reologických vlastností pasty.

4.3.2 Zpracování

Hlinitanový cement, polymer, modifikátor reologie jsou smíchány v klasické planetové míchačce, kde ani po delší době nevzniká kompaktní hmota nýbrž drobné, pravidelné, agregované částice cementu, na povrchu sorbované polymerní fází.

Tato sypká směs je dále zpracovávána na dvouválcovém vysokosmykovém mísiči (viz obrázky č. 23 a č. 24).



Obrázek č. 23: *High-shear mísič*



Obrázek č.24: *High-shear mísič – detail pracovního prostoru*

Sypká směs je vsypávána shora do nastavitelné mezery mezi válce, kde je působením vysokého tečného napětí postupně zpracována do formy pasty. Zkušenosti ukazují, že pokud na materiál působí dostatečná tečná síla, vznikající pasta vždy přilne k povrchu většího válce a zřetelně dochází ke značnému smykovému namáhání materiálu [2].

K přilnutí materiálu na povrch válce nedochází ihned, ale až po určitém čase, kdy hmota propadáva skrz mezeru a je nutné jí opakovaně vnášet do pracovního prostoru high-shear mísiče. Směs obsahující 45 a 50 g rezolu se poměrně dobře zpracovává a kaučukovitá konzistence přichází po 10 – 15 minutách high-shear mixingu. Oproti tomu směs s 40 g rezolu a méně se do plastického stavu dostává velmi nesnadno, běžně za 50 minut a více.

V pokročilé fázi kalandrování dochází k uvolňováním tepla a mírnému zahřátí materiálu, v důsledku jednak vnitřního tření materiálu a také mechano-chemických reakcí, které vysokosmykové zpracování indukuje.

Během zpracování směsi byl patrný silný zápach formaldehydu bylo proto nutné pracovat v digestoři. Obsah nezreagovaného formaldehydu v rezolu následně potvrdilo jodometrické stanovení.

4.3.3 Tuhnutí a tvrdnutí

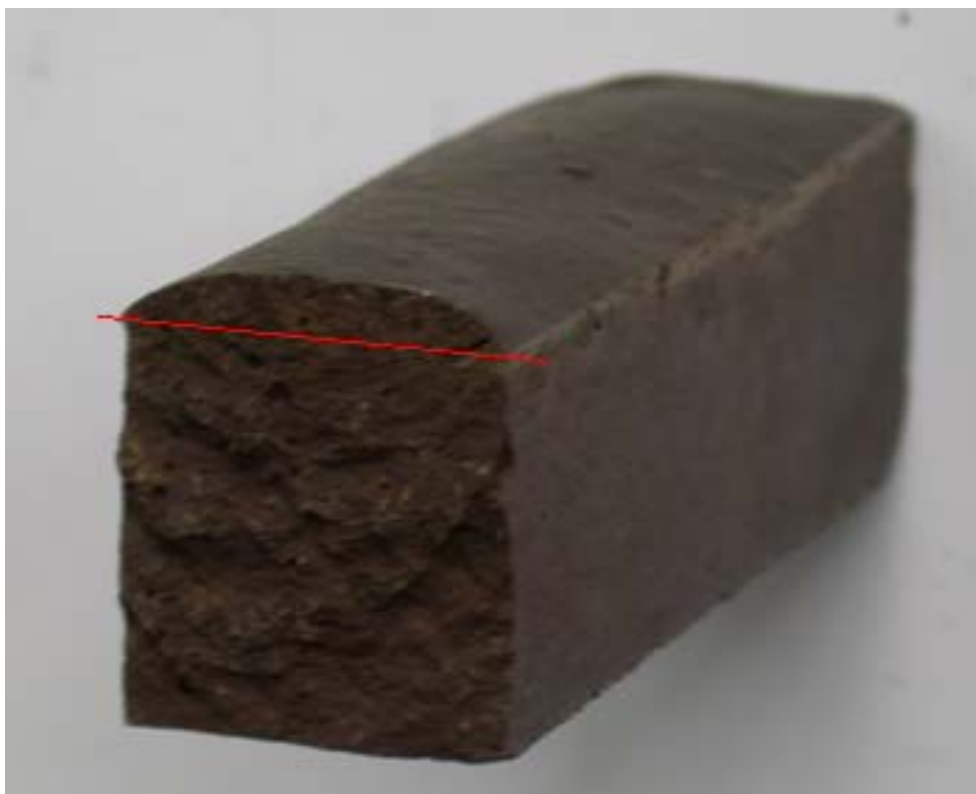
Po vyjmutí plastické kompozitní směsi z high-shear mísiče následuje ruční formování do tvaru zkušebních těles. Byla použita forma pro přípravu standardních vzorků o rozměrech 20x20x100 mm. Tvarování by mělo probíhat co nejrychleji po vyjmutí z důvodu pasivace povrchu pasty. Směs tuhne velmi rychle již při formování a je obtížné zachovat homogenitu tělesa, jestliže materiál lze jen obtížně kohezně propojit. Zhutnění pomocí vibrací je naprosto neúčinné. Formování směsi s nejnižším obsahem rezolu je z tohoto pohledu nejobtížnější.

Teplné vytvrzení bylo provedeno v sušárně při teplotě 100 °C po dobu 24 hodin. Tato teplota je nižší než uvádí autoři v literatuře, ale byla stanovena s ohledem na obsah vody v rezolu, která by příliš rychlým transportem mohla narušit strukturu kompozitu nebo způsobit expanzi hmoty ven z formy. Jak se ukázalo, téměř u všech vytvrzených vzorků je pozorována objemová expanze (přerost přes okraj formy). Tento efekt lze vysvětlit agresivním transportem vody a nezreagovaného formaldehydu ven z materiálu.

4.3.4 Měření mechanických vlastností

Celkem bylo připraveno 12 různých kompozitních směsí a od každé směsi 4 zkušební tělíska o rozměrech 20x20x100 mm. Teplem vytvrzené vzorky s přerostem přes okraj formy bylo nutné upravit na pravidelný tvar tenkým řezem na kotoučové diamantové pile (viz obrázek č. 25 a 26). Pro větší počet testovacích těles byl každý trámeček podélně přeřezán na polovinu. Rozměry testovacích těles po rozpůlení se pohybovaly kolem 10x20x100 mm.

Připravené testovací trámečky byly podrobeny mechanické zkoušce na pevnost v tahu za ohybu. Testování bylo prováděno na univerzálním testovacím přístroji Zwick Z 010 (viz obrázek č. 27) v tříbodém uspořádání s pevnou vzdáleností spodních podpěr 80 mm a měřicí hlavou do 10 kN. Jako výstup měření byl vyhodnocen Youngův modul pružnosti („E-modulus“) a pevnost v tahu za ohybu („Fmax.“), včetně statistických hodnot.



Obrázek č. 25: Pohled shora na lomovou plochu zkušební tělesa. Červená linie značí přerost z formy a směr řezu.



Obrázek č. 26: Objekt 1 je zkušební těleso po vyjmutí z formy, objekt 2 je po odřezání přerostu a objekt 3 je rozpuřený objekt 2 tj. zkušební tělíska pro měření mechanických vlastností. Objekt 4a plocha řezu ve srovnání s 4b, což je spodní plocha původního tělesa.



Obrázek č. 27: Univerzální testovací přístroj Zwick Z 010

4.3.5 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie umožňuje pozorovat mikroskopické objekty a struktury do 1000–násobného zvětšení bez speciálních úprav mikroskopu a při běžné přípravě vzorků broušením a leštěním nebo rozložených na skleněné podložce. Pozorování neleštěných povrchů v odraženém světle je u běžných mikroskopů možné jen u malých zvětšení pokud je nerovnost povrchu menší než hloubka ostrosti použitého objektivu. Pozorování neleštěných povrchů při větším zvětšení umožňuje konfokální mikroskop [15].

4.3.5.1 Princip metody

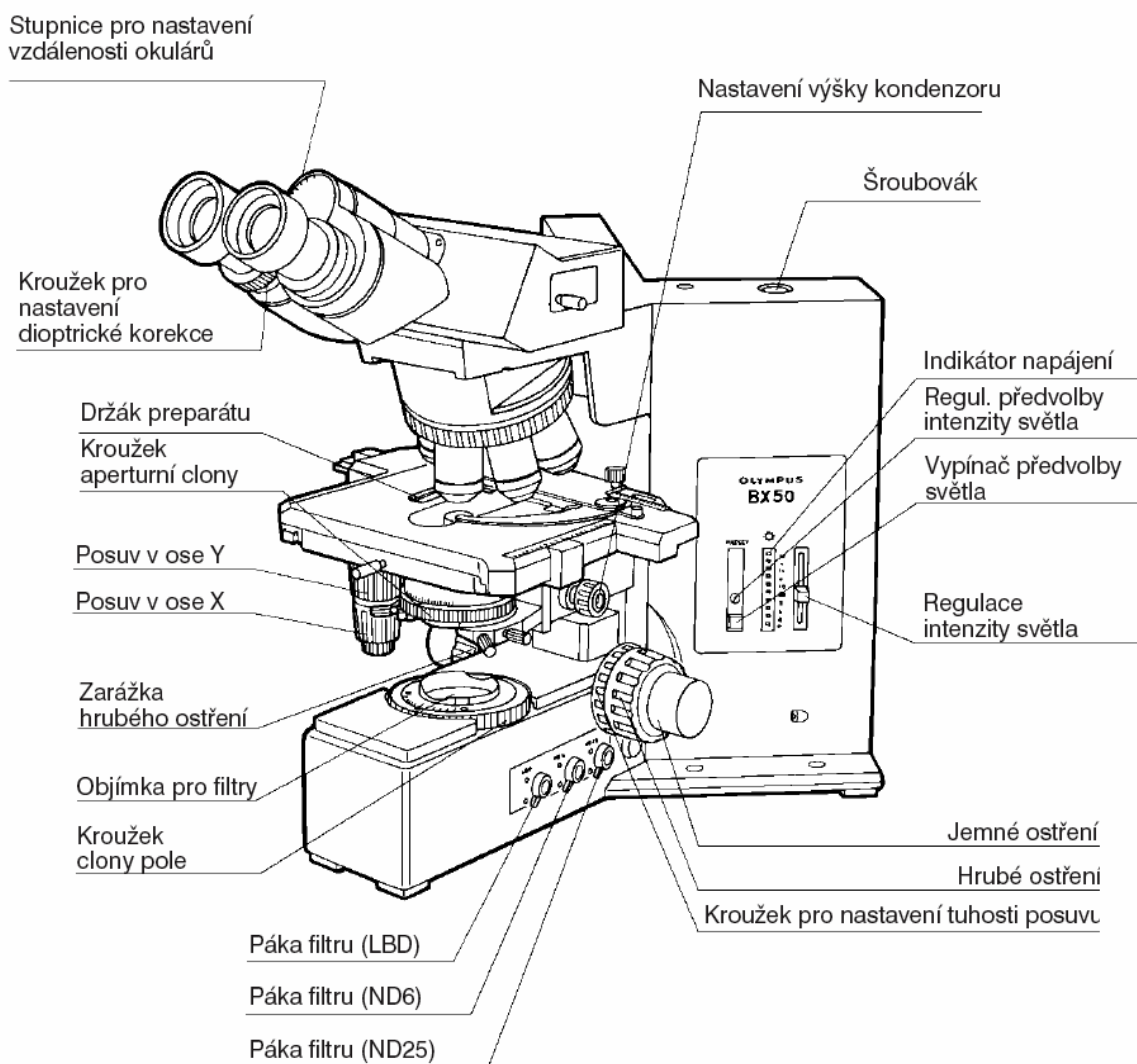
Pozorování je založeno na zobrazení a vyhodnocení struktury v odraženém světle, k osvětlení je použito viditelné světlo, tj. proud fotonů o vlnové délce $\lambda = 0,35$ až $0,75 \mu\text{m}$ [16].

Optický mikroskop se sestává ze soustavy čoček – z objektivu (čočka bližší předmětu) a okuláru (čočka bližší oku). Objektiv je soustava čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, která vytváří skutečný převrácený obraz objektu, jež se promítá mezi ohnisko okuláru a okulár. Okulárem tento obraz pozorujeme jako pod lupou a vidíme zdánlivý zvětšený obraz. Objektiv tedy vytváří tzv. skutečný zvětšený obraz, kdežto okulár jej pouze zvětšuje na tzv. neskutečný zvětšený obraz [16,17].

Na obrázku č. 28 je model optického mikroskopu Olympus BX 50 [24]. Na tomto mikroskopu byla pozorována nábrusová plocha vybraných vzorků vždy při zvětšení 40- a 200-násobném v nepolarizovaném světle a při 200-násobném zvětšení v polarizovaném světle.

Nábrus, který je vhodný pro detailnější a ostřejší pozorování vzorku byl proveden na metalografické brusce. Princip spočívá ve vyhlazování povrchu řadou smirkových papírů od nejhrubšího po nejhladší.

Na závěr se vybroušený povrch vyleštil diamantovou pastou, opláchnul etanolem a opatrně vyfoukal proudem vzduchu, aby se odstranily odbroušené prachové částice, které mohou ucpávat z mikrostrukturu povrchu.



Obrázek č. 28: Optický mikroskop Olympus BX 50 [24]

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Výsledky měření mechanických vlastností

Bylo provedeno měření mechanických vlastností pevnosti v tahu za ohybu a modulu pružnosti kompozitní směsi hlinitanový cement/fenolický rezol. Celkem bylo studováno 12 různých kompozitů lišících se jednak odpařitelným podílem rezolu a množstvím rezolu v kompozitní směsi. Hmotnosti rezolu v kompozitech byly testovacími pokusy stanoveny na 40, 45 a 50 g. Kompozity s nižší hmotností rezolu nebylo možné vysokosmykově zpracovat. Množství hlinitanového cementu v počáteční kompozitní směsi bylo vždy 200 g. Od každého ze čtyř typů rezolu byly připraveny výše uvedené tři kompozitní směsi. Následující tabulka shrnuje naměřená data:

Tabulka č. 5: *Mechanické vlastnosti připravených kompozitů.*

odpařitelný podíl rezolu	hmotnost rezolu	hmotnostní zlomek rezolu	pevnost v ohybu F	ΔF	modul pružnosti E	ΔE
[hm. %]	[g]	[hm. %]	[MPa]		[GPa]	
13 – 15	40	16,7	19,30	3,30	12,48	1,38
	45	18,4	15,97	3,77	9,74	0,99
	50	20,0	14,33	2,37	8,39	1,37
17 – 20	40	16,7	18,33	2,47	10,05	1,25
	45	18,4	15,69	2,35	8,64	2,56
	50	20,0	14,49	2,01	8,55	0,96
22 – 25	40	16,7	17,12	0,74	9,94	1,14
	45	18,4	15,49	2,38	9,77	1,58
	50	20,0	11,98	1,62	7,12	1,54
40 – 45	40	16,7	12,29	2,09	7,31	1,35
	45	18,4	10,28	2,30	6,73	1,21
	50	20,0	9,14	2,09	5,01	0,73

Pozn.: ΔF , ΔE – směrodatné odchylky uvedených veličin

Na obrázcích č. 29 a 30 jsou graficky znázorněny naměřené hodnoty pevnosti v ohybu resp. modulu pružnosti uvedené v tabulce č. 5. Z uvedených grafů je jasně patrný vliv složení rezolu i jeho množství ve směsi na vlastnosti výsledného kompozitu.

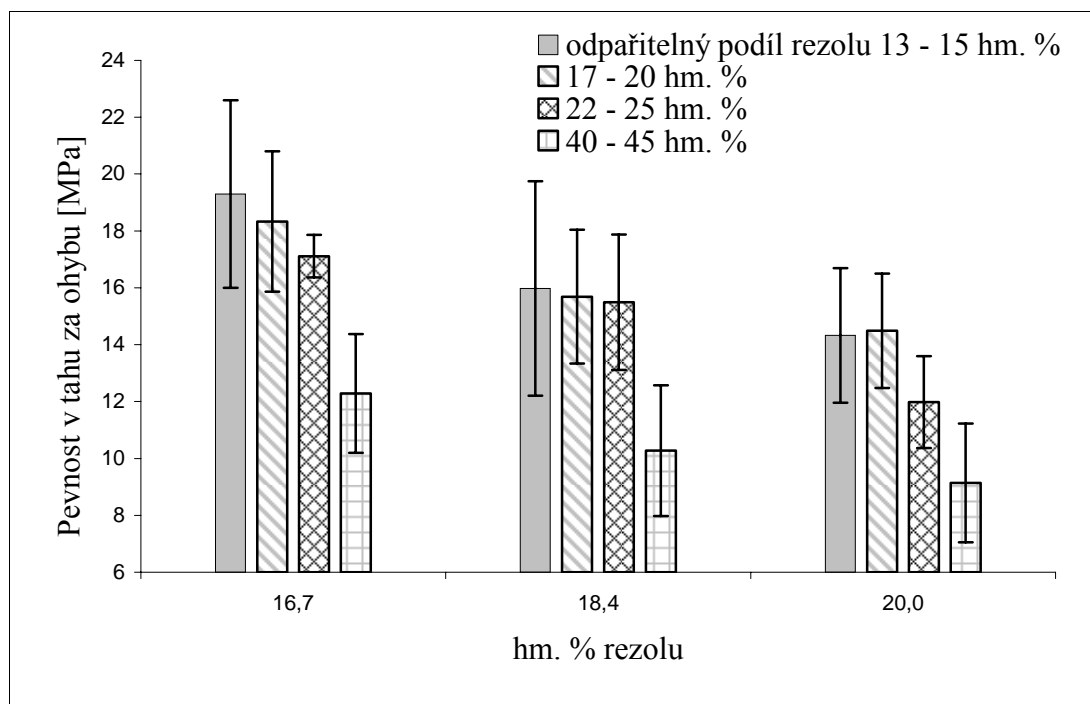
Nejvyšší hodnota pevnosti v ohybu byla naměřena u kompozitu s 16,7 hm. % rezolu, který obsahoval 13 – 15 hm. % odpařitelného podílu a to $19,3 \pm 3,3$ MPa.

Z grafu je patrné, že pevnost klesá s rostoucím odpařitelným podílem resp. s rostoucím obsahem vody, který tento podíl majoritně tvoří. Zajímavé je, že pevnost klesá s rostoucím obsahem rezolu v kompozitu, ať je jakéhokoliv složení. Tento trend lépe ilustruje graf na obrázku č. 31, který znázorňuje závislost pevnosti v ohybu na obsahu čisté fenolické pryskyřice.

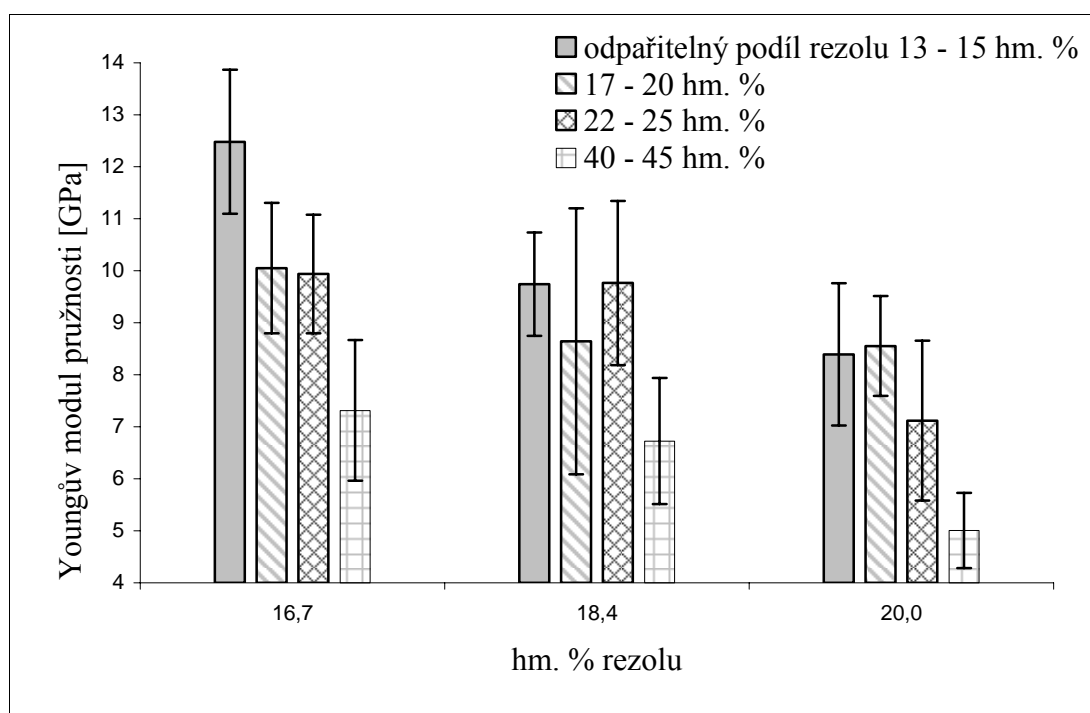
Z průběhu pevnostních charakteristik všech kompozitů je vidět, že rostoucí obsah odpařitelného podílu resp. vody je pro vývoj pevnosti zcela nežádoucí (viz obrázek č. 32). Největší pevnosti lze očekávat u kompozitních směsí, kde bude minimální podíl zcela odpařeného rezolu. Tento předpoklad plyne z extrapolace sloupcového grafu a z grafu na

obrázku č. 31. Toto minimální teoretické množství bude stačit na obalení zrn cementu a vytvoří se tak pevné mezifázové rozhraní polymer – cement. Materiál bude bez přebytečného polymeru, který by způsoboval křehkost a využije vysokých pevností cementového slínku.

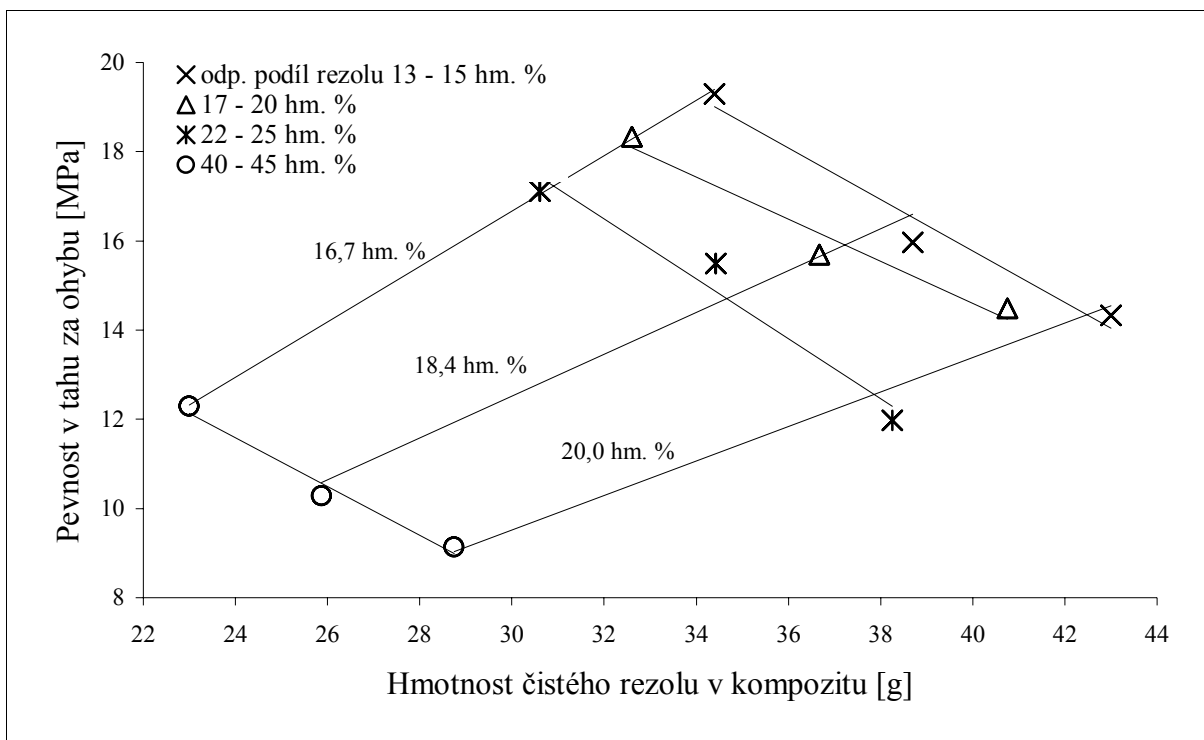
Pokud porovnáme pevnosti v ohybu získané z měření s pevnostmi, které uvádí literatura, je zřejmé, že pevnosti z měření jsou několikanásobně menší, ale na druhou stranu odpovídají pevnostem dosaženým při vytvrzovací teplotě 100 °C (viz obrázek č. 3). Hodnoty Youngova modulu pružnosti vykazují velmi podobné tendence jako hodnoty pevnosti v ohybu.



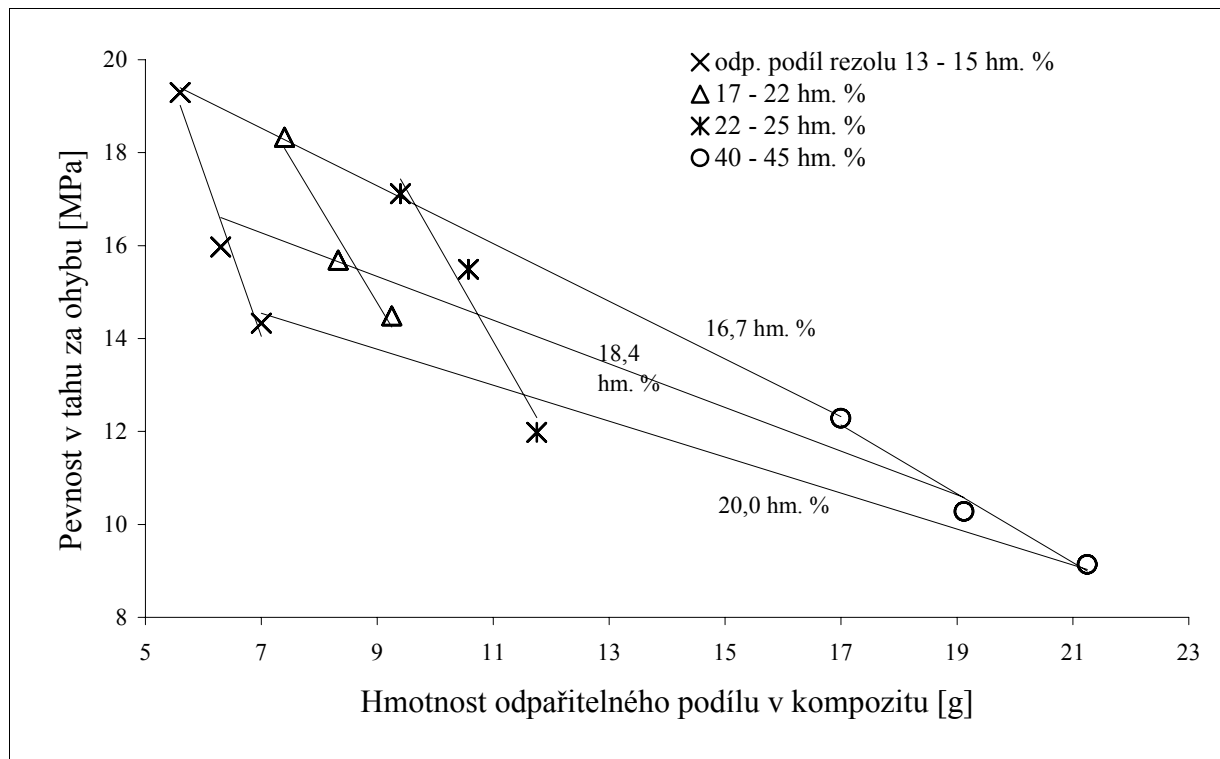
Obrázek č. 29: Sloupcový graf závislosti pevnosti v ohybu na složení kompozitu.



Obrázek č. 30: Sloupcový graf závislosti modulu pružnosti na složení kompozitu.



Obrázek č. 31: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na hmotnosti čistého rezolu v kompozitu.

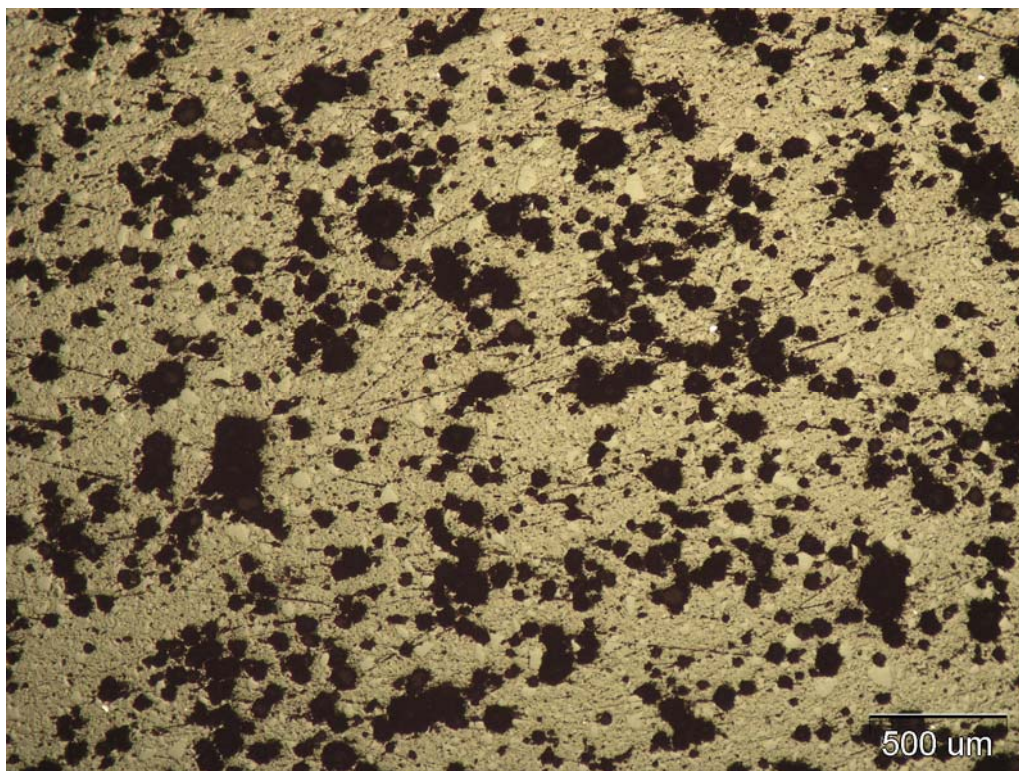


Obrázek č. 32: Závislost pevnosti v tahu za ohybu na hmotnosti odpařitelného podílu v kompozitu.

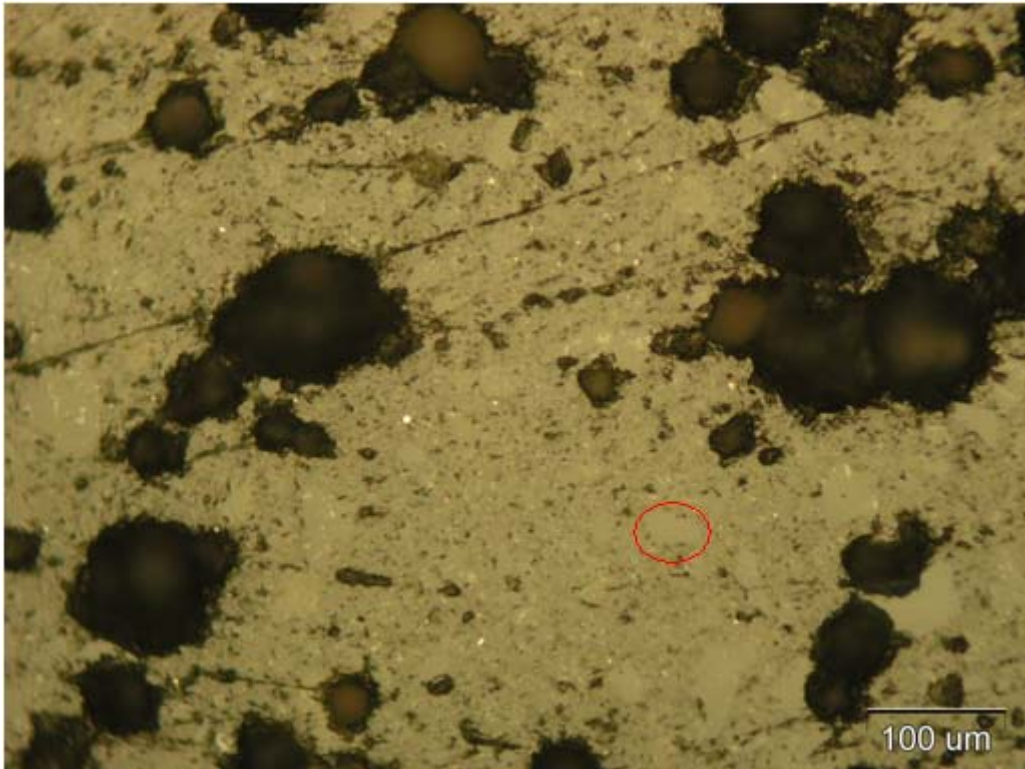
5.2 Mikroskopické studium mikrostruktury

Mikroskopické pozorování výbrusů připravených vzorků bylo provedeno pomocí optického mikroskopu Olympus BX 50. K mikroskopickému pozorování byly vybrány dva vzorky reprezentující nejvyšší a nejnižší pevnost pro kompozit s 16,7 hm % rezolu. Od každého vzorku jsou zde 3 snímky při zvětšení 40násobném, 200násobném a 200násobném v polarizovaném světle. Poslední dvě jmenovaná zvětšení se týkají stejného místa na výbrusové ploše. Obrázek č. 33 ilustruje kompozit s nejvyšší naměřenou pevností v ohybu $19,3 \pm 3,3$ MPa. Tmavě hnědá místa jsou póry, kterých materiál obsahuje poměrně hodně a jsou rovnoměrně rozptýleny v celém objemu. Právě velké množství nadbytečné vody v systému způsobuje svým odpařováním při vytvrzování vznik sekundárních pórů. Detailnější rozbor situace poskytují obrázky č. 34 a 35, kde pozorujeme nezhydratovaná zrna cementu (červeně označeno). Obrázek č. 35 je snímán v polarizovaném světle a ilustruje reálný pohled na mikrostrukturu.

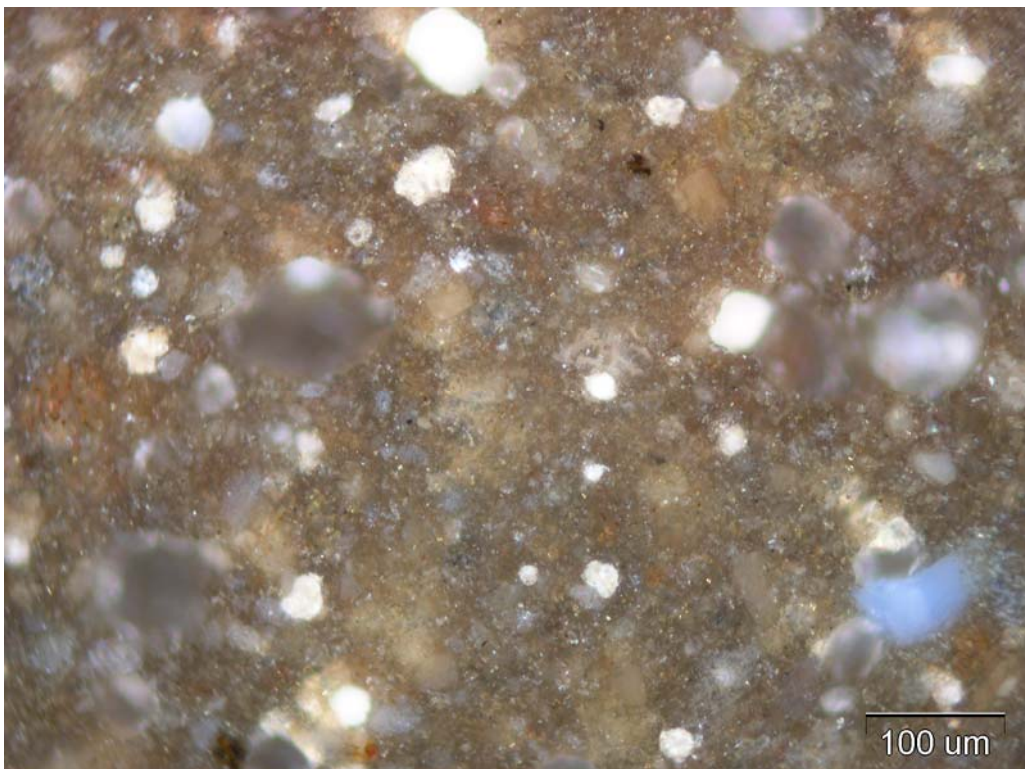
Na přehledném obrázku č. 36, který náleží kompozitu s 16,7 hm % rezolu s nejvyšším odpařitelným podílem pozorujeme značnou pórovitost, která také příčinou nízké pevnosti. Detailnější pohled na tento kompozit je na obrázcích č. 37 a 38. Na barevném snímku jsou vidět červeně zbarvená místa, která by mohla patřit nesetřované polymerní fázi.



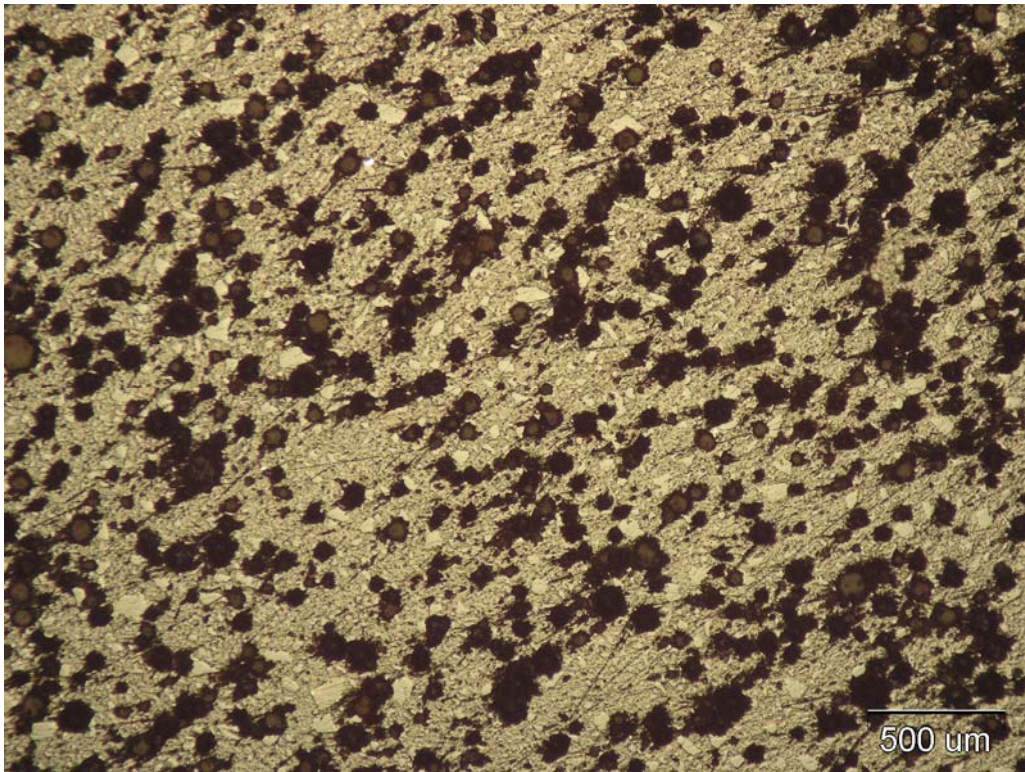
Obrázek č. 33: Mikroskopický snímek mikrostruktury výbrusové plochy kompozitu o složení 16,7 hm % rezolu (13-15 hm. % odp. podíl), zvětšeno 40x.



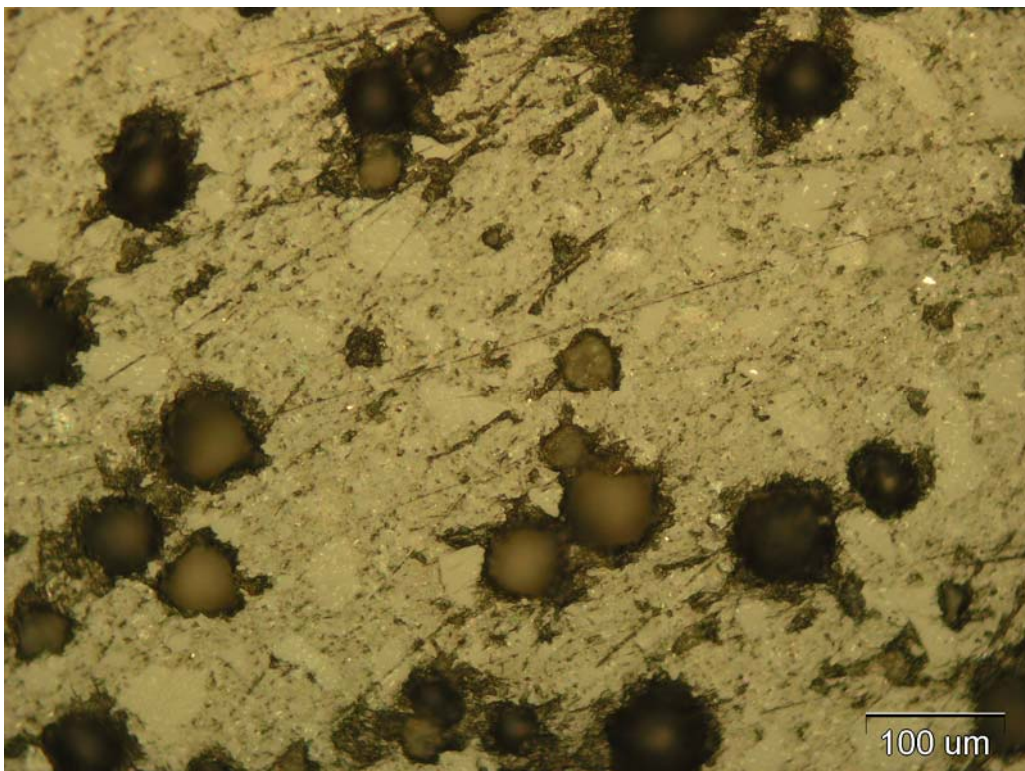
Obrázek č. 34: Mikroskopický snímek mikrostruktury výbrusové plochy kompozitu o složení 16,7 hm % rezolu (13-15 hm. % odp. podíl), zvětšeno 200x.



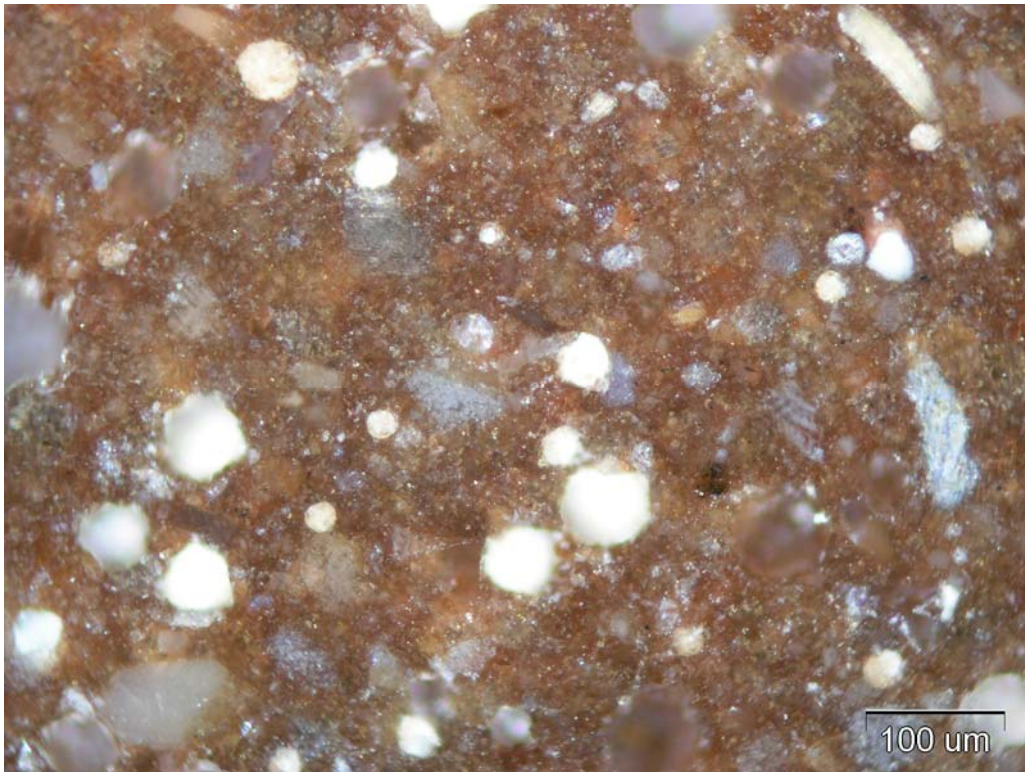
Obrázek č. 35: Mikroskopický snímek mikrostruktury výbrusové plochy kompozitu o složení 16,7 hm % rezolu (13-15 hm. % odp. podíl), zvětšeno 200x v polarizovaném světle.



Obrázek č. 36: Mikroskopický snímek mikrostruktury výbrusové plochy kompozitu o složení 16,7 hm % rezolu (40-45 hm. % odp. podíl), zvětšeno 40x.



Obrázek č. 37: Mikroskopický snímek mikrostruktury výbrusové plochy kompozitu o složení 16,7 hm % rezolu (40-45 hm. % odp. podíl), zvětšeno 200x.



Obrázek č. 38: Mikroskopický snímek mikrostruktury výbrusové plochy kompozitu o složení 16,7 hm % rezolu (40-45 hm. % odp. podíl), zvětšeno 200x v polarizovaném světle.

6. ZÁVĚR

Náplní této práce byla příprava a studium polymer-cementového kompozitu na bázi hlinitanového cementu a rezolické fenol-formaldehydové pryskyřice. Cílem bylo stanovit optimální poměry obou komponent s ohledem na mechanické vlastnosti výsledného kompozitu.

V rámci experimentální části byla opakovaně provedena syntéza fenolického rezolu, jejíž produktem byly čtyři typy rezolů lišící se složením resp. obsahem volného odpařitelného podílu, který tvoří voda – vedlejší produkt polykondenzace a nezreagovaný formaldehyd, který se během zpracování částečně odpařil.

Vlastní příprava kompozitu zahrnuje několik dílčích kroků, z nichž nejdůležitější je vysokosmykové zpracování. Tento krok je srdcem procesu a má velký podíl na vysokých mechanických pevnostech, kterých tento kompozit dosahuje.

CAPR kompozit, jak je tento materiál v této práci označován, je unikátní svými vlastnostmi, kterých dosahuje bez vnějšího přídavku vody. Využívá tak původních pevností cementových slínek, protože zrna cementu mají jen částečně hydratovaný povrch malým množstvím vody, které produkuje polymer in-situ při síťování. Částice hlinitanového cementu tvoří inteligentní plnivo schopné iontově interagovat s polymerní maticí, za vzniku extrémně pevné mezifáze.

Z dosažených výsledků bylo zjištěno, že přítomnost jakéhokoliv množství vody v kompozitní směsi má velmi negativní dopad na pevnostní parametry výsledného kompozitu. Žádoucí není ani nadměrné množství polymerní složky, prokázala se snižující se pevnost za ohybu s rostoucím obsahem rezolu.

Největší pevnosti lze očekávat u kompozitních směsí, kde bude minimální podíl zcela bezvodého rezolu. Toto minimální teoretické množství rezolu bude stačit na obalení zrn cementu a tvorbu pevné mezifáze na rozhraní polymer–cement. Materiál bude bez přebytečného polymeru, který by způsoboval křehkost a bez přebytečné vody, která by tvořila hydratační produkty nižších pevností.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Ohama, Y. *Handbook of polymer modified concrete and mortars: Properties and Process Technology*. 1st ed. New Jersey: Noyes Publications, 1995. 236 p. ISBN 0-8155-1358-5.
- [2] Šoukal, F.: *Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů*. Brno, 2007. 110 s. Disertační práce na Fakultě chemické VUT v Brně. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Jaromír Havlica, CSc.
- [3] Hlaváč, J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 473-476 s.
- [4] Hlaváč, J.: *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha: SNTL, 1988. 444, 299 s.
- [5] Gregerová, M. *Technolitologie* [online]. [2004] [cit. 2008-04-28]. Dostupný z WWW: <http://petrol.sci.muni.cz/Technolitologie/skripta/cesky/Technolitologie-skripta.htm#_Toc93479441>.
- [6] Walberer, J.A., Mchugh, A.J. Processing/Property/Structure Interactions in a Calcium Aluminate-Phenol Resin Composite. *Advanced Cement Based Materials*. 1998, no. 8, pp. 91-100.
- [7] Pushpalal, G.K.D. Fracture behavior of calcium aluminate-phenol resin composite. *Journal of Materials Science*. 2000, vol. 35, no. 4, pp. 981-987.
- [8] Pushpalal, G.K.D., Kawano, T., Kobayashi, T., Hasegawa, M. Chemical characterization of calcium aluminate phenol resin composite. *Advanced Cement Based Materials*. 1997, vol. 6, no. 2, pp. 45-52.
- [9] Šoukal, F.; Brandštetr, J.; Havlica, J.; Odler, I.: Macrodefect-free (MDF) cementy - review. *Silika*. 2007, roč. 17, č. 1-2, s. 45 - 50. ISSN 1213-3930.
- [10] Pushpalal, G.K.D., Kobayashi, T., Hasegawa, M. High alumina cement-phenol resin composite: Water resistivity and effect of post hydration of unreacted cement on durability. *Cement and Concrete Research*. 1997, vol. 27, no. 9, pp. 1393-1405.
- [11] Jančář, J.: *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*. 1. vyd. Brno: VUT, 2003. 194 s. ISBN: 80-214-2443-5.
- [12] Mleziva, J.: *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. s. 235-242. ISBN 80-85920-72-7.
- [13] Kučera, M.: *Vznik makromolekul I.: obecné poznatky o zákonitostech tvorby polymerů*. 1. vyd. Brno: Vutium, 2003. s. 37-38. ISBN: 80-214-2127-4.
- [14] Brydson, J.A. *Plastics materials*. 7th ed. Oxford : Butterworth-Heinemann, 1999. s. 641. ISBN 0-7506-4132-0.
- [15] *Centrum experimentální geotechniky (CEG)* [online]. c2002 [cit. 2008-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://ceg.fsv.cvut.cz/CZ/ceg-vyzkum/mikroskopie.htm>>.
- [16] Vojtkuláková, Z. *Světelná mikroskopie* [online]. [2004] [cit. 2008-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://ime.fme.vutbr.cz/files/Studijni%20opory/sm/Index.html>>.
- [17] Hampl, V. *Světelná mikroskopie* [online]. c2005 [cit. 2008-04-19]. Dostupný z WWW: <<http://natur.cuni.cz/parasitology/parpages/mikroskopickatechnika/>>.
- [18] McHugh, A.J., Walberer, J.A. Rheology and structuring in organo-ceramic composites. *Composites Part A-Applied Science and Manufacturing*. 2001, vol. 32, no. 8, pp. 1085-1093.
- [19] Pushpalal, G.K.D., Kobayashi, T., Kawano, T., Maeda, N. The processing, properties, and applications of calcium aluminate-phenol resin composite. *Cement and Concrete Research*. 1999, vol. 29, no. 1, pp. 121-132.

- [20] Hasegawa, M., Kobayashi, T., Pushpalal, G.K.D. A New Class of High-Strength, Water and Heat-Resistant Polymer-Cement Composite Solidified by an Essentially Anhydrous Phenol Resin Precursor. *Cement and Concrete Research*. 1995, vol. 25, no. 6, pp. 1191-1198.
- [21] Braun, D., Cherdron, H., Ritter, H. *Polymer Synthesis: Theory and Practice : Fundamentals, Methods, Experiments*. 3rd ed. Berlin : Springer, 2001. ISBN 3-540-41697-8. p. 245-247.
- [22] Svěrák, T. *Problematika míchání práškových materiálů v technologiích přípravy fenolických termosetů*. 34. konference chemického inženýrství CHISA '79, Mariánské Lázně 1979.
- [23] Irfan, M.H. *Chemistry and Technology of Thermosetting Polymers in Construction Applications*. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1998. ISBN 0-7514-0428-4. p. 100-120.
- [24] *Laboratorní mikroskop BX 50*, [online], [cit. 12. 4. 2008]. Dostupný z: <http://www.iolympus.cz/mikroskopy/navody/Bx-50_cz.pdf>.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

MDF	Macro-Defect-Free
PC	portlandský cement
AC	hlinitanový cement
HAC	high alumina cement (hlinitanový cement, kalciumaluminátový cement)
VS	vysokopeční struska
EVA	kopolymer ethylen-vinylacetát
CAPR	calcium aluminate and phenol resin composite
CA	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
CA ₂	$\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₂ AS	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
C ₃ S	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C ₃ A	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
C ₂ S	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$
C ₁₂ A ₇	$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₅ A ₃	$5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$
C ₄ AF	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$
C ₆ AF ₂	$6\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$
C ₂ AH ₈	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
CAH ₁₀	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
C ₃ AH ₆	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
AH ₃	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
PVAL	polyvinylalkohol
GPC	gelová permeační chromatografie
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
TG	termogravimetrie