

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 502

ISSN 1213-418X

František Šoukal

**POLYMER-CEMENTOVÉ
MALTOVINY**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

Ústav chemie materiálů

Ing. František Šoukal, Ph.D

POLYMER-CEMENTOVÉ MALTOVINY

POLYMER-CEMENT BINDERS

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE

OBOR: CHEMIE, TECHNOLOGIE A VLASTNOSTI MATERIÁLŮ



BRNO 2015

KLÍČOVÁ SLOVA

polymer, cement, maltoviny.

KEYWORDS

polymer, cement, binders.

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE:

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická

Obsah

PŘEDSTAVENÍ AUTORA	4
1 ÚVOD	5
1.1 Cíle práce	6
1.2 Macrodefect-free kompozity	7
1.2.1 Příprava MDF kompozitů	8
1.2.2 Struktura a vlastnosti MDF kompozitů	11
2 ZVYŠOVÁNÍ ODOLNOSTI MDF KOMPOZITŮ VŮČI VLHKOSTI.....	13
2.1 Vliv obsahu polymeru na odolnost MDF kompozitů vůči vlhkosti.....	13
2.2 In-situ síťování polymeru organo-titanátovými činidly	15
3 VLIV PH NA HYDRATACI HLINITANOVÉHO CEMENTU	17
3.1 Kinetika – kalorimetrie	17
3.2 Hydratační produkty	19
3.3 Shrnutí	20
4 MECHANO-CHEMICKÉ PROCESY PŘI ZPRACOVÁNÍ MDF KOMPOZITŮ	20
5 MDF KOMPOZIT JAKO ŽÁROVZDORNÝ MATERIÁL	22
6 ZÁVĚR.....	24
7 LITERATURA.....	26
8 ABSTRACT	32



František Šoukal se narodil v roce 1981 v Třebíči. V roce 2004 absolvoval studium oboru Chemie a technologie materiálů na FCH VUT v Brně. Poté byl přijat na doktorské studium na v oboru Chemie, technologie a vlastnosti materiálů na téže fakultě, které dokončil v roce 2007 obhajobou disertační práce na téma „Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů“.

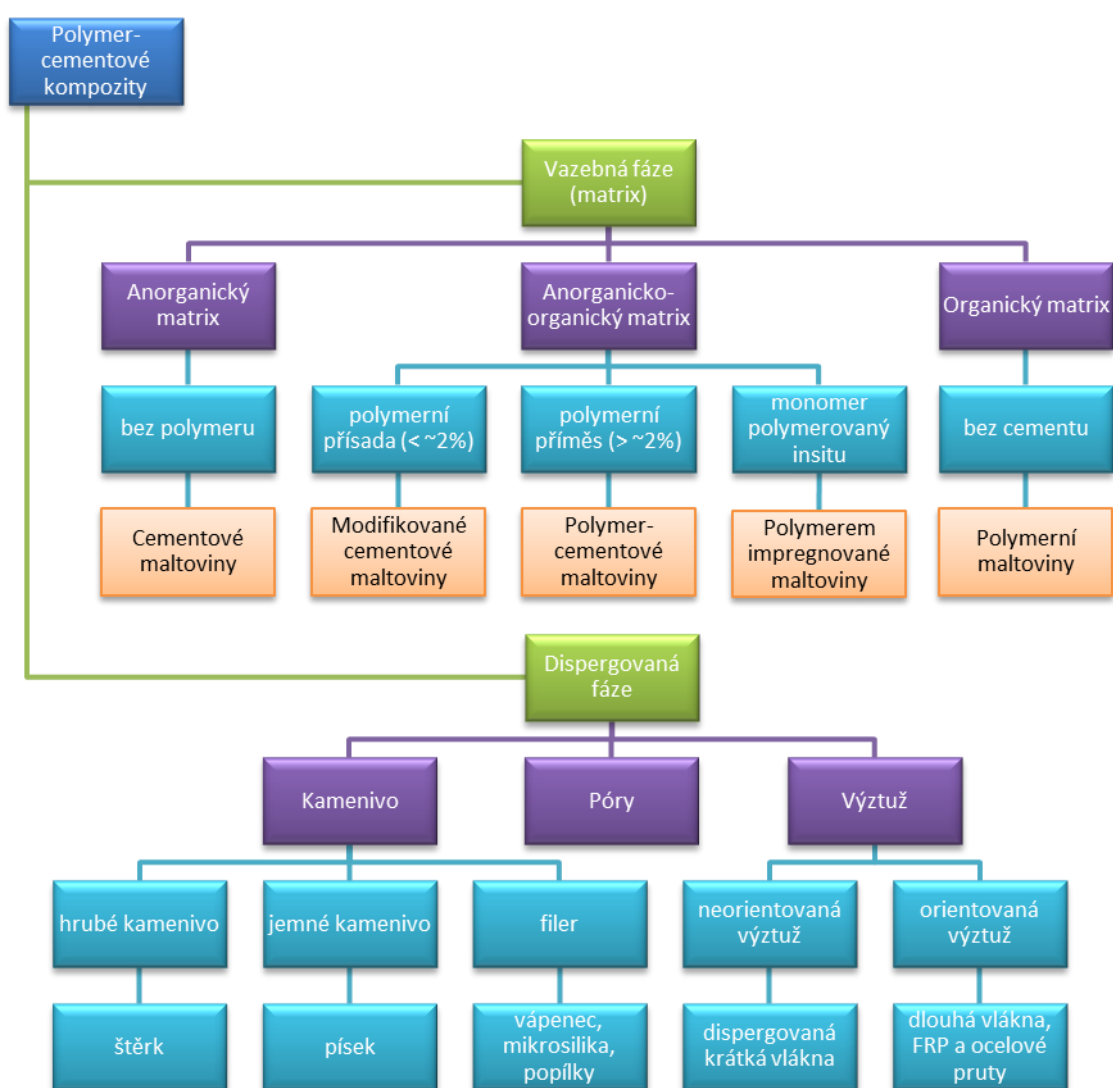
Od roku 2007 do současnosti je zaměstnán na Fakultě chemické VUT v Brně jako odborný asistent na Ústavu chemie materiálů. Od roku 2010 je zároveň vedoucím Laboratoře anorganických materiálů v rámci Centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, kde se věnuje aplikovanému výzkumu. Je garantem a vyučuje kurzy Struktura a vlastnosti anorganických materiálů I a II a Speciální technologie maltovin a podílí se na výuce kurzů Obecná a anorganická chemie I, Praktikum anorganické chemie I a II a Výrobní technologie polymerů, kompozitů a silikátů. V oblasti výzkumu se zabývá chemií a technologií stavebních materiálů se zaměřením na polymer-cementové maltoviny, geopolymery a využívání sekundárních surovin s energetického a metalurgického průmyslu ve stavebních materiálech. Je spoluautorem několika odborných monografií, skript a řady článků v mezinárodních vědeckých časopisech. Podílel se také na vytvoření několika patentovaných řešení a ověřených technologií v průmyslu.

1 ÚVOD

Polymer-cementové kompozity představují progresivně se rozvíjející skupinu materiálů, které se v oboru materiálových věd nacházejí na pomezí mezi stavebními anorganickými pojivy a makromolekulárními látkami. K jejich studiu je tedy nutné přistupovat interdisciplinárně a kombinovat poznatky a přístupy z několika vědních oborů, a to zejména anorganické chemie, makromolekulární chemie, fyziky a mechaniky pevných látek a polymerů.

V současné době se průmyslová výroba speciálních maltovin neobejde bez polymerních modifikujících přísad, které dodávají jednotlivým typům maltovin požadované specifické vlastnosti, např. pružnost, nenasákavost, nesmáčivost, upravují reologické chování začerstva, zvyšují pevnost v tlaku, ale především v tahu ohybem, zlepšují přilnavost maltovin k různým povrchům atd.

Polymer-cementové kompozity je třeba klasifikovat podle typu vazebné fáze a typu dispergované fáze, jak je přehledně znázorněno schématem na Obr. 1.



Obr. 1: Rozdělení polymer-cementových kompozitů (převzato z [1] a upraveno)

Polymer-cementové kompozity zahrnující modifikované cementové maltoviny, polymer-cementové maltoviny, polymerem impregnované maltoviny a polymerní maltoviny jsou ve světě vyvíjeny po více než 50 let. Polymerem impregnované maltoviny, slibně se rozvíjející v 60. a 70.

letech minulého století ve Spojených státech, Japonsku a Evropě, se až na několik aplikací vytratili z kategorie konstrukčních materiálů kvůli jejich špatnému poměru cena/přidaná hodnota. Polymer-cementové a modifikované maltoviny se poprvé objevili počátkem 50. let minulého století a během 70. let se staly dominantním konstrukčním materiálem v rozvinutých zemích. Polymerní maltoviny vyvinuté na přelomu 50. a 60. let jsou v současnosti již běžným konstrukčním materiálem [49].

Polymer-cementové maltoviny jsou materiály, v nichž část cementového hydratovaného pojiva konvenční malty nebo betonu je nahrazena a zpevněna polymerními modifikátory a příměsemi ve formě polymerních latexů a disperzí, redispergovatelných polymerních prášků, ve vodě rozpustných polymerů, kapalných pryskyřic a monomerů. Polymer-cementové maltoviny mají monolitickou ko-matici, kterou tvoří homogenní směs organické polymerní a cementové gelové matrice. Vlastnosti polymery modifikovaných malt a betonů jsou charakterizovány právě touto ko-maticí. V systémech modifikovaných latexy, redispergovatelnými polymerními prášky a ve vodě rozpustnými polymery vede odvodnění systému spojené s hydratací cementu k tvorbě polymerního filmu nebo membrány. V systémech modifikovaných kapalnými pryskyřicemi nebo monomery, je voda uvolňovaná při in-situ polymeraci spotřebována na hydrataci cementu. [2]

1.1 CÍLE PRÁCE

Předkládaná habilitační práce s názvem „Polymer-cementové maltoviny“ si klade za cíl podrobné studium kompozitních materiálů na bázi anorganických cementů a organických makromolekulárních látek, kde matrix je tvořen polymerem a hydratačními produkty cementu. Největší pozornost je věnována problematice tzv. macrodefect-free (MDF) kompozitů, kde nejdůležitější roli hraje hlinitanový cement a polyvinylalkohol. Studium MDF kompozitů je zaměřeno na tyto oblasti:

- vliv vlhkosti na změny struktury a mechanických vlastností MDF kompozitů a jeho optimalizace
- řízení mechanismu a kinetiky hydratace hlinitanového cementu pomocí teploty a pH
- popis procesu mechanické aktivace chemických reakcí na fázovém rozhraní polymer/cement
- žárovzdorné vlastnosti MDF kompozitů

V úvodu práce je uveden stručný, ucelený přehled polymer-cementových kompozitů se zaměřením na polymer-cementové maltoviny s vodorozpustnými, popř. ve vodě dispergovatelnými polymery. Do větších podrobností je potom rozebráno složení, struktura a vlastnosti MDF kompozitů a samozřejmě také proces jejich přípravy, který má na výslednou strukturu a vlastnosti zásadní vliv.

Výsledky experimentálních prací tvoří komplexní výběr význačných výsledků ve výzkumu a vývoji MDF kompozitů na Fakultě chemické VUT v Brně vypracovaných autorem habilitační práce a kolektivem jeho spolupracovníků. Jedná se o z části původní, nepublikované výsledky výzkumu a vývoje a větší část výsledků byla publikována v bakalářských, diplomových a disertačních pracích pod vedením, příp. konzultací autora, a dále v odborných časopisech a sbornících z odborných konferencí.

K popisu studovaných materiálů a procesů při jejich tvorbě byl využit ucelený soubor analytických technik používaných v materiálových vědách. Struktura materiálů byla sledovaná několika mikroskopickými technikami, a to elektronovou skenovací mikroskopií (SEM) v kombinaci s energo-disperzní analýzou rtg. záření (EDX) a difraktometrií zpětně odražených elektronů (EBSD), dále Ramanovou mikroskopií a světelnou mikroskopií. Chemické a fázové složení bylo studováno práškovou rentgenovou difraktometrií (XRD), rentgenovou fotoelektronovou spektrometrií (XPS), infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací (FT-IR) a konečně metodami termické analýzy jako je termogravimetrická a diferenční termická

analýza v kombinaci s efluenční analýzou plynů (TG-DTA-EGA). Chování materiálů za vysokých teplot bylo sledováno termomechanickou analýzou (TMA) a žárovou mikroskopií. Kinetika hydratace slínekových minerálů hlinitanového cementu byla studována pomocí semiadiabatické a isothermické kalorimetrie.

1.2 MACRODEFECT-FREE KOMPOZITY

Macrodefect-free kompozity lze v rámci zavedené klasifikace polymer-cementových kompozitů (viz Obr. 1) zařadit mezi polymer-cementové maltoviny a podle typu použitého polymeru se řadí mezi maltoviny s vodorozpustným polymerem. Převážná většina publikovaných vědeckých prací se věnuje systému hlinitanový cement – polyvinylalkohol [9-21], ale nemalé výzkumné úsilí bylo věnováno MDF kompozitům na bázi portlandského a sulfoalumináto-ferito-belitického cementu v kombinaci s polyfosfáty a hydroxypropylmethylcelulózou [22-30]. Určitá část vědeckých prací se zabývá kombinací hlinitanového cementu s fenolickými pryskyřicemi, které sice z tohoto konceptu vybočují, nicméně jsou také zařazovány mezi MDF kompozity [31-37]. Některé práce se také zabývají dalším zlepšováním mechanických parametrů MDF kompozitů vyztužováním vláknou [13][14][38-41].

Termín macrodefect-free (MDF) cement byl zaveden spolu s první prací publikovanou Birchellem a kol. v roce 1981 [3], kteří vyvinuli první perspektivní materiály založené na kombinaci hlinitanového cementu s polyvinylalkohol-acetátovým kopolymerem, které následně také patentovali. Materiál maximálních ohybových pevností se skládal z 84 % hm. kalcium-aluminátového cementu (Lafarge Secar 71), 5 % hm. polyvinylalkoholu hydrolyzního stupně 79 % (Nippon Gohsenol KH-17s), 9,3 % hm. vody a 0,6 % hm. glycerolu.

Termín „MDF cement“ je ve skutečnosti zavádějící, neboť se nejedná o cement, ale o cementový, polymerem modifikovaný a speciálně zpracovávaný materiál. Označení „MDF“ znamená „MacroDefect-Free“ a vzniklo v době, kdy se přisuzovala absenci makrodefektů výhradní odpovědnost za vysoké pevnosti tohoto materiálu. Mnohem vhodnějším termínem je „MDF kompozit“, který vystihuje skutečné vnitřní uspořádání materiálu. [5][8]

Kendall a kol. [4] spojovali vysoké pevnosti MDF cementů s eliminací kritických trhlin v materiálu. Poukazovali, že pevnost v tahu porézního materiálu je funkcí jak celkové porozity, tak i kritické velikosti trhliny. V klasické Griffithově rovnici

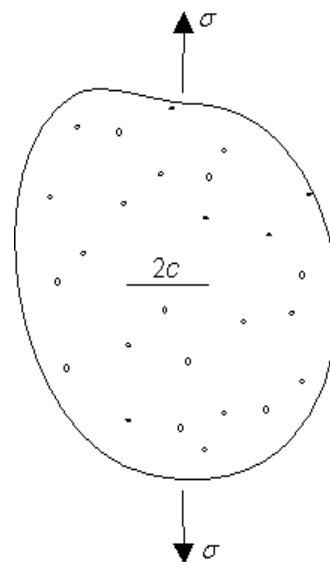
$$\sigma = \sqrt{ER/\pi c}$$

je kritická trhlina ostrým defektem, zatímco většina pórů má mnohem zaoblenější tvar (viz Obr. 2). Pokud tyto póry ovlivňují modul pružnosti E , lomovou energii R a poloměr kritické trhliny c , pak můžeme zapsat Griffithovu rovnici jako:

$$\sigma = \sqrt{\frac{E_0 R_0 (1-p)^3 e^{-kp}}{\pi c}}$$

kde E_0 a R_0 jsou hodnoty při nulové porozitě a p je porozita.

Tento 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 hypotéza 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. [6]



Obr. 4: Model porézní struktury cementových materiálů s kulovými póry a kritickou trhlinou při tahu. namáhání [4]

Polymer v systému ovlivňuje hydratační proces a naopak je hydratací sám ovlivňován. [7] Z výsledků kalorimetrických měření plyne, že například hydratace aluminátového cementu Secar 71 je výrazně retardována v přítomnosti PVA. Při vyšších koncentracích PVA je hydratace značně pozměněna 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. Pokud hlinitanový cement nahradíme kalcinovanou aluminou, výsledný vysoce plněný polymer nelze zpracovávat twin-roll mixerem ani kalandrovat. Když použijeme portlandský cement, můžeme pozorovat výrazně zvýšený vývoj tepla během vysokosmykového zpracování spojený s rychlým tuhnutím. A pokud podobně nahradíme portlandský cement jemně mletým křemenem, k vytvoření MDF cementové pasty nedojde. [6]

Tab. 1: Složení vybraných typů MDF kompozitů (převzato z [72] a upraveno)

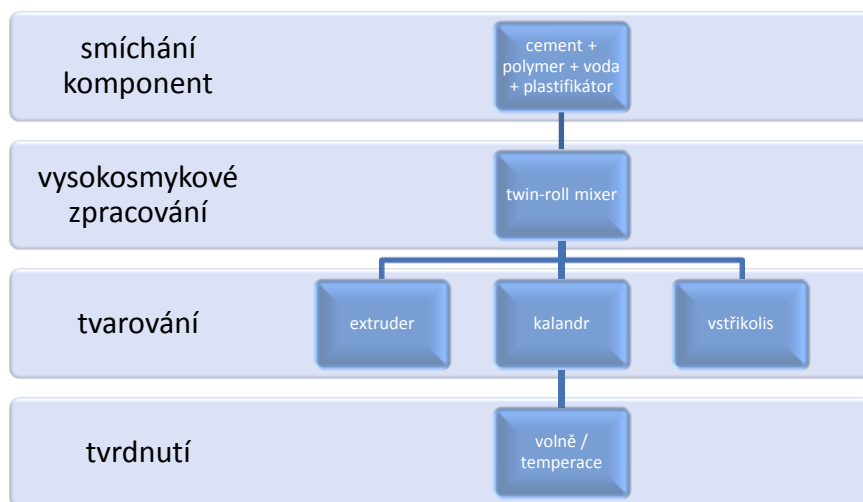
Polymer	Cement	Vodní součinitel w/c	Autor [Reference]	Rok
PVA, glycerol	AC	0.2	Birchall et al. [3]	1981
BA/AN, škrob, rozpustný Poly-P	PC, SAFB, Al ₂ O ₃ směsi	0.2	Mojumdar [29]	2006
PVAA s 10% glycerolu	HC (Secar 71)	0.1067	Lewis et al. [63]	1994
PBA, SACP a poly-P	PC, SAFB Al ₂ O ₃ blends	0.08 – 0.2	Mojumdar [30]	2004
AAM – monomer modifikátory	HC, SAC, BFS	0.195	Zhihong et al. [64]	2003
HPMC, poly-P (aq), poly-P(s)	SAFB, PC 85:15	0.2	Drabik et al. [65]	2001
PVA, novolak, epoxidy	HC	0.115 + temperace	Chandrashekhar [66]	1989
PVA, HPMC	PC, HC	–	Titchell [67]	1991
Prekurzor fenolické pryskyřice a modifikátor	HC	0.01	Pushpalal et al. [35]	1997

1.2.1 Příprava MDF kompozitů

Příprava MDF kompozitů se skládá ze čtyř kroků, jejichž schéma je uvedeno na Obr. 3.

Smíchání komponent

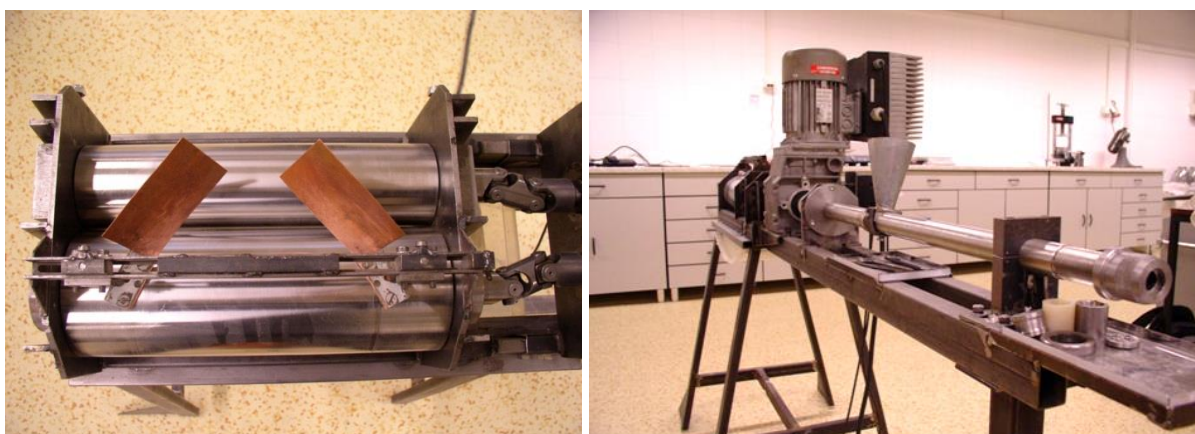
Složky MDF kompozitu jsou smíchány v konvenčním nízkosmykovém mísiči. Dochází k hrubému zamíchání komponent a jejich nerovnoměrné distribuci do objemu materiálu. Plastifikátor je přidáván do záměsové vody a polymer v podobě dostatečně jemného prášku. Při použití příliš hrubého polymerního prášku nedochází při následném vysokosmykovém zpracování k vytvoření kompaktní homogenní pasty.



Obr. 3: Výrobní schéma MDF kompozitu

Vysokosmykové míchání

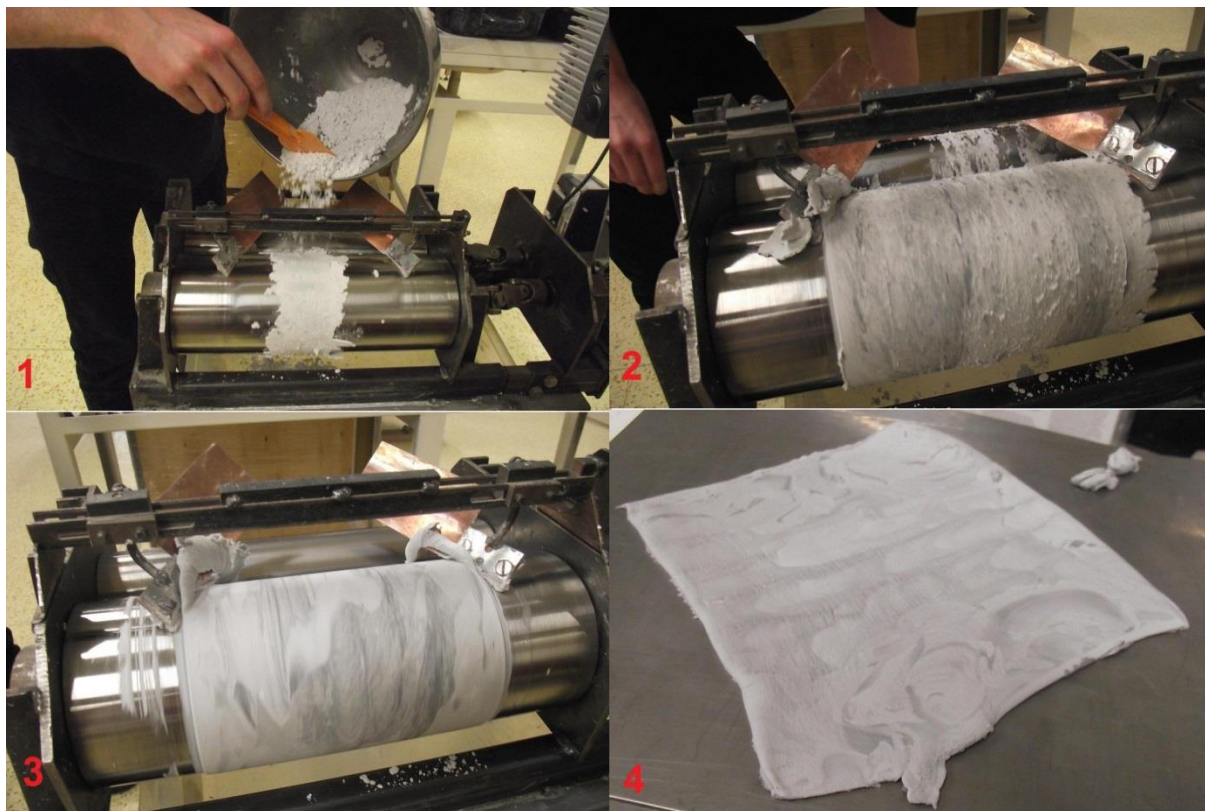
Tento krok je obvykle realizován pomocí twin-roll (dvouválcového) mixeru (viz Obr. 4), zařízení často užívaného v plastikářském a gumárenském průmyslu. Toto zařízení obvykle sestává ze dvou sousedních válců, které se otáčejí proti sobě. Šířka mezery mezi válci je nastavitelná a pohybuje se nejčastěji mezi 0,5 a 3 mm. Vlivem rozdílné obvodové rychlosti válců se generují v materiálu mezi válci vysoké smykové síly. Takto je možné dosahovat smykových rychlostí až 1000/s. V počátcích vývoje MDF kompozitů se usuzovalo, že vysokosmykové zpracování pouze pomáhá eliminovat makro-defekty z pasty a polymer funguje pouze jako modifikátor reologie pasty, který pomáhá tohoto cíle dosáhnout. Tato domněnka byla založena na dobře známém faktu, že pevnost v ohybu porézního tělesa není pouze funkcí celkové porozity, ale také kritické velikosti trhliny, která je v cementech charakterizována velikostí největších přítomných pórů [4]. Další výzkum prokázal, že vysokosmykové zpracování kromě eliminace velkých pórů také mechanochemicky napomáhá vytvářet vazebné a nevazebné interakce mezi polymerem a anorganickým cementem [42]. Mimo to bylo také prokázáno, že konečné mechanické pevnosti MDF materiálů jsou dosahovány právě díky těmto mechanicky indukovaným chemickým změnám [8][68]. Postup vysokosmykového zpracování pomocí twin-roll mixeru je znázorněn na Obr. 5.



Obr. 4: Detail pracovního prostoru twin-roll mixeru (vlevo) a připojený jednošnekový extruder pro tvarování MDF kompozitů (vpravo), funkční vzorky FCH VUT v Brně [47][48]

Proces zpracování MDF kompozitní pasty pomocí twin-roll mixeru určuje velkou měrou jeho konečné fyzikálně mechanické vlastnosti [42-45]. V přiměřeném rozsahu se pevnost zvyšuje s rostoucí smykovou rychlostí a dobou zpracování. Smyková rychlost však nemůže být

zvyšována neomezeně bez negativního dopadu, kvůli produkci tepla viskózním tokem materiálu. Zvyšující se teplota může způsobit, že materiál ztuhne dříve, než je zpracování dokončeno. Dodatečný nárůst teploty také způsobují exotermické chemické reakce indukované smykovým namáháním materiálu. Vnitřní chlazení válců twin-roll mixeru může prodloužit čas potřebný pro zpracování a tím pozitivně ovlivnit kvalitu připravovaného MDF materiálu. [8]



Obr. 5: Postup vysokosmykového zpracování směsi na twin-roll mixeru: 1. vsypávání směsi surovin mezi rotující válce; 2. postupné spojení syké hmoty a vytvoření kompaktní vrstvy na větším válci; 3. zpracování pasty (materiál vytlačovaný do boku podél osy válce je vrácen zpět lopatkami); 4. zpracovaná vrstva pasty MDF kompozitu sejmutá z válce [70]

Tvarování

K dosažení zamýšleného konečného tvaru materiálu lze použít různých metod. Desky o síle několika milimetrů mohou být připravovány válcováním na kalandru s následným zalisováním mezi dvěma plochami, které je možné vyhřívat. Mezi další perspektivní techniky formování lze zařadit extruzi (viz Obr. 6), injekční vstřikování a lisování [8][46]. Doba zpracovatelnosti se pohybuje asi od 2 do 60 minut a je závislá na konkrétní složení MDF kompozitu a podmínkách vysokosmykového zpracování.

Po tlakovém zpracování extruzí, kalandrováním nebo vstřikolísaváním je možné MDF kompozit dále po dobu několika minut plasticky tvarovat podobně jako ne vulkanizovaný kaučuk. Tak například kulatý profil vytlačený pomocí extruderu je možné stočit do tvaru pružiny, zafixovat a nechat vytvrdit viz Obr.7.



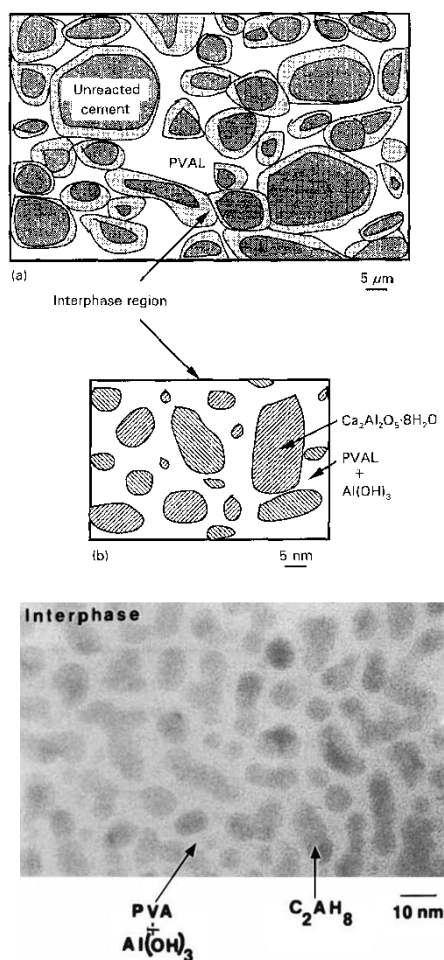
Obr. 6: Vytlačování kulatého profilu jednošnekovým extruderem [48]

Tvrdnutí

Po tvarování může pasta MDF kompozitu být vytvrzována v laboratorních podmínkách nebo za zvýšené teploty (podle typu kompozitu od 20 do 200 °C). Vytvrzování za zvýšené teploty obvykle značně zvyšuje konečné pevnosti [8]. V případě MDF kompozitů s polyvinylalkoholem je maximální teplota vytvrzování 100 °C. Při vyšších teplotách již dochází k postupné degradaci polymeru s negativním dopadem na mechanické vlastnosti kompozitu.

1.2.2 Struktura a vlastnosti MDF kompozitů

Cement obsažený v MDF kompozitu nemůže vzhledem k velice nízkému vodnímu součiniteli (nejčastěji $w/c = 0,1 - 0,2$) zcela zhydratovat. Hydrataci projde vlastně jen velmi malá část cementu (5 – 20 %), takže výsledná struktura MDF kompozitu se skládá především nezreagovaných cementových



Obr. 8: Schéma struktury MDF kompozitu a detail struktury mezifázové oblasti schematicky nahoře [69] a TEM snímek mezifázové oblasti dole [63]

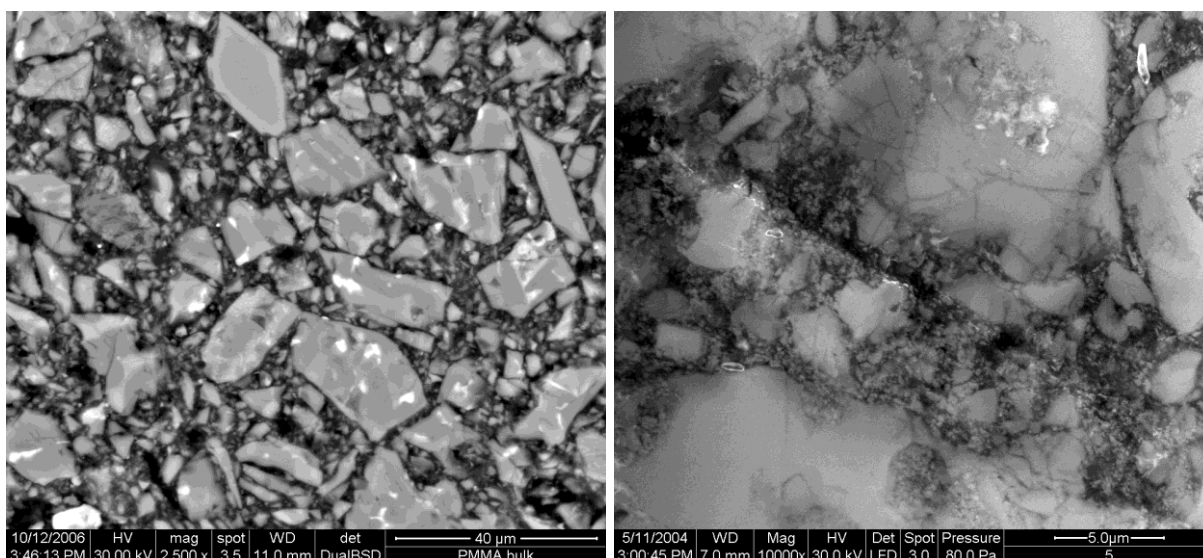


Obr. 7: Pružina a testovací tělíska z MDF kompozitu

zrn. Prostory mezi zrny cementu jsou vyplněny polymerem, resp. polymerním gelem ve fázi zpracování a tvrdnutí MDF kompozitu. Produkty hydrolyzy minerálu $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, hlavní fáze hlinitanového cementu, Ca^{2+} a $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ionty omezeně difundují do polymerního gelu, kde po lokálním nasycení roztoku dochází k precipitaci vápenato-hlinitých hydrátů (např. C_2AH_8 , CAH_{10} , C_3AH_6) a hydroxidu hlinitého (nejčastěji ve formě koloidního gibbsitu) [63][69]. Vytváří se tak dual-scale kompozit, kde nano-kompozit složený z polymeru a dispergovaných nanočástic hydratačních produktů slouží jako matrice v mikro-kompozitním materiálu plněném částicemi nezreagovaného cementu (viz Obr. 8). Právě tato nano-kompozitní matrice je zodpovědná za výjimečné mechanické vlastnosti MDF kompozitů.

V případě portlandského cementu je proces tvorby nano-kompozitní matrice omezen na C_3A a sádrovec, které spolu mechanismem přes roztok vytvářejí sloučeninu ettringit ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$). Tato reakce je ovšem velmi rychlá a krystaly ettringitu, tak rostou z velké části přímo na povrchu zrn C_3A . Křemičitanové slínkové minerály portlandského cementu (C_3S a $\beta\text{-C}_2\text{S}$) nehydratují mechanismem přes roztok, ale jejich hydráty se vytváří topochemicky na povrchu zrn, resp. na úkor zrn těchto minerálů. Zbývající hlavní slínkový minerál portlandského cementu brownmillerit (C_4AF) je příliš málo hydraulicky aktivní na to, aby se mohl při tvorbě nano-kompozitní matrice uplatnit.

Tvorba nano-kompozitní matrice je tedy přijatelně popsána pouze MDF kompozitů na bázi hlinitanového cementu a polyvinylalkoholu [63][69].



Obr. 9: Struktura MDF kompozitu na bázi HC a PVA vlevo a detail nano-kompozitní matrice vpravo (pozorování nábrusu v SEM ve zpětně odražených elektronech) [68]

Typické složení výchozí směsi pro přípravu MDF kompozitu a složení vyzrálého MDF kompozitu uvádí Tab. 2.

Tab. 2: Procentuální složení vyzrálého MDF cementu a výchozí směsi [8].

		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
Vyzrálý MDF kompozit	Vazebná fáze	Nezreagovaný cement (CA + CA ₂)	78,7	66,6
		C ₂ AH ₈	10,1	13,2
		Al(OH) ₃	4,4	4,6
		Plastický PVAI	6,8	15,6
	Nestálé	Plastický PVAI	6,8	15,6
		H ₂ O	5,5	14,0

Tab. 3: Typické fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitů a běžného portlandského cementu (malty)

	MDF kompozit	MDF kompozit (vyztužený 10% obj. nylon)	Portlandský cement (malta)
Pevnost v tahu za ohybu [MPa]	150 – 200	100 – 150	5 – 10
Pevnost v tlaku [MPa]	300	300	10 – 80
Youngův modul pružnosti [GPa]	50	50	20
Lomová houževnatost [J.m ⁻²]	300	100 000	20
Poissonův poměr	0,2	0,2	0,2
Hustota [kg.m ⁻³]	2 400	2 300	2 400

MDF materiály vykazují relativně malou, ale zřetelnou porozitu. Obecně je porozita nalezená u MDF materiálů založených na MDF materiálu 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 druhého. Hodnoty získané dusíkovou adsorpční metodou jsou většinou velmi nízké. Maximální velikost trhlin u MDF materiálů je redukována běžně na 10 – 100 μm [8].

– 100 μm [8].

Tab. 3 uvádí typické fyzikálně-mechanické vlastnosti MDF kompozitu a vyztuženého MDF kompozitu ve srovnání s maltou na bázi běžného portlandského cementu.

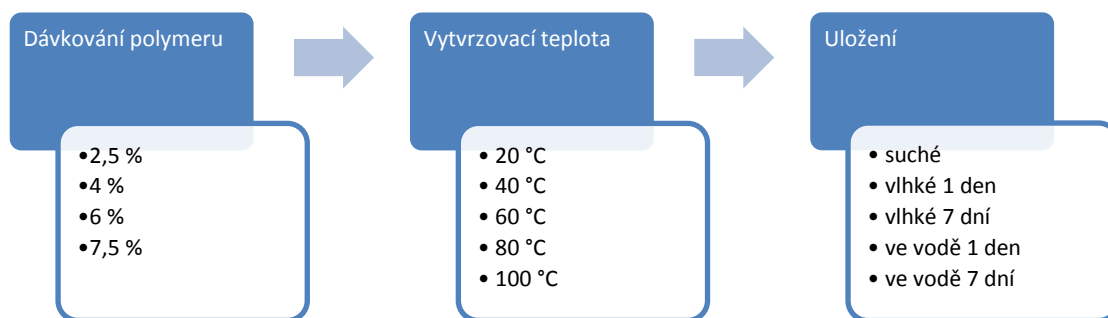
2 ZVYŠOVÁNÍ ODOLNOSTI MDF KOMPOZITŮ VŮČI VLHKOSTI

2.1 VLIV OBSAHU POLYMERU NA ODOLNOST MDF KOMPOZITŮ VŮČI VLHKOSTI

Tato část práce se zaměřuje na studium odolnosti MDF kompozitů proti vlhkosti ve vztahu k jejich struktuře, fázovému složení a fyzikálně-mechanickým vlastnostem. Proto byly 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

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 elektronová mikroskopie s energodisperzní analýzou rentgenového záření. Ke zjištění vnitřní struktury byl použit také optický mikroskop. [74]

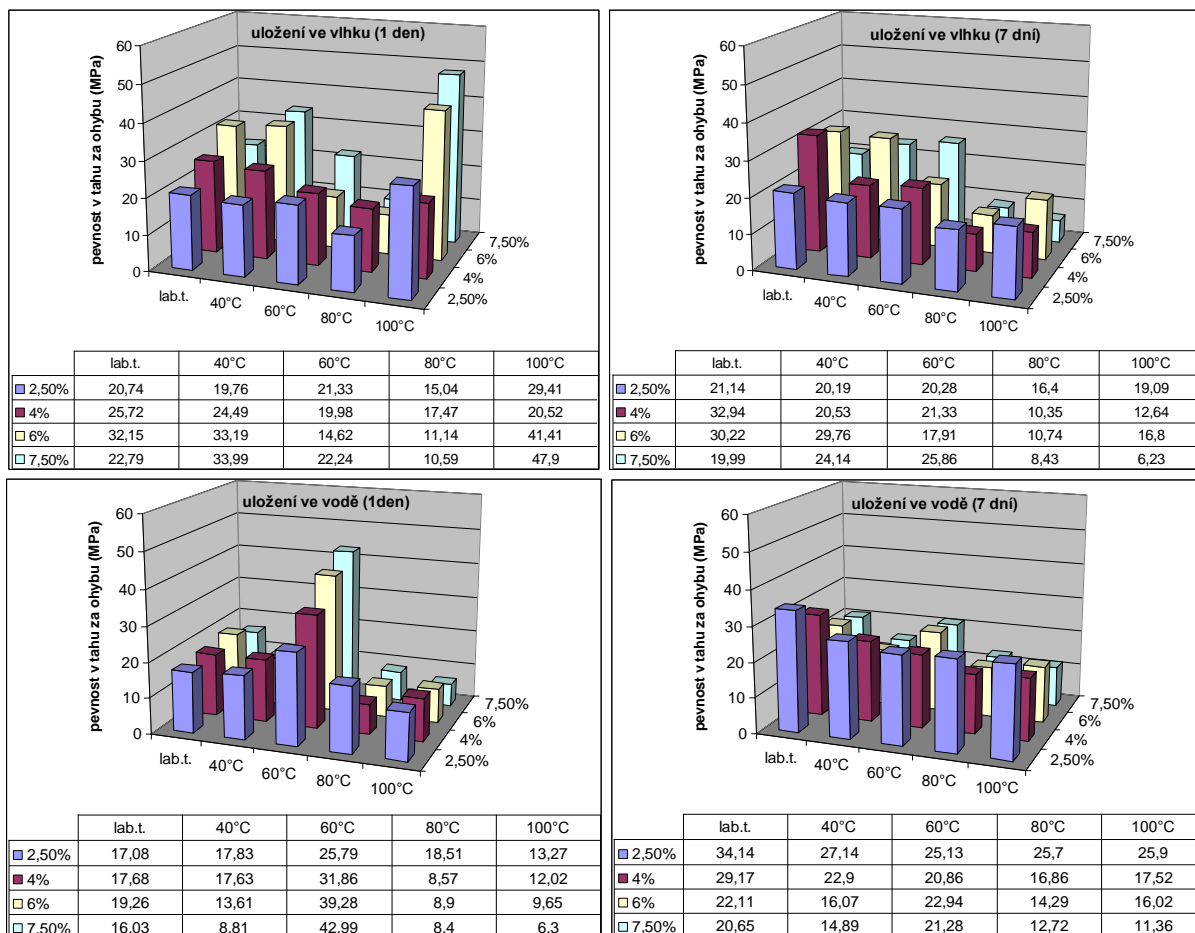


Obr. 10: Experimentální schéma – 4 dávkování polymeru x 5 vytvrzovacích teplot x 5 druhů uložení = 100 vzorků x 3 testovací trámečky = 300 testovacích trámečků

Všechny série vyrobených vzorků byly vytvrzeny po dobu jednoho dne při zvolené teplotě 20, 40, 60, 80 nebo 100 °C. Poté byly uloženy v polyetylenových 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 vodou. Přehledné experimentální schéma je uvedeno v Obr. 10. [74]

Z grafů uvedených na Obr. 11 můžeme vidět právě vliv dávkování PVAI a také vliv vytvrzovací teploty. Z těchto grafů lze vypočítovat některé opakující se trendy či závislosti.



Obr. 11: Grafy závislosti pevnosti v tahu za ohybu na dávkování PVAI a teplotě vytvrzování [74].

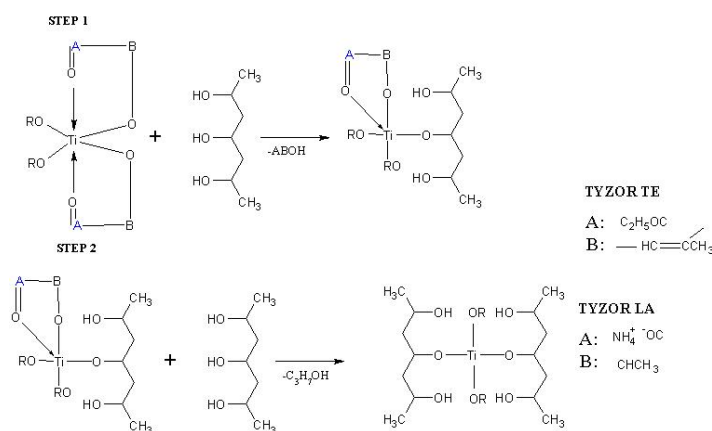
Shrnutí

Ze získaných výsledků vyplývá, že nejlepší parametry vykazoval vzorek MDF kompozitu s 6%ním obsahem PVAI. Při vytvrzovací teplotě 60 °C dosáhl vysoké pevnosti v tahu za ohybu 55.66 MPa a při ostatních teplotách dosahoval téměř vždy těch nejlepších výsledků. Navíc 6%ní obsah PVAI dává větší možnost dále s tímto vzorkem pracovat a lépe jej upravovat proti působení vody a vlhkosti. Obecně lze říci, že vliv vody na MDF kompozity byl výrazný. U všech vzorků bylo možné pozorovat pokles pevností s rostoucím časem expozice. Ve vlhké atmosféře nebyl tento pokles tak intenzivní 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 nezreagovaná 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 odolnost vlhkému prostředí. Vzorky s menším obsahem PVAI nedosahují tak vysokých pevností, ale na druhou stranu tyto vzorky nevykazují takový pokles při expozici vodě nebo atmosférické vlhkosti. Z toho lze usoudit, že právě polymerní část je nejvíce zodpovědná za pokles v pevnosti.

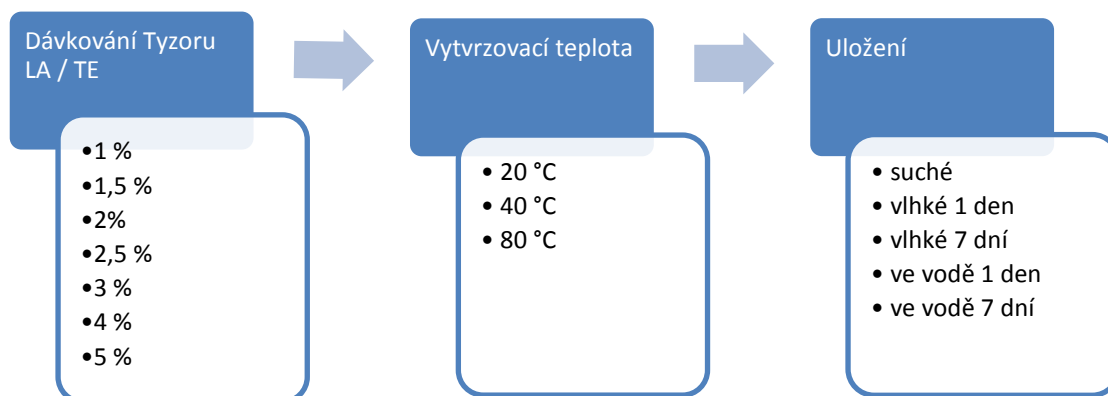
Pro vyhodnocení mechanismu působení vody na mikrostrukturu MDF kompozitů byla využita energodisperzní analýza rentgenového záření (EDS). Při této analýze byly srovnávány mikrostruktury dvou vzorků: uložení v suchu a uložení ve vodě po dobu sedmi dnů. V suchém vzorku byly identifikovány tyto fáze: nerozpuštěné aglomeráty PVAI, hydratační produkty odvedené do PVAI matrice a nezhydratovaná zrna cementového slínku (CA, CA₂, C₁₂A₇, CT). U vzorku uloženého 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 (AH₃), 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 –O–Al–O–, které vážou řetězce polyvinylalkoholu k povrchu hydrátů a pravděpodobně také síťují samotný polymer. [74]

2.2 IN-SITU SÍŤOVÁNÍ POLYMERU ORGANO-TITANÁTOVÝMI ČINIDLY

Jak ukázaly výsledky v kap. 2.1, polymer sehrává klíčovou úlohu v odolnosti MDF kompozitů proti působení vody, což potvrzuje publikované výsledky uvedené v literatuře [18][19][63]. Desai a kol. [77] publikoval schopnost organotitanátových síťovacích činidel (Tyzor TE; DuPont de Nemours) zvýšit odolnost MDF kompozitů proti vlhkosti. Tato síťovací činidla patří do skupiny tetraalkyl titanátů a titanátových chelátů ve formě vodných a nevodných (alkoholových) roztoků. Tyto organotitanáty jsou vhodné i pro prostředí s relativně vysokým pH, které právě MDF kompozity během přípravy a tvrdnutí vytvářejí, a zároveň jsou ideální pro síťování polyvinylalkoholacetátu v dalších aplikacích.



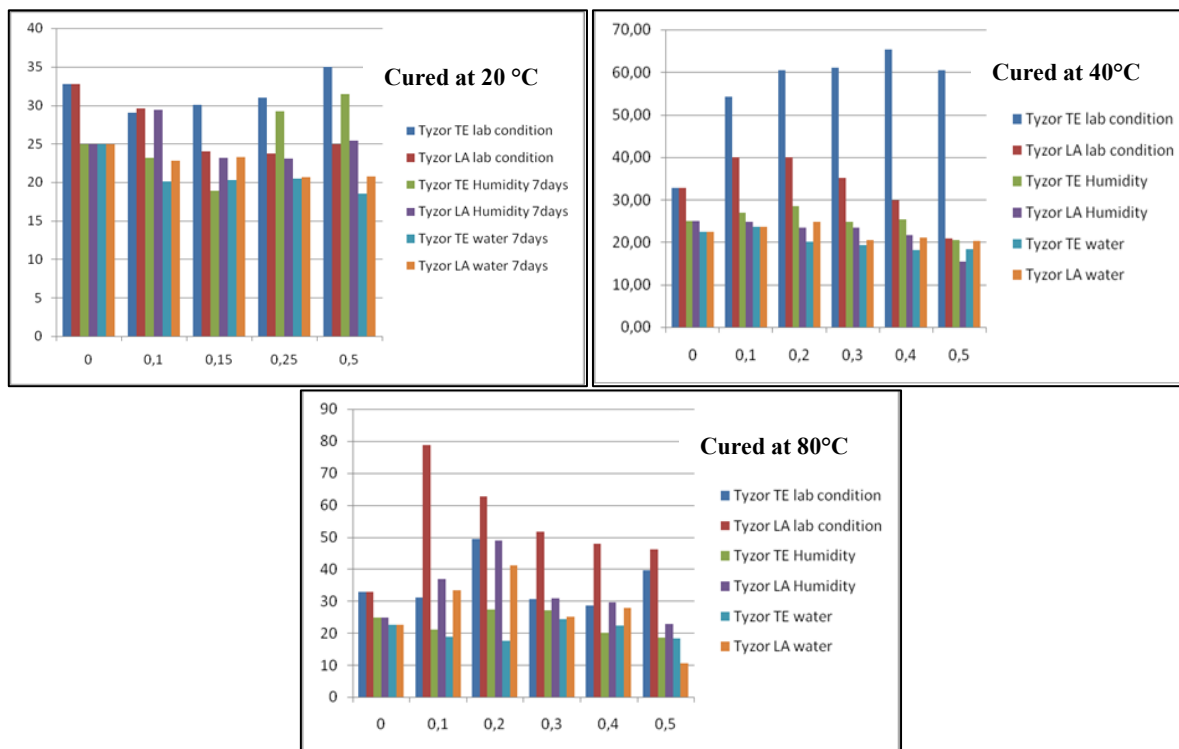
Obr.12: Schéma síťovacích reakcí polyvinylalkoholu pomocí Tyzoru TE a LA [72]



Obr. 13: Experimentální schéma přípravy a expozice vzorků MDF kompozitů

Vzorky MDF kompozitů byly exponované vlhkosti podle experimentálního schématu uvedeného na Obr. 13, byly testovány v tahu trojbodým ohybem na trhačím zařízení Zwick 010.

Jak ukazují výsledky, při vytvrzování za laboratorní teploty způsobuje Tyzor TE s rostoucím dávkováním nejprve mírné snížení pevností při uložení v suchu, ale při dávkování 0,5 % se již pevnosti zvyšují. Tyzor LA stejně jako okrajově testovaný Tyzor AA způsobují výrazný pokles pevnosti MDF kompozitů, a to i při vyšším dávkování.



Obr. 14: Vliv dávkování [% hm.] Tyzorů na pevnost v ohybu [MPa] MDF kompozitů po expozici vlhkosti po vytvrzení při teplotách 20, 40 a 80 °C [72]

Při expozici MDF kompozitů vytvrzených při 20 °C vlhkosti se projevil pozitivní efekt přidavku síťovacích činidel až po 7denním uložení ve vlhké atmosféře při vyšším dávkování Tyzoru TE (2,5 a 5%) a naopak nižším dávkování Tyzoru LA (1 %). Při uložení ve vodě se neosvědčil ani jeden z Tyzorů. Jednodenní expozice jak vlhké atmosféře, tak vodě způsobila obdobný pokles pevnosti u všech testovaných MDF kompozitů vytvrzených za laboratorní teploty (viz Obr. 14)

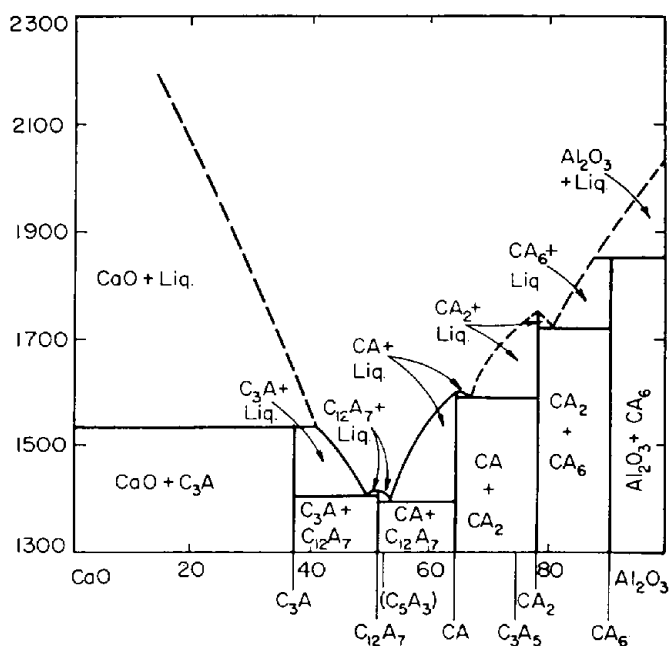
Jak ukázaly výsledky uvedené na Obr.14 velice pozitivní vliv na efekt přidavku Tyzorů do MDF kompozitů má zvýšená teplota vytvrzování. Vytvrzování vzorků při 40 °C vedlo v případě Tyzoru TE až ke 100%nímu nárůstu pevnosti v tahu za ohybu při uložení v suchu, která dosáhla maxima 65 MPa při dávkování 4 %hm. Podobný vliv měla teplota 40 °C i na vzorky s Tyzorem LA. Zde ale došlo ke zvýšení pevnosti při nižším dávkování (1 a 2 %hm.) a vyšší obsah Tyzoru se již začal projevovat negativně. Teplota vytvrzování 40 °C však nebyla vhodná z pohledu odolnosti MDF kompozitů vůči vlhkosti.

To už ovšem neplatí pro vytvrzovací teplotu 80 °C (viz Obr. 14Obr.). Jak ukazují výsledky, tato vytvrzovací teplota výrazně zvyšuje pevnosti MDF kompozitů síťovaných Tyzorem LA, a to zejména při nízkém dávkování. MDF kompozit s obsahem 1 % hm. Tyzoru LA vykazoval při uložení v suchu pevnost v tahu ohybem 79 MPa. Podstatnější je však skutečnost, že tento pozitivní vliv na pevnosti se projevil i u vzorků exponovaných vlhkosti. Nejlepších výsledků dosahoval MDF kompozit s 0,2 % hm. Tyzoru LA, který měl po uložení ve vlhku po 7 dnech pevnost v tahu

za ohybu 49 MPa a po 7denním uložení ve vodě 41 MPa. To jsou dokonce výrazně vyšší hodnoty než u MDF kompozitu bez Tyzoru uloženém v suchu, jehož pevnost byla 33 MPa.

3 Vliv pH na hydrataci hlinitanového cementu

Hydratace hlinitanů vápenatých je jedním ze stěžejních dílčích procesů při přípravě a tvrdnutí MDF kompozitů. Podílí se na tvorbě organicko-anorganické nano-kompozitní mezifáze, která je nositelem výjimečných mechanických vlastností MDF kompozitů. Jak bylo zmíněno v úvodu, je známo, že mechanismus a kinetika reakcí jednotlivých slínkových minerálů hlinitanového cementu



Obr. 15: Fázový diagram soustavy CaO-Al₂O₃

s vodou lze ovlivnit především teplotou, vodním součinitelem. Hodnota pH prostředí, v němž hydratace probíhá je poměrně snadno volitelná, avšak v literatuře nejsou uveřejněny závislosti mechanismu a kinetiky hydratace hlinitanového cementu, resp. vápenatých hlinitanů na pH. Vzhledem k tomu, že změny v mechanismu a kinetice hydratace slínkových minerálů hlinitanového cementu vyvolané změnou pH by mohly mít zásadní vliv na vlastnosti MDF kompozitů, rozhodli jsme se tento vliv prozkoumat. Pro tento účel byly vybrány 4 binární sloučeniny ze soustavy CaO-Al₂O₃ (viz Obr. 15), a to C₃A, C₁₂A₇, CA a CA₂. CA je hlavní složkou hlinitanového cementu a je zodpovědný za charakteristické vlastnosti hlinitanového cementu, zejména jeho pevnost a rychlost hydratace. CA₂ a C₁₂A₇ jsou pomocné složky obsažené v hlinitanovém cementu.

Jejich přítomnost mění vlastnosti tohoto cementu, zejména rychlost hydratace a počáteční a pozdější pevnosti. C₃A je důležitou složkou portlandského cementu. I když není hlavní složkou, má nezastupitelnou roli při hydratačních pochodech v cementu. Zejména se uplatňuje při reakcích se sádrovcem.

I když je hydratace cementu již dlouho zkoumána a bylo vytvořeno několik mechanismů (např. Le Chatelierův a Michaelisův) a byly i identifikovány některé hydratační produkty, stále ještě není proces hydratace jednotlivých fází dostatečně objasněn. Na rozdíl od křemičitanů vápenatých zejména hydratace jednotlivých vápenatých hlinitanů není zcela prozkoumána a nejsou zcela identifikovány všechny hydratační produkty.

V této práci proto byla zkoumána hydratace čtyř čistých vápenato-hlinitých fází – CA, CA₂, C₁₂A₇, C₃A při čtyřech různých pH – 6, 9, 11, 12,65. Vápenato-hlinité fáze byly připraveny slinováním CaCO₃ a Al₂O₃ v laboratorní peci. Hydratace probíhala po dobu 48 hodin. Kinetika hydratace byla zkoumána pomocí kalorimetrie. Vzniklé hydratační produkty byly identifikovány pomocí metod XRD a DTA/TGA. [78][79][87][88]

3.1 KINETIKA – KALORIMETRIE

C₃A

Hydratace C₃A je nejintenzivnější mezi 20. a 50. minutou o smíchání s vodou v závislosti na pH. Hydratační proces je velmi rychlý a spojený s velkým vývojem tepla a probíhá intenzivně

během prvních 5 hodin hydratace. Při pH 6, 9 a 11 lze pozorovat velmi slabý exotermický proces po 32 – 36 hodinách od smíchání. Ve srovnání s ostatními alumináty je hydratace C_3A nejrychlejší. Hydratace při pH 6 je spojená s nejvyšším vývojem tepla ze všech sledovaných oxidů.

CA

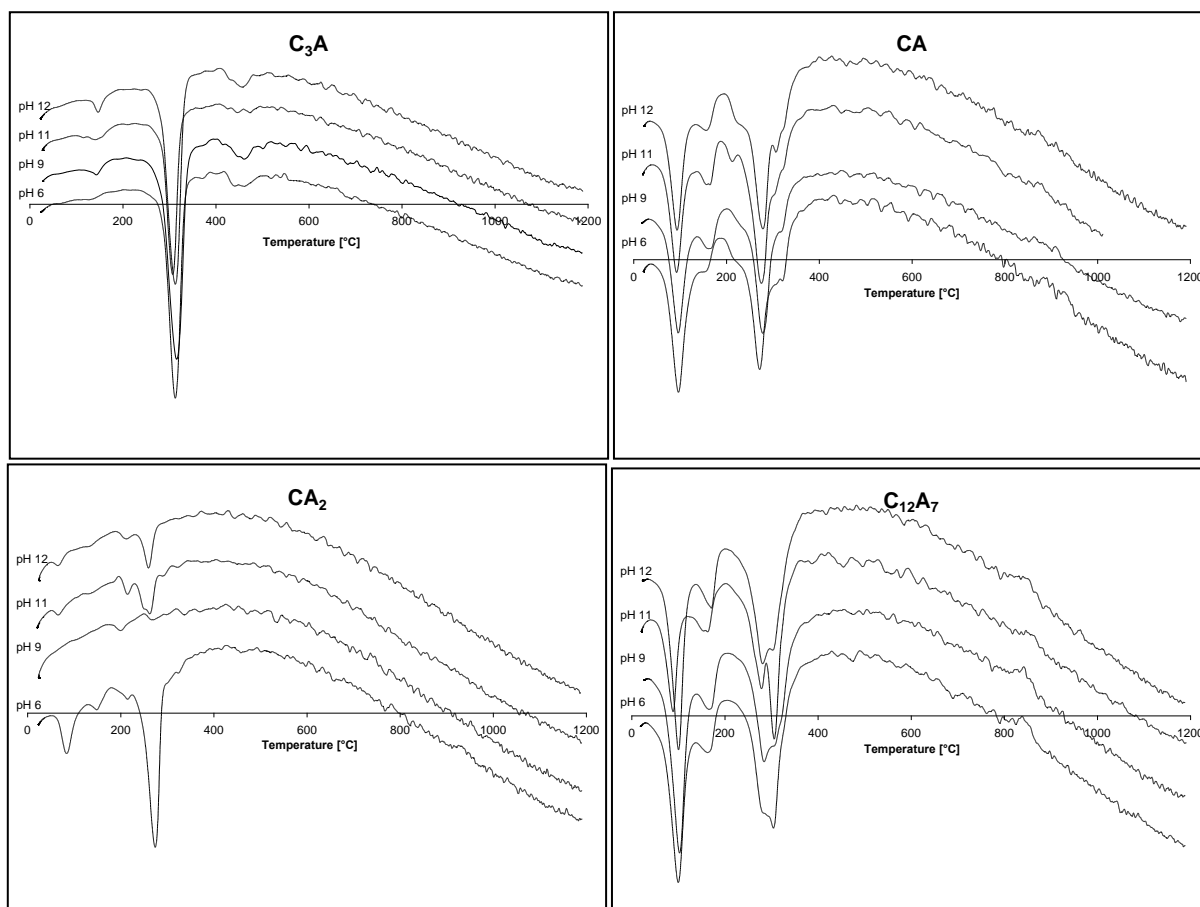
Hydratace CA ve všech prostředích je charakteristická dvěma oddělenými procesy, které uvolňují hydratační teplo. První z nich probíhá mezi 3. a 12. hodinou po smíchání s vodou a jeho rychlost silně závisí na pH. Rychlost hydratace roste s rostoucí hodnotou pH, pouze hydratace při pH 9 je zcela inhibována v tomto prvním kroku. Na druhou stranu intenzita druhého slabého procesu probíhajícího mezi 27. a 32. hodinou je při pH 9 vyšší než u ostatních pH. Celkově je hydratace CA druhá nejpomalejší ze sledovaných oxidů.

CA₂

CA₂ vykazuje nejnižší hydraulickou aktivitu. Hydratace začíná během první 5 hodin a vývoj hydratačního tepla stěží měřitelný. Hydratace probíhá celý sledovaných 48 hodin nízkou intenzitou. Dva oddělené hydratační procesy je možné pozorovat mezi 6. až 9. hodinou (nejvýraznější při pH 6) a kolem 23. hodiny (nejintenzivnější při pH 11 a 12).

C₁₂A₇

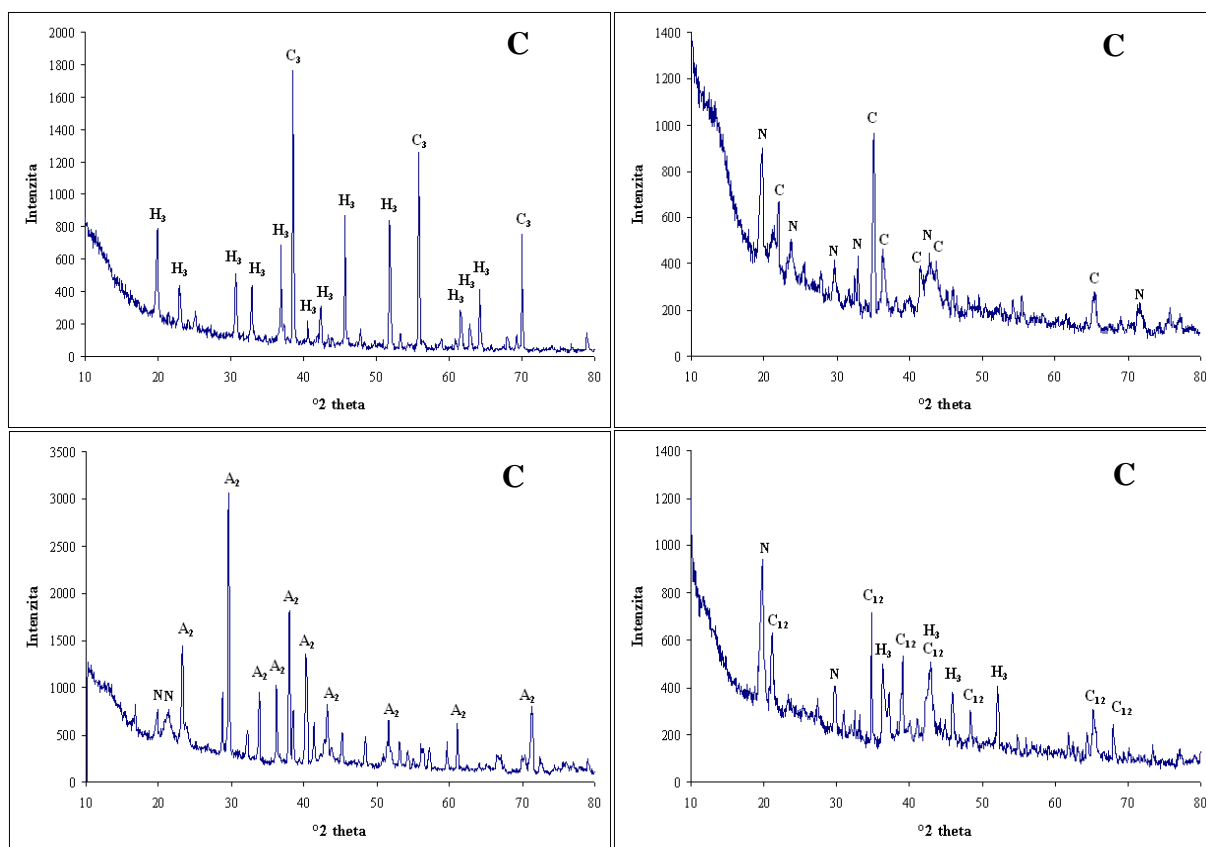
Kinetika hydratačního procesu mayenitu je velmi podobná kinetice C_3A . Nejvyšší vývoj tepla je mezi 40. a 60. minutou hydratace. Tento proces je velmi rychlý. Slabý exotermický proces lze také pozorovat mezi 30. a 36. hodinou. Mayenit je druhou nejreaktivnější fází ze čtyř sledovaných. [79]



3.2 HYDRATAČNÍ PRODUKTY

DTA křivky hydratovaného C_3A se vyznačují třemi endotermickými efekty při všech hodnotách pH (viz Obr.16). XRD prokázala přítomnost pouze jednoho hydratačního produktu – hydrogranátu C_3AH_6 (viz Obr. 19). První endoterm bez hmotnostního schodku při $150^\circ C$ je spojený s rozkladem C_3AH_6 na C_2AH_5 a CH . Druhý silný endotermický efekt při $310^\circ C$ je způsoben dehydratací C_2AH_5 následovaný dehydratací portlanditu při $460^\circ C$. Tento proces je potvrzený podílem hodnoty hmotnostních schodků těchto dehydratačních procesů, který je vždy přesně 5:1. TGA křivky ukazují, že nejvíce hydrogranátu se vytvořilo při pH 9 a nejméně při pH 11.

Hydratace CA produkuje více hydratačních produktů než C_3A a jejich množství jen lehce závisí na pH (viz Obr. 16). Stejně jako v případě C_3A i zde lze nalézt hydrogranát, ale pouze jako vedlejší hydratační produkt, zejména při pH 12. Endotermie s maximy na 150 a $275^\circ C$ při všech hodnotách pH jsou způsobené dehydratací produktu C_2AH_8 . Tento hydrát ovšem nebyl nalezen pomocí XRD (viz Obr. 19), což naznačuje jeho amorfní nebo semikrystalický charakter. Množství C_2AH_8 je srovnatelné při všech hodnotách pH. Zřetelný endotermický efekt je spojený s krystalickým hydrátem nalezeným na XRD. Podstata tohoto hydrátu není objasněná, neboť jeho difrakce nelze nalézt v dostupných databázích. Nejvyšší množství hydrátu vzniká při pH 6 a 12 a nejméně při pH 11. Další endotermické efekty byly pozorovány na $225^\circ C$ (při pH 11) a na $320^\circ C$ (při pH 6). Původ těchto efektů nebyl objasněn. [79][87]



Obr. 172: Difraktogramy hydratovaných fází při pH 9 (C_3 – C_3A , C – CA, A_2 – CA_2 , C_{12} – $C_{12}A_7$, H_3 – C_3AH_6 , N – neidentifikovaný) [79]

DTA a TGA křivky hydratovaného CA_2 korespondují s výsledky kalorimetrie. Rozsah hydratace je velmi malý. Při pH 9 nebyly nalezeny žádné hydratační produkty. Malé množství

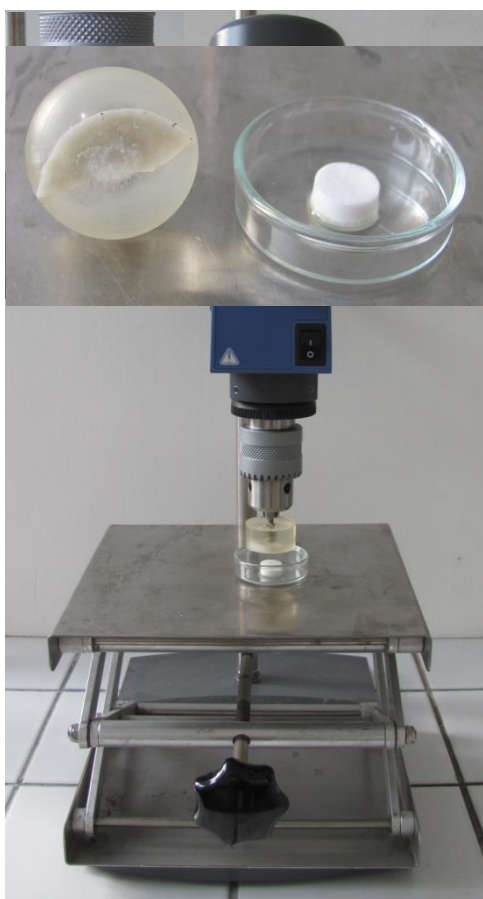
hydrátů lze nalézt při pH 11 a 12 a částečně také pH 6. Podobně jako v případě CA i zde byl nalezen hydrát C_2AH_8 a neurčené hydratační produkty (70 a 215 °C).

Hydratace mayenitu vede k podobným hydratačním produktům jako CA. Hlavním hydrátem při pH 11 a 6 je C_3AH_6 , zatímco při pH 9 a 12 je ho méně. C_2AH_8 byl nalezen zejména při pH 6, 9 a 12 stejně jako neobjasněný hydratační produkt s endodermem na 100°C, který je hlavním hydrátem. Analogicky s C_3A nejméně hydratačních produktů se tvořilo při pH 11. [79]

3.3 SHRnutí

Při kalorimetrii bylo zjištěno, že nejreaktivnějšími fázemi jsou C_3A a $C_{12}A_7$, které uvolňují hydratační teplo do hodiny po zahájení hydratace. CA_2 se projevila jako nejméně reaktivní fáze. V případě CA docházelo k uvolňování tepla ve dvou fázích. První maximum vývoje tepla se objevovalo do 11 hodin po začátku hydratace a druhé po 27 - 30 hodinách. S výjimkou CA nebyla zjištěna závislost počátku hydratace a množství uvolněného tepla na pH. Jako hydratační produkty byly u $C_{12}A_7$ a CA identifikovány C_2AH_8 a méně C_3AH_6 . U C_3A byl identifikován pouze C_3AH_6 . U CA_2 byl hydratačním produktem C_2AH_8 . [79]

4 MECHANO-CHEMICKÉ PROCESY PŘI ZPRACOVÁNÍ MDF KOMPOZITŮ



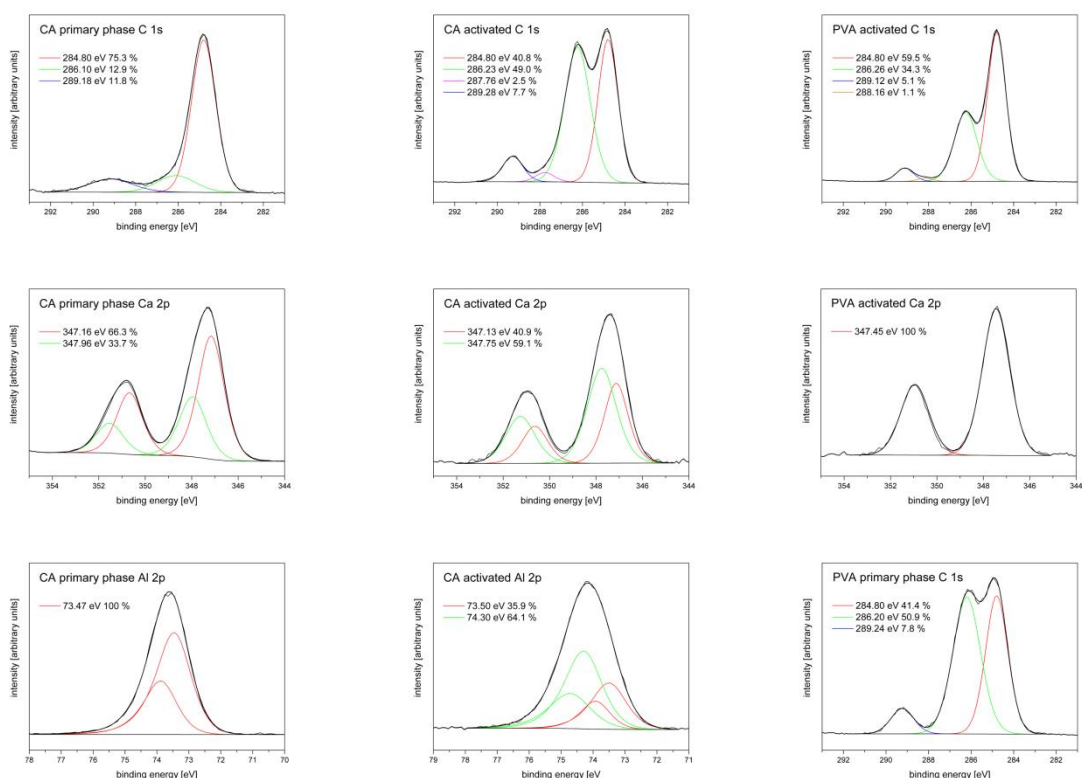
Obr. 18: Zařízení pro testování mechano-chemické aktivace při zpracování MDF kompozitů

Neodmyslitelným krokem při přípravě MDF kompozitů je vysokosmykové zpracování. Proces vysokosmykového zpracování je nutný minimálně pro homogenizaci a zkompaktnění výchozí sytké směsi komponent MDF kompozitu do soudržné pasty, která se ztekutí až při aplikaci extrémního smykového napětí. Vytvořená pasta je velice kompaktní a neobsahuje makropóry a zároveň velikost mikropórů je zpravidla minimalizována. Výsledky některých prací [42][44] částečně prokázaly, že vysokosmykové zpracování kromě eliminace velkých pórů také mechano-chemicky napomáhá vytvářet vazebné a nevazebné interakce mezi polymerem a anorganickým cementem. Studium procesu mechanické aktivace chemických reakcí při vysokosmykovém zpracování je velice komplikovaná záležitost. Abychom byli schopni efekt mechanické iniciace chemických reakcí oddělit od ostatních dějů, které se při vysokosmykovém zpracování odehrávají (homogenizace, rozpouštění aglomerátů polyvinylalkoholu, hydratace hlinitanového cementu, přibližování řetězců polyvinylalkoholu k cementovým zrnům, mechanicky neindukované reakce Ca^{2+} a $Al(OH)_4^-$ iontů s polymerem), navrhli jsme experimentální zařízení pro výzkum vlivu mechanické aktivace na reakce v systému hlinitanový cement – polyvinylalkohol – voda (viz Obr. 18)

Pomocí tohoto zařízení je možné na povrchu nábrusu vybraného slinkového minerálu řízeným způsobem zvyšovat smykové napětí působící mezi slinkovým minerálem přiloženou tabletou polymeru. Lze zvyšovat přítlak tablety polymeru k povrchu slinkového minerálu a nezávisle také smykovou rychlost na

fázovém rozhraní regulací otáček rotoru. Po provedeném experimentu je tableta polymeru oddělena od nábrusu slinkového minerálu a jeho povrch se důkladně opláchne destilovanou vodou a osuší tlakovým vzduchem tak, aby na povrchu slinkového minerálu zůstala pouze tenká vrstva polymeru ovlivněná smykovým napětím aplikovaným na fázovém rozhraní. Vzhledem k tomu, že tloušťka této vrstvy je v řádu jednotek až desítek nanometrů, jako vhodná analytická technika pro její charakterizaci se nabízí rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS), jinak nazývaná elektronová spektrometrie pro chemickou analýzu (ESCA).

Na experimentálním zařízení pro studium mechano-chemických reakcí byly provedeny dva experimenty. V prvním experimentu byla pod vodní hladinou tableta PVAA na povrch CA pouze přitlačena a po pěti minutách byla oddělena a povrch CA opláchnut vodou, osušen a uložen pro měření XPS. Při druhém experimentu byla opět přitlačena tableta PVAA pod vodní hladinou k povrchu CA, ale tentokrát byla ihned spuštěna rotace vzorku CA. Po 5 minutách byl experiment rovněž ukončen, tableta PVAA oddělena, povrch CA osušen a uschován pro XPS.



Obr. 19: Fitovaná XPS spektra primárních a mechanochemicky aktivovaných fází [97]

Nejprve byl pomocí XPS změřen chemický stav vápníku a hliníku v CA jako primární fázi. Všechna naměřená XPS spektra jsou uvedena na Obr 19. Na povrchu vzorku CA bylo detekováno určité množství uhlíku způsobené přirozenou organickou kontaminací. Spektrum vápníku vykazuje dva odlišné chemické stavy v poměru 2:1, což je v souladu s předpokládanou β -tridymitovou strukturou CA. Jsou zde dva vápenaté kationty (347,16 eV) v distorzní oktaedrální poloze a pak jeden vápenatý kationt (347,96 eV), který je koordinovaný se devíti O^{2-} anionty do trigonální antiprismy se šesti kyslíky a trojúhelníkové formace se zbývajících třemi. Vazebná energie hliníku (73,47 eV) je typická pro AlO_4 tetraedry sdílející vrcholy do trojrozměrné sítě.

C 1s spektrum primárního PVAA vykazuje přítomnost tří typů uhlíku – C-C; C-H (284,80 eV), C-OH (286,20 eV) a nehydrolyzovaných acetátových skupin (289,24 eV).

Odlišná chemická situace CA nastává po mechanochemické aktivaci s PVAA. Povrch CA byl pokryt slabou vrstvou PVA, avšak C 1s spektrum nebylo stejné jako v případě čistého PVAA před

aktivací. Toto C 1s spektrum se skládalo kromě předpokládaných komponent stejných jako v případě čistého PVA také z nové komponenty s vazebnou energií 287,76 eV. Podle Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy [98] je tato vazebná energie typická pro chemickou vazbu C-O. Více informací lze získat z Al 2p spektra. První pík na 73,50 eV náleží hliníku v tetraedrální koordinaci stejně jako v CA, ale druhý pík na 74,30 eV odpovídá C-O-Al síťovací vazbě zmiňované v mnoha pracích [99][100][101], což potvrzuje chemickou interakci mezi CA a PVAA. Podle nejčastěji zmiňovaného reakčního mechanismu hydroxylové skupiny PVA jsou vzájemně síťované tetrahydroxohlinitanovými ionty, které se uvolňují při hydrataci hlinitanového cementu. To je opět v souladu s mírně klesajícím obsahem hydroxylových skupin ve srovnání s výchozím PVA. Spektrum Ca 2p aktivovaného CA obsahuje dva odlišné typy vápníku. Chemický stav prvního (347,13 eV) je stejný jako u čistého CA na rozdíl od druhého, který je posunut k nižším vazebným energiím (347,75 eV), což může souviset s tvorbou vápenatohlinitých hydrátů, jako je C_2AH_8 nebo C_3AH_6 , kde hydroxylové funkční skupiny způsobují pokles vazebné energie 2p elektronů vápníku.

Na povrchu PVA tablety po mechanochemické aktivaci byl detekován pouze uhlík a malé množství vápníku. C 1s spektrum indikuje pokles obsahu C-OH funkčních skupin a tvorbu jiných karboxylových skupin (288,16 eV), které lze přiřadit k esterovému uhlíku v octanu vápenatém. Uvolňované acetátové skupiny reagují s vápenatými ionty v roztoku za tvorby octanu vápenatého, což také potvrzuje komponenta Ca 2p spektra (347,45 eV).

Tato část práce, zabývající se výzkumem mechanické aktivace chemických reakcí při vysokosmykovém zpracování MDF kompozitů, je zatím v počáteční fázi a bude vyžadovat ještě spoustu experimentální a analytické práce. Jsou naplánovány experimenty s jednotlivými slínkovými minerály hlinitanového cementu CA, CA_2 , $C_{12}A_7$, ale i s C_3A v kombinaci s polyvinylalkoholem s různou molekulovou hmotností a stupněm hydrolyzy.

5 MDF KOMPOZIT JAKO ŽÁROVZDORNÝ MATERIÁL

Žárovzdorné materiály používané v současné době lze rozdělit do dvou typů dle způsobu aplikace. Jednak jsou to tvarové žárovzdorné materiály, a to nejčastěji s keramickou vazbou vytvořenou slinováním, a jednak netvarové žárovzdorné materiály (sytké hmoty) využívané pro monolitické vyzdívkové a opravy na bázi organické a/nebo anorganické vazby.

Tvarové žárovzdorné materiály jsou vyráběny keramickými technologiemi, které pro vytvoření keramické vazby v materiálu využívají tepelného zpracování. Materiál je zahříván až na teplotu slinování. Tento energeticky náročný proces je spojený většinou i s produkcí skleníkových plynů vznikajících při spalování fosilních paliv, např. zemního plynu. Před výpalem na teplotu slinování jsou tyto žárovzdorné materiály tvarovány několika možnými technologiemi – lisováním, litím, injekčním vstřikováním a extruzním vytlačováním.

Netvarové žárovzdorné materiály jsou tvarovány po rozmíchání s vytvrzovací složkou (většinou vodou) až na místě instalace vyzdívkové a získaný tvar si zachovávají pomocí anorganické a/nebo organické vazby, jejichž úlohu může během provozu vysokoteplotního zařízení působením vysoké teploty přebrat vazba keramická. Typickým příkladem netvarových žárovzdorných materiálů s anorganickou vazbou jsou hlinitanové cementy a z nich vyráběné žárobetony. Po rozmíchání hlinitanového cementu s vodou dochází k jeho tuhnutí a tvrdnutí v důsledku hydratačních reakcí slínkových minerálů, zejména minerálů $CaO.Al_2O_3$ a $CaO.2Al_2O_3$, za vzniku krystalických hlinitanových hydrátů hexagonálního (např. $2CaO.Al_2O_3.8H_2O$, $CaO.Al_2O_3.10H_2O$, $4CaO.Al_2O_3.13-19H_2O$) a později kubického charakteru ($3CaO.Al_2O_3.6H_2O$). Po zatvrdnutí je tento hydratovaný systém vystaven vysokým teplotám při samotném plnění funkce žárovzdorného materiálu. Všechny uvedené hlinitanové hydráty při teplotách 100 – 350 °C postupně dehydratují, což je spojeno s výrazným zmenšením objemu. To vede k tvorbě lokálních napětí v materiálu,

kteřá jsou uvolňována vznikem a šířením trhlin. Kompaktnost a funkce těchto materiálů je tak výrazně narušena.

MDF kompozity v porovnání s betony z hlinitanového cementu nevykazují smrštění po dehydroxylaci hydroaluminátů vedoucí ke vzniku trhlin a na rozdíl od žárovzdorné keramiky nevyžadují vysoce energeticky náročný proces tepelného zpracování. To je dáno odlišným vazným pojivovým mechanismem v hlinitanových betonech a MDF kompozitech, kde je výrazně potlačena tvorba hlinitanových hydrátů. Úlohu pojivové fáze zde nesehrávají pouze hlinitanové hydráty, ale především polymer. Pokud je tento materiál vystaven vysokým teplotám, dochází nejprve k postupné dehydrataci přítomných hlinitanových hydrátů až do teploty přibližně 350 °C. Zároveň od 200 °C začíná probíhat postupná degradace a oxidace, příp. pyrolýza organického polymeru. To je spojeno s určitým dočasným poklesem pevností typickým pro organickou i anorganickou vazbu v žárovzdorných materiálech. Při vysokých teplotách se začíná utvářet keramická vazba slinováním slínekových minerálů přítomných v cementu a pevnosti opět narůstají nad úroveň výchozích hodnot.

Vzniklý kompaktní materiál podle vynálezu lze dále tvarovat také vysokotlakými technikami (např. kalandrováním, vstřikovo-lisováním nebo extruzí) do potřebného tvaru podle zamýšlené aplikace (např. deska nebo nosný profil). Tento výrobek je možné v omezené míře dále plasticky deformovat do potřebného tvaru (např. navíjet profil na buben) po dobu několika minut. Takto připravený výrobek komplexem hydratačních reakcí bez nutnosti tepelného zpracování samovolně ztvrdne během 24 až 48 hodin při teplotě od 0 do 80 °C, přičemž nabývá výrazných pevností zejména v tahu za ohybu i více než 50 – 100 MPa. Takovéto výrobky jsou využitelné pro žárovzdorné aplikace a lze je buď přímo instalovat do vysokoteplotního zařízení jako žárovzdorný prvek nebo použít až po výpalu do slinutí.

MDF kompozit může být pro použití v žárovzdorných aplikacích tvarován do profilů (plné profily, duté profily, konstrukční profily tvaru „I“, „T“, „C“...) pomocí šnekového extruderu nebo kalandrováním do velkoplošných desek tloušťky 2 až 10 mm a po vyseknutí požadovaného formátu dílu může být ještě v plastickém stavu následně vytvarován na kopytu. Tyto vytvarované díly je možné po ztvrdnutí přímo aplikovat s tím, že se počítá s poklesem pevností v intervalu teplot cca 200 – 1300 °C před slinováním a vytvořením keramické vazby. V případě, že je pokles pevností nepřijatelný, vytvarované a vytvrzené díly se vypálí až do slinutí v tunelové nebo komorové peci a instalovány do žárovzdorné aplikace jsou až poté.

Dílce z MDF kompozitu tvářené extruzí mohou být použity například jako konstrukční prvky v konstrukcích tunelových pecí a jiných vysokoteplotních agregátů. Tenkostěnné velkoplošné dílce vyráběné kalandrováním s následným lisováním lze použít například jako nosné desky pro vláknové izolační žárovzdorné materiály (vaty, plsti, foukané materiály). V případě styku materiálu s korozním prostředím (plyny, taveniny) je možné jej vzhledem k chemickému složení použít pro styk s bazickým korozním prostředím.

Na základě výše popsaných předpokladů MDF kompozitů pro žárovzdorné aplikace byl v našem výzkumném týmu započat detailní výzkum s cílem popsat chování MDF kompozitů při vysokých teplotách a optimalizovat některé jejich vstupní parametry (složení a podmínky zpracování a vytvrzování) pro zvýšení žárovzdornosti. Nejprve byly porovnány vlastnosti MDF kompozitů připravených z hlinitanových cementů s různým obsahem Al_2O_3 , a to od 50 do 80 % hm., a zároveň byl zmapován průběh mechanických parametrů MDF kompozitů s teplotou. S využitím řady analytických technik (SEM-EDS, TGA-DTA-EGA, TMA, TDA, žárová mikroskopie, XRD) byly charakterizovány jednotlivé procesy, které se s postupným zvyšováním teploty v materiálu odehrávají. Pro zvýšení žárovzdornosti byla ověřena možnost využití fosfátové vazby a nyní probíhají experimenty s optimalizací hydrolyzního stupně, molekulové hmotnosti a dávkování polyvinylalkoholu a také experimenty s použitím inertních i reaktivních alumin.

Vybrané experimenty a jejich výsledky byly zařazeny do této habilitační práce.

6 ZÁVĚR

Polymer-cementové kompozity jsou intenzivně se vyvíjející skupinou materiálů, které díky netradičním kombinacím fyzikálních a chemických vlastností svých komponent do budoucna skýtají řadu nečekaných vlastností a aplikací, jak je patrné z příkladu MDF kompozitů, a pro výzkumníky v materiálových vědách jsou stále přitažlivější výzvou.

Tato práce byla zaměřena na studium macrodefect-free kompozitů, které se svým složením a vlastnostmi řadí mezi nejprogresivnější materiály na pomezí anorganických pojiv, polymerních materiálů a keramiky. S anorganickými pojivy je pojí výchozí suroviny a mechanismus tuhnutí, s elastomery mají společný způsob smykového zpracování při výrobě, s termoplasty jsou spojeny způsobem tvarování a mechanickými vlastnosti po vytvrzení a některé jejich aplikace jsou tradiční doménou keramických materiálů.

MDF kompozity mají svůj původ už na počátku 80. let minulého století ve výstupech výzkumu J.D. Birchalla a kol. Jeho skvělé výsledky motivovali řadu týmů, aby své výzkumné úsilí zaměřili na vývoj a charakterizaci tohoto nového materiálu. Původní teorie, částečně vysvětlující neobvyklé vlastnosti MDF kompozitů, tak vzali rychle za své a byly nahrazeny novými. Avšak zdaleka ne všechny aspekty přípravy a z toho se odvíjející struktury a vlastností byly dostatečně vysvětleny a vědecky podloženy. S vývojovým úsilím, zejména v 90. letech, vzniklo několik nových funkčních kombinací anorganických cementů s organickými i anorganickými polymery. Některé se původním MDF kompozitům podobaly více, jiné měly blíž spíše k polymerům vysoce plněným cementem. Nicméně stále zde byl problém se slabou odolností MDF kompozitů proti vlhkosti.

Tento problém lze řešit v principu dvěma způsoby. Prvním je samozřejmě vývoj MDF kompozitů s optimalizovanou odolností proti vlhkosti a druhým způsobem je tento nedostatek obejít tak, že využijeme výhod MDF kompozitů v aplikacích, kde je přítomnost vlhkosti vyloučena, a pro tyto aplikace je budeme optimalizovat. Tato práce se zaměřila na oba popsané způsoby.

Pro zvýšení odolnosti proti vlhkosti byla provedena optimalizace typu a dávkování polyvinylalkoholacetátu a teploty vytvrzování. Výsledky ukázaly, že pro zvolenou kombinaci cementu a polymeru je nejlepší dávkování 6 % polymeru a vytvrzovací teplota 80 °C, kdy dochází jen k minimálnímu poklesu pevností ve vlhku. Studium struktury před a po expozici vlhkosti prokázalo, že negativní vliv má přítomnost nedispergovaných aglomerátů polyvinylalkoholu o velikosti desítek mikrometrů, které jsou ve vodě rozpouštěny a vyplavovány z materiálu. Jejich místo je zaplňováno hydratačními produkty hlinitanového cementu, a to především $\text{Al}(\text{OH})_3$.

Bránou pro vstup vody do struktury MDF kompozitů je polymer, který ve vodě bobtná a rozpustí se. Nabobtnalý vlhký polymerní gel má samozřejmě výrazně horší mechanické vlastnosti a navíc umožňuje transport vody k nezhydratovanému cementu a kompozit tak dále pracuje. Na tento problém se zaměřila další část této práce s cílem snížit bobtnavost polymeru jeho in-situ síťováním organotitanátovými cheláty. Výsledky ukázaly jako optimální síťovací činidlo Tyzor TA v dávkování 2 % hm. na polymer při vytvrzovací teplotě 80 °C, kdy byla pevnost v ohybu i po 7denním uložení ve vodě vyšší než u neaditivovaného MDF kompozitu v suchu. Bez ohledu na odolnost vlhkosti nejlepší pevnost v ohybu 79 MPa dosáhl MDF kompozit s 1 % hm. Tyzoru LA. Při vytvrzovací teplotě 40 °C se naopak velmi pozitivně na pevnostech v suchu projevil Tyzor TE.

Významnou částí této práce je výzkum žárovzdorných vlastností MDF kompozitů a jejich optimalizace. Aplikací MDF kompozitů jako žárovzdorného materiálu se řeší jejich problém s vlhkostí, neboť voda se ve vysokoteplotních procesech neuplatňuje. Předností MDF kompozitů v této oblasti je schopnost vytvářet žárovzdorné výrobky takových tvarů, které z jiných žárovzdorných materiálů nejsou možné. V této oblasti byla v současnosti podána patentová přihláška a probíhá výzkumný projekt ve spolupráci s předním výrobcem žárovzdorných materiálů. Prezentované výsledky jsou vstupními daty tohoto projektu.

Zajímavé, nové výsledky byly získány také při výzkumu vlivu pH na mechanismus a kinetiku hydratace hydraulicky aktivních sloučenin v systému CaO-Al₂O₃. Ukázalo se, že právě hydratace majoritní složky hlinitanového cementu CaO.Al₂O₃ je výrazně ovlivnitelná pomocí pH a to jak kineticky tak i z pohledu vznikajících hydrátů. S výjimkou CA nebyla zjištěna závislost počátku hydratace a množství uvolněného tepla na pH. Jako hydratační produkty byly u C₁₂A₇ a CA identifikovány C₂AH₈ a méně C₃AH₆. U C₃A byl identifikován pouze C₃AH₆. U CA₂ byl hydratačním produktem C₂AH₈.

Nepostradatelným krokem při přípravě MDF kompozitů je vysokosmykové zpracování, se kterým je spojována mechanická aktivace chemických reakcí mezi polymerem a hydratačními produkty cementu. Část habilitační práce byla proto zaměřena i na tematiku mechano-chemické aktivace, která je zatím v počáteční fázi a bude vyžadovat ještě spoustu experimentální a analytické práce.

7 LITERATURA

- [1] Chandra, S., Ohama Y.: Polymers in concrete, CRC Press, Inc., USA, 1994, ISBN: 0-8493-4815-3
- [2] Ohama Y.: Handbook of Polymer Modified Concrete and Mortars, Properties and Process Technology, Noyes Publications, USA, 1995, ISBN: 0-8155-1358-5
- [3] Birchall, J. D., Howard, A. J.; Kendall, K., Flexural strength and porosity of cements. Nature, 1981, 289, (5796), 388-390.
- [4] Kendall, K.; Birchall, J. D. in Materials Research Society Symposium, 1985, p. 143-150.
- [5] Šoukal, F.; Brandštetr, J.; Havlica, J.; Odler, I.: Macrodefect-free (MDF) cementy - review. Silika. 2007. 17(1-2). p. 45 - 50. ISSN 1213-3930.
- [6] Young, C.F., Macro-defect-free cement: A review, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 1991, Vol. 179, p. 101-121
- [7] Silva, D.A. and P.J.M. Monteiro, The influence of polymers on the hydration of portland cement phases analyzed by soft X-ray transmission microscopy. Cement and Concrete Research, 2006. 36(8): p. 1501-1507.
- [8] Odler, I.: Special inorganic cements. 1st edition. London: E & FN Spon, 2000, p. 227 – 243, ISBN: 0-419-22790-3
- [9] Popoola, O.; Kriven, W. M.; Young, J. F., High-Resolution Electron Microscopy and Microchemical Characterization of a Polyvinyl-Alcohol Acetate Calcium Aluminate Composite (Macro-Defect-Free Cement). Ultramicroscopy, 1991, 37, (1-4), 318-325.
- [10] Tan, L. S.; McHugh, A. J.; Gulgun, M. A.; Kriven, W. M., Evolution of mechano-chemistry and microstructure of a calcium aluminate-polymer composite. 2. Mixing rate effects. Journal of Materials Research, 1996, 11, (7), 1739-1747.
- [11] Rodrigues, F. A.; Joekes, I., Macro-defect free cements: A new approach. Cement and Concrete Research, 1998, 28, (6), 877-885.
- [12] Santos, R.S., et al., Macro-defect free cements - Influence of poly(vinyl alcohol), cement type, and silica fume. Cement and Concrete Research, 1999 §. 29(5): p. 747- 751.
- [13] Alford, N.M. and J.D. Birchall, Fiber Toughening of Mdf Cement. Journal of Materials Science, 1985. 20(1): p. 37-45.
- [14] Alford, N.M., J.D. Birchall, and K. Kendall, The Mechanical-Properties and Tensile Failure Mechanism of a High-Strength Polymer Modified Portland-Cement - Comment. Journal of Materials Science, 1985. 20(9): p. 3418-3419.
- [15] Bonapasta, A.A., F. Buda, and P. Colombet, Cross-linking of poly(vinyl alcohol) chains by Al ions in macro-defect-free cements: A theoretical study. Chemistry of Materials, 2000. 12(3): p. 738-743.
- [16] Bonapasta, A.A., et al., Cross-linking of poly(vinyl alcohol) chains by Ca ions in macro-defect-free cements. Chemistry of Materials, 2002. 14(3): p. 1016-1022.
- [17] Comotti, A., R. Simonutti, and P. Sozzani, Morphology of the poly(vinyl alcohol) poly(vinyl acetate) copolymer in macrodefect-free composites: a C-13 magic-angle-spinning nuclear magnetic resonance and H-1 spin-diffusion study. Journal of Materials Science, 1997. 32(16): p. 4237-4245.
- [18] Gulgun, M.A., O.O. Popoola, and W.M. Kriven, X-Ray Photoelectron-Spectroscopy Studies of Bond Structure between Polyvinyl-Alcohol and a Titanate Cross-Coupling Agent. Journal of Materials Research, 1995. 10(6): p. 1565-1571.

- [19] Lewis, J.A. and M.A. Boyer, Effects of an Organotitanate Cross-Linking Additive on the Processing and Properties of Macro-Defect-Free Cement. *Advanced Cement Based Materials*, 1995. 2(1): p. 2-7.
- [20] Li, B.X. and W.S. Zhang, Chemical reaction between polyvinyl alcohol and titanate coupling agent with X-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*, 2003. 18(2): p. 71-74.
- [21] Šoukal F., Havlica J.: Methods of hydration of cement based MDF composites stopping. *Chemické Listy*. 2005. 99(1). p. 20 - 22. ISSN 0009 - 2770.
- [22] Drabik, M. et. al., Chemistry and porosity in modelled MDF cement materials, *Proceedings 9th ICCO*, New Delhi, 1992; pp 386-392.
- [23] Drabik, M.; Zimmermann, P.; Slade, R. C. T., Chemistry of MDF materials based on sulfoaluminateferritebelitic clinkers: syntheses and tests of moisture resistance. *Advances in Cement Research*, 1998, 10, (3), 129-133.
- [24] Drabik, M., et al., Model MDFs related to sulfobelitic systems: Studies by Fe-57 Mossbauer and electrical impedance techniques. *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(1): p. 127-135.
- [25] Drabik, M., et al., Studies of Model Macroscopic-Defect-Free Materials .1. Investigations of the System $4\text{Cao Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Cao } 3\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ So}_3\text{-Hpmc-H}_2\text{O}$ by X-Ray, Thermoanalytical and Nmr Techniques. *Journal of Materials Chemistry*, 1994. 4(2): p. 265-269.
- [26] Drabik, M., et al., Studies of Model Macroscopic-Defect-Free Materials .2. Microstructure and Open Porosity in the System $4\text{Cao Al}_2\text{O}_3 \text{ Fe}_2\text{O}_3\text{-}4\text{Cao } 3\text{Al}_2\text{O}_3 \text{ So}_3\text{-Hpmc-H}_2\text{O}$. *Journal of Materials Chemistry*, 1994. 4(2): p. 271-274.
- [27] Drabik, M. and R.C.T. Slade, Macrodefect-free materials: Modification of interfaces in cement composites by polymer grafting. *Interface Science*, 2004. 12(4): p. 375-379.
- [28] Mojumdar, S.C., et al., Macro-defect-free (MDF) cements with high moisture resistance: Chemical, thermal, SEM and magnetometric study. *Solid State Chemistry V*, 2003. 90-91: p. 365-370.
- [29] Mojumdar, S.C., K. Mazanec, and M. Drabik, Macro-defect-free (MDF) cements - Synthesis, thermal, chemical, SEM and magnetometric study and moisture resistance. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006. 83(1): p. 135-139.
- [30] Mojumdar, S.C., et al., Synthesis, moisture resistance, thermal, chemical and SEM analysis of Macro-Defect-Free (MDF) cements. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004. 78(1): p. 135-144.
- [31] Pushpalal, G. K. D.; Kawano, T.; Kobayashi, T.; Hasegawa, M., Chemical characterization of calcium aluminate phenol resin composite. *Advanced Cement Based Materials*, 1997, 6, (2), 45-52.
- [32] Hasegawa, M., T. Kobayashi, and G.K.D. Pushpalal, 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. 25(6): p. 1191-1198.
- [33] Pushpalal, G.K.D., Fracture behavior of calcium aluminate-phenol resin composite. *Journal of Materials Science*, 2000. 35(4): p. 981-987.
- [34] Pushpalal, G.K.D., et al., Chemical characterization of calcium aluminate phenol resin composite. *Advanced Cement Based Materials*, 1997. 6(2): p. 45-52.

- [35] Pushpalal, G.K.D., T. Kobayashi, and M. Hasegawa, High alumina cement-phenol resin composite: Water resistivity and effect of post hydration of unreacted cement on durability. *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(9): p. 1393-1405.
- [36] Pushpalal, G.K.D., et al., The processing, properties, and applications of calcium aluminate-phenol resin composite. *Cement and Concrete Research*, 1999. 29(1): p. 121-132.
- [37] Qiao, Y., On the fracture toughness of calcium aluminate cement-phenol resin composites. *Cement and Concrete Research*, 2005. 35(2): p. 220-225.
- [38] Tan, M.H., J.P. Lu, and K.R. Wu, The Toughness of Nylon Fiber Mats Laminated Mdf Cement Composites. *Cement and Concrete Research*, 1994. 24(6): p. 1185-1190.
- [39] Park, C.K., Characterization of fiber reinforced macro-defect-free cementitious materials. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 1998. 106(3): p. 268-271.
- [40] DiMaggio, R., et al., Fibre-matrix adhesion in fibre reinforced CAC-MDF composites. *Cement & Concrete Composites*, 1997. 19(2): p. 139-147.
- [41] Ferber, M.K., et al., Evaluation of Interfacial Mechanical-Properties in Sic Fiber-Reinforced Macro-Defect-Free Cement Composites. *Composites Science and Technology*, 1993. 49(1): p. 23-33.
- [42] Tan, L. S.; McHugh, A. J.; Gulgun, M. A.; Kriven, W. M., Evolution of mechano-chemistry and microstructure of a calcium aluminate-polymer composite. 2.Mixing rate effects. *Journal of Materials Research*, 1996, 11, (7), 1739-1747.
- [43] McHugh, A.J. and L.S. Tan, Mechanochemical Aspects of the Processing Property Structure Interactions in a Macro-Defect-Free Cement. *Advanced Cement Based Materials*, 1993 §. 1(1): p. 2-11.
- [44] Gulgun, M.A., et al., Evolution of Mechano-Chemistry and Microstructure of a Calcium Aluminate-Polymer Composite .1. Mixing Time Effects. *Journal of Materials Research*, 1995. 10(7): p. 1746-1755.
- [45] McHugh, A.J. and J.A. Walberer, Rheology and structuring in organo-ceramic composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*, 2001. 32(8): p. 1085-1093.
- [46] Lombois-Burger, H., et al., Kneading and extrusion of dense polymer-cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 2006. 36(11): p. 2086-2097.
- [47] Šoukal, F.; Brandštetr, J.; Havlica, J.: Twin- roll mixer; Dvouválcový vysokosmykový mísič. FCH VUT v Brně. 2006 (funkční vzorek)
- [48] Šoukal, F.; Havlica, J.; Ptáček, P.; Opravil, T.: Jednošnekový extruder; Jednošnekový extruder pro anorganická pojiva. FCH VUT v Brně. 2007 (funkční vzorek)
- [49] Ohama, Y., Concrete-Polymer Composites – The Past, Present and Future, *Key Engineering Materials*, 2011. (466): p. 1-14.
- [50] Pushpalal G.K., Maeda N., Kawano T., Kojimi H.: MAETA Workshop on High Flexural Polymer- Cement Composite, p. 35-48, Sakata, 3-4 October 1996.
- [51] GOSSELIN, Ch., E. GALLUCCI a K. SCRIVENER. Influence of self heating and Li_2SO_4 addition on the microstructural development of calcium aluminate cement. *Cement and Concrete Research: An International Journal*. 2010, Volume 40(Issue 10), 1555-1570.
- [52] SCRIVENER, Karen L., Jean-Louis CABIRON a Roger LETOURNEUX. High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research: An International Journal*. Hong Kong: Elsevier, 1999, Volume 29(Issue 8), 1215-1223.
- [53] Chotard, T.J., et al., Application of X-ray computed tomography to characterise the early hydration of calcium aluminate cement. *Cement & Concrete Composites*, 2003. 25(1): p. 145-152.

- [54] Garces, P., et al., Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(9): p. 1343-1355.
- [55] Chotard, T., et al., Application of ultrasonic testing to describe the hydration of calcium aluminate cement at the early age. *Cement and Concrete Research*, 2001. 31(3): p. 405-412.
- [56] STEPHAN, D., WISTUBA, S. Crystal structure refinement and hydration behaviour of doped tricalcium aluminate. *Cement and concrete research* [online]. 2006, vol. 2006, no. 36 [cit. 2008-04-29].
- [57] Garces, P., et al., Effect of curing temperature in some hydration characteristics of calcium aluminate cement compared with those of portland cement. *Cement and Concrete Research*, 1997. 27(9): p. 1343-1355.
- [58] GESSNER, W., et al. On the change of microstructure during the hydration of monocalcium aluminate at 20° and 50°C. In MANGABHAI, R.J. *Calcium aluminate cements*. 1st edition. [s.l.] : Chapman and Hall, 1990. Hydration. s. 96-109. ISBN 0 419 15200 8.
- [59] Gessner, W. and S. Moehmel, Recent researches on calcium aluminate hydration. *Calcium Aluminate Cements 2001*, 2001: p. 151-154
- [60] KUMAR, S. Studies on hydraulic activity and other related properties of calcium aluminates in relation to refractory aggregates India, 2004. Dizertační práce.
- [61] PARK, C.-K. Characteristics and hydration of C_{12-x}A_{7.x}(CaF₂) (x = 0-1,5) minerals. *Cement and concrete research* [online]. 1998, vol. 1998, no. 28
- [62] HLAVÁČ, J. *Základy technologie silikátů*. 2. vyd. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1988. 520 s.
- [63] Lewis, J. A.; Boyer, M.; Bentz, D. P.: Binder distribution in macro-defect-free cements: relation between percolative properties and moisture absorption kinetics. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994. 77(3). 711–6.
- [64] Zhihong, W.; Yucui, H.; Yuan H.: Research on increasing effect of solution polymerisation for cement-based composite. *Cem. Concr. Res.*, 2003. 33. 1655–8.
- [65] Drabik, M.; Mojumdar, S. C.; Galikova, L.: Changes of thermal events of macrodefect-free (MDF) cements due to the deterioration in the moist atmosphere. *Cem. Concr. Res.*, 2001. 31. 743–7.
- [66] Chandrashekhar, G. V.; Shafer, M. W.: Polymer impregnation of macro-defect-free cements. *J. Mater. Sci.*, 1989. 24. 3353–5.
- [67] Titchell, I.: Environmental degradation of macrodefect-free cements – Part I. Mechanical properties investigation. *J. Mater. Sci.*, 1991. 26. 1199–204.
- [68] ŠOUKAL, František. Úloha povrchově aktivních systémů v přípravě cementových hydratovaných materiálů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2007. Disertační práce
- [69] DESAI, P. G., J. A. LEWIS a D. P. BEINTZ. Unreacted cement content in macrodefect-free composites: impact on processing-structure-property relations. *Journal of Materials Science*, 1994, roč. 29(č. 24), 6445-6452.
- [70] ŠOUKAL, F., PTÁČEK, P., MÁŠILKO, J., OPRAVIL, T., HAVLICA, J., DRDLOVÁ M. High temperature properties of MDF composite based on calcium aluminate cement and polyvinyl alcohol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 115 (2014) 1245-1252.
- [71] ZBONČÁK, M. Polymer-cementové kompozity pro žárovzdorné aplikace. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 58 s., Bakalářská práce, Vedoucí práce: Ing. František Šoukal, Ph.D.

- [72] Repka, M.: MDF composites AC-PVAI with increased moisture resistance. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 74 s., Diplomová práce, Vedoucí práce: Ing. František Šoukal, Ph.D.
- [73] Talaber, J.: High-Alumina Cements, A Principal Paper, VIth International Congress on the Chemistry of Cement, Moscow, 1974.
- [74] MÁSILKO, J. Zvyšování odolnosti MDF kompozitů proti působení vody. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 79 s. Diplomová práce, Vedoucí práce Ing. František Šoukal, Ph.D.
- [75] Spectroscopic Tools, Science and fun [online], [cit. 30. 3. 2013]. Dostupný z: <<http://www.chem.uni-potsdam.de/~thomas/>>.
- [76] Ukrainczyk, N., T. Matusinovic, et al. (2007). "Dehydration of a layered double hydroxide - C(2)AH(8)." *Thermochimica Acta* 464(1-2): 7-15.
- [77] 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.
- [78] KOPLÍK, J. Vápenato-hlinité hydráty - laboratorní příprava a charakterizace. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 63 s. Diplomová práce, Vedoucí práce: Ing. František Šoukal, Ph.D.
- [79] ŠOUKAL, F.; KOPLÍK, J.; HAVLICA, J.; OPRAVIL, T. Calcium aluminate hydraulic phases - influence of pH on hydration kinetics. In *Non traditional Cement and concrete III*. Brno, BUT. 2008. p. 755 - 760. ISBN 978-80-214-3642-8.
- [80] ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; OPRAVIL, T.; PTÁČEK, P. Aluminate cement - polyvinylalcoholacetate macrodefect-free composite: effects of moisture and temperature. In *Proceedings: " Ecology and new building materials and products"*. Telč, VUSTAH a.s. 2008. p. 131 - 134. ISBN 978-80-254-2029-4.
- [81] ŠOUKAL, F.; HAVLICA, J.; PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T. The evolution of microstructure of MDF composites during hydration. In *XIth INTERNATIONAL CONFERENCE Ecology and new building materials and products*. 2007. p. 197 - 200. ISBN 978-80-239-9347-9.
- [82] ŠOUKAL, F.; HAVLICA, J.; PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T. Microwave stopping of MDF composites hydration. In *CENTENÁRIUM VEGYÉSZKONFERENCIA 2007*. 2007. p. 130 - 130. ISBN 978-963-9319-68-4.
- [83] ŠOUKAL, F.; MÁSILKO, J.; HAVLICA, J.; PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T. Temperature and Moisture Effects on Macrodefect-Free Composite Structure and Properties. *Chemické listy*. 2008. 102(15). p. 910 - 912. ISSN\~1213-7103.
- [84] ŠOUKAL, F.; VINTER, V.; HAVLICA, J.; PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T. Latex Modified Cement Composites: Effect of Polymer Type. *Chemické listy*. 2008. 102(15). p. 913 - 915. ISSN\~1213-7103.
- [85] ŠOUKAL, F.; KOPLÍK, J.; HAVLICA, J.; OPRAVIL, T.; FRANK, V. Influence of Conditions on Hydraulic Calcium Aluminate Phases Hydration Mechanisms. *Chemické listy*. 2008. 102(15). p. 916 - 918. ISSN\~1213-7103.
- [86] ŠOUKAL, F.; PTÁČEK, P.; OPRAVIL, T.; HAVLICA, J. Latex influence on mechanical properties of modified cementitious materials. In *Mezinárodní konference Cement 2008, Zborník příspěvků*. Trenčín, Cemdesign, s.r.o. Trenčín. 2008. p. L-1 (4 p.).
- [87] KOPLÍK, J.; ŠOUKAL, F.; HAVLICA, J. Vápenato-hlinité fáze a jejich hydratace. In *31. Mezinárodní slovenský a český kalorimetrický seminář - Sborník příspěvků*. Pardubice. 2009. p. 93 - 96. ISBN 978-80-7395-178-8.

- [88] KOPLÍK, J.; KALINA, L.; MÁŠILKO, J.; ŠOUKAL, F. Preparation of clinker phases and their hydration under various conditions. In Ecology and new building materials and products. Brno, VUSTAH. 2009. p. 160 - 163. ISBN 978-80-254-4447-4.
- [89] MÁŠILKO, J.; BUZEK, L.; KOPLÍK, J.; ŠOUKAL, F. Increases in water resistance of MDF composites. In Ecology and new building materials and products. Brno, VUSTAH. 2009. p. 332 - 335. ISBN 978-80-254-4447-4.
- [90] ŠOUKAL, F.; OPRAVIL, T.; PTÁČEK, P.; HAVLICA, J. Latexes modified cementitious materials - latex type effect on mechanical parameters. In Ecology and new building materials and products. Brno, VUSTAH. 2009. p. 336 - 339. ISBN 978-80-254-4447-4.
- [91] MÁŠILKO, J.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; ŠOUKAL, F.; REPKA, M. Modification of macro-defect-free composites by organotitanate agents and fibrous reinforcement. In XIV. International conference Ecology and new building materials and products. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot, a. s. 2010. p. 311 - 314. ISBN 978-80-87397-02-2.
- [92] MÁŠILKO, J.; ŠOUKAL, F.; KALINA, L.; KOPLÍK, J. IMPROVING THE WATER RESISTANCE OF MACRO-DEFECT-FREE CEMENTS. In 12th International Inorganic-Bonded Fiber Composites Conference. 1. Aalborg, Aalborg University. 2010. p. 321 - 325. ISBN 87-91606-20-9.
- [93] MÁŠILKO, J.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; ŠOUKAL, F.; REPKA, M. Modification of macro-defect-free composites by organotitanate agents and fibrous reinforcement. In XIV. International conference Ecology and new building materials and products. Telč, Výzkumný ústav stavebních hmot, a. s. 2010. p. 311 - 314. ISBN 978-80-87397-02-2.
- [94] MÁŠILKO, J.; ŠOUKAL, F.; KALINA, L.; KOPLÍK, J.; REPKA, M. Increases in water resistance of macro-defect-free composites. Chemické listy. 2011. 105(18). p. 930 - 930. ISSN 0009-2770.
- [95] REPKA, M.; ŠOUKAL, F.; MÁŠILKO, J.; JASKOWIECOVÁ, L.; STRAKA, R.; WIRTHOVÁ, M. Effect of organotitanate crosslinking agent on gelation of polyvinyl alcohol. Chemické listy. Brno. 2011. 105(18). p. 871 - 871. ISSN 0009-2770.
- [96] MÁŠILKO, J. Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 102 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
- [97] KALINA, L., MÁŠILKO J., KOPLÍK, J. ŠOUKAL, F. XPS characterization of polymer-monocalcium aluminate interface, Cement and Concrete Research 66 (2014) 110-114.
- [98] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, in: J. Chastain (Ed.), Handbook of X-Ray Photoelectron Spectra—A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, Perkin-Elmer, Eden Prairie, Minnesota, 1992, p. 41.
- [99] L. Sandrin, E. Sacher, X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface. Appl. Surf. Sci. 135 (1998) 339-349.
- [100] M. Bou, J.M. Martin, Th. Le Mogne, Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS. Appl. Surf. Sci. 47 (1991) 149-161.
- [101] S. Akhter, X.L. Zhou, J.M. White, XPS study of polymer/organometallic interaction: trimethyl aluminum on polyvinyl alcohol polymer. Appl. Surf. Sci. 37 (1989) 201-216.

8 ABSTRACT

The thesis „Polymer-cement binders“ deals with the study of so called macrodefect-free (MDF) composites based on aluminate cement and poly(vinyl alcohol acetate). The attention was focused on the changes of mechanical properties influenced with moisture, the increasing of moisture resistance, kinetics and mechanism of aluminate cement hydration, the mechanochemical activation during the processing of MDF composites and finally the MDF composites utilization within the refractory applications.

The twin-roll mixer and extruder of own construction has been used for preparation and high-shear processing of MDF composites. The structure of MDF composites was observed by several microscopic techniques, i.e. scanning electron microscopy (SEM) combined with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) and electron back-scattering diffraction (EBSD), further Raman microscopy and light microscopy. The chemical and phase composition was studied with powder X-ray diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectrometry (XPS), infra-red Fourier-transformed spectrometry (FT-IR) and finally thermal analysis methods like thermogravimetric and differential thermal analysis combined with effluent gas analysis (TG-DTA-EGA). The behavior of materials at high temperatures was monitored with thermo-mechanical analysis (TMA) and heating microscopy. The kinetics of hydration of aluminate cement clinker minerals was measured with semiadiabatic and isothermal calorimetry.