



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HYBRIDNÍ SMĚSI NA BÁZI
RECYKLOVANÝCH PLASTŮ
HYBRID BLENDS OF RECYCLED PLASTICS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Ing. Miroslav Černý

ŠKOLITEL
SUPERVISOR

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.

BRNO 2017

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Ing. Miroslav Černý**
Studijní program: Makromolekulární chemie
Studijní obor: Chemie makromolekulárních materiálů
Vedoucí práce: **prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.**
Akademický rok: 2017/18

Název dizertační práce:

Hybridní směsi na bázi recyklovaných plastů

Zadání dizertační práce:

Cílem práce je příprava a strukturně–termomechanická charakterizace binárních, ternárních a vyšších směsí obsahujících frakce drcené pryže, recyklovaný PET a další komponenty na různých rozměrových škálách pojené PUR matricí. Získané poznatky o vztazích mezi strukturními proměnnými a termomechanickými vlastnostmi mohou najít využití při návrhu materiálů pro opravy vozovek.

Termín odevzdání dizertační práce: 30.10.2017

Ing. Miroslav Černý
student(ka)

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Práce popisuje vztah mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi v případě hybridních směsí. Ty jsou složeny z polyuretanových matric (případně polyuretan-močovinných matric nebo směsí polyuretanu a anorganických plniv), rozdílných frakcí pryže jako plniva a případně výztuže tvořené PET monofily. Mechanické chování bylo studováno tahovými zkouškami. Studované mechanické vlastnosti zahrnují modul pružnosti v tahu, napětí a prodloužení na mezi pevnosti a měrnou spotřebu energie na dosažení mezi pevnosti. Připravené materiály jsou přirozeně pórovité. Proto jejich mechanické chování musí být popsáno obecně pro pórovité kompozity. Přítomnost pórovitosti znamená, že je obtížné je popsat modely platnými pro mechanické chování (hlavně modulu pružnosti) nepórovitých kompozitů. Modely jsou také založeny na idealizovaných strukturách na mikroskopické úrovni. V případě pórovitých kompozitů je velmi těžké vytvořit idealizovanou strukturu. Struktura se mění se změnou složení (změna složek nebo jejich podílů). Tyto podmínky vedly k použití odlišného přístupu k popisu vztahu struktury a zmíněných mechanických vlastností. Zvolený přístup vychází ze znalosti strukturálních parametrů vycházejících z pórovitosti. Strukturální parametry popisují strukturu na makroskopické úrovni. Zahrnují objem meziprostoru (objem mezi částicemi plniva), zaplnění meziprostoru (jak matrice vyplňuje objem meziprostoru) a objemový zlomek matrice. Navržené parametry jsou využity ve vztazích, kde jsou fitovány pomocí mocnin aby proložily hodnoty zvolených mechanických vlastností kompozitů obsahující danou matici a plnivo. Nalezené exponenty jsou potom popsány vlastnostmi matric za zisku vztahů popisujících plněných pórovitých materiálů. Velmi podobný přístup byl zvolen v případě vyztužených kompozitů. Navržené vztahy jsou potenciálně platné pro materiály obsahující pojivou matici, nekonečný počet plniv a jeden druh výztuže.

KLÍČOVÁ SLOVA

PUR/pryž kompozit (i jednotlivě), ternární kompozit, PUR/polyuretan, ricinový olej, odpadní pryž, plnivo, modul pružnosti v tahu, pevnost, pórovitost

ABSTRACT

Work describes the relationship between structure and mechanical properties in case of hybrid mixtures. They are composed from polyurethane matrices (eventually polyurethane-urea or polyurethane-inorganic filler mixtures), different rubber fractions as filler and eventually reinforcement made from PET monofilaments. Mechanical behaviour was studied by tensile testing. Studied mechanical properties include tensile modulus, ultimate strength and strain and also specific energy need necessary for ultimate strength achievement. Prepared materials are naturally porous. Therefore their mechanical behaviour has to be described generally for porous composites. The porosity occurrence means, that it is difficult to describe them by models valid for mechanical behaviour (mainly elastic modulus) of nonporous composites. Models are also based on idealized structures on microscopic level. In case of porous composites, it is very difficult to create any idealized structure. The structure is changed with modifications of composition (change of components or their rates). These conditions have lead to utilizing of different approach how to describe the relationship between structure and mentioned mechanical properties. The chosen approach comes from knowledge about structural parameters coming from porosity. Structural parameters describe the structure on macroscopic level. They include interspace volume (volume lying between filler particles), interspace filling (how the matrix fills the interspace volume) and matrix volume fraction. Proposed parameters are used in relations, where they are fitted by exponents to interlay values of chosen mechanical properties for composites containing discrete matrix and filler. Found exponents are then described by properties of matrices to obtain relations describing properties of filled porous materials. Very similar approach was chosen for description in the case of reinforced composites. Proposed relation are potentially valid for materials containing binding matrix, infinity count of fillers and one kind of reinforcement.

KEYWORDS

PUR/rubber composite (also as separated words), ternary composite, PUR/polyurethane, castor oil, rubber crumb and ground rubber, filler, elastic modulus, strength, porosity

CITACE

ČERNÝ, M. *Hybridní směsi na bázi recyklovaných plastů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 138 s. Vedoucí dizertační práce prof. RNDr. Josef Jančář, CSc..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Je mnoho lidí, kterým mám za co poděkovat. Děkuji především svému vedoucímu prof. RNDr. Josefu Jančářovi. CSc., dále Ing. Radce Bálkové, Ph.D., Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D., svým mnoha kolegům a své rodině. Děkuji za odborné konzultace, inspirativní myšlenky, vytvoření příjemného pracovního prostředí, pomoc s měřeními, vynaložený čas a obecně za podporu v mém studiu.

OBSAH

1	ÚVOD	8
2	TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1	POLYURETANY	9
2.1.1	Základní principy	9
2.1.2	Vliv flexibility řetězců na vlastnosti PUR.....	10
2.1.3	Vliv funkčnosti reaktantů na vlastnosti PUR	11
2.1.4	Vliv reaktantů a aditiv na napěnění PUR.....	11
2.1.5	Vliv katalyzátorů a inhibitorů na vlastnosti PUR.....	12
2.1.6	Vliv změkčovadel na vlastnosti PUR.....	12
2.2	VYBRANÉ TYPY PUR – SLOŽENÍ A VLASTNOSTI.....	12
2.2.1	Elastomery.....	13
2.2.2	Zalévací hmoty	14
2.2.3	Měkké a středně tvrdé pěny	14
2.2.4	Tvrde pěny	15
2.3	PŘÍPRAVA POLYURETANŮ ZA LABORATORNÍCH PODMÍNEK.....	16
2.4	POUŽITÁ PRYŽ	17
2.5	NEELASTICKÁ PLNIVA	18
2.5.1	Úvod.....	18
2.5.2	Vybrané sledované parametry	19
2.6	VLIV ELASTICKÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI PUR	22
2.6.1	Teplota skelného přechodu v kompozitech PUR/pryž	23
2.6.2	Mechanické a tribologické vlastnosti	23
2.6.3	Tepelná stabilita	25
2.7	VLIV NEELASTICKÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI PUR	26
2.7.1	Vliv mikročástic různého složení	26
2.8	VLIV PLNIV NA PUR PĚNY	26
2.8.1	Vliv elastických plniv na útlumové vlastnosti a strukturu	27
2.8.2	Vliv neelastických plniv	27
2.9	TERNÁRNÍ PLNĚNÉ KOMPOZITY.....	28
2.10	VYUŽITÍ PET	29
2.11	VYUŽITÍ MATERIÁLŮ ZALOŽENÝCH NA PRYŽI POJENÉ POLYURETANY	29
2.12	VZTAH MECH. VLASTNOSTÍ A STRUKTURY PÓROVITÝCH MATERIÁLŮ.....	31
2.12.1	$E = f(n)$ – teoretické vztahy pro 1-složkové materiály	31
2.12.2	$E = f(n)$ pro 1-složkové anorganické materiály	32
2.12.3	$E = f(n)$ pro 1-složkové polymerní materiály	35
2.12.4	$E = f(n)$ pro kompozitní materiály.....	35
2.12.5	$\sigma = f(n)$ pro 1-složkové materiály.....	37
2.12.6	$\sigma = f(n)$ pro kompozitní materiály	37
3	CÍL PRÁCE	41
4	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	42
4.1	POUŽITÉ CHEMIKÁLIE	42
4.2	POUŽITÉ MATERIÁLY	42
4.3	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES PRO TAHOVOU ZKOUŠKU	46

4.4	METODY	47
4.4.1	Elektronová mikroskopie (SEM)	47
4.4.2	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)	48
4.4.3	Stanovení teploty skelného přechodu (T_g) pomocí DSC.....	48
4.4.4	Titrační stanovení NCO skupin v předpolymeru PU4223CS.....	49
4.4.5	Stanovení nízkomolekulárního podílu v polyuretanech	49
4.4.6	Tahová zkouška.....	50
4.4.7	Měření hustoty jednotlivých složek kompozitů	51
4.4.8	Měření skutečné hustoty a pórovitosti zkušebních těles	53
4.4.9	Výpočet hodnot odvozených strukturních parametrů zkušebních těles	53
4.4.10	Odvozené zpracování dat – hledání koeficientů mocninné funkce	54
4.5	SEZNAM PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ	56
5	VÝSLEDKY A DISKUZE	58
5.1	...POUŽITÉ MATRICE	58
5.2	...STRUKTURA PÓROVITÝCH KOMPOZITŮ V ZÁVISLOSTI NA SLOŽENÍ.....	61
5.3	...MECH. VLASTNOSTI PÓROVITÝCH KOMPOZITŮ V ZÁVISLOSTI NA SLOŽENÍ 70	
5.4	...ZÁVISLOST MECH. VLASTNOSTÍ PÓR. KOMPOZITŮ NA STRUKTUŘE	71
5.4.1	Základ + Linearizace vztahů	71
5.4.2	7 požadavků na podobu a vlastnosti hledaného zobecněného vztahu	73
5.4.3	Úpravy vztahu vedoucí ke splnění požadavků na zobecněný vztah.....	73
5.4.4	Nalezené zobecněné vztahy a jejich značení v práci.....	73
5.4.5	Nalezené vztahy a základní požadavky (č. 1-4)	74
5.4.6	Nalezené vztahy a proložitelnost dat (požadavek č. 5)	74
5.4.7	Nalezené vztahy a interpretovatelnosti mocnin (požadavek č. 6)	76
5.4.8	Změna vztahů se změnami jednotek	77
5.4.9	Nalezené vztahy a platnost pro zjednodušené systémy (požadavek č. 7)	79
5.4.10	Podobnost získaných vztahů v případě E a σ_{Fmax}	80
5.4.11	Pórovitá matrice jako součást kompozitu.....	81
5.4.12	Zobecnění vztahů pro všechna plniva	82
5.4.13	Vyztužené pórovité kompozity	87
6	ZÁVĚR.....	92
7	SEZNAM LITERATURY	94
8	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	99
9	PŘÍLOHY	102
9.1	DOPLNĚK KAPITOLY 5.1	102
9.2	DOPLNĚK KAPITOLY 5.2	106
9.3	DOPLNĚK KAPITOLY 5.3	112
9.4	DOPLNĚK KAPITOLY 5.4.6.....	116
9.5	DOPLNĚK KAPITOLY 5.4.7	119
9.6	DOPLNĚK KAPITOLY 5.4.11	127
9.7	DOPLNĚK KAPITOLY 5.4.12	128
9.8	DOPLNĚK KAPITOLY 5.4.13	131
10	REJSTRÍK ROVNIC, TABULEK A OBRÁZKŮ	137

1 ÚVOD

Pod názvem práce „Hybridní směsi na bázi recyklovaných plastů“ se skrývají materiály založené na polyuretanové matici plněné recyklovanou pryžovou drtí. Jedná se o již delší dobu využívané materiály – především ve stavebnictví jako povrchy hřišť a běžeckých drah, chodníky a obrubníky, obklady kolejnic (kvůli schopnosti tlumit vibrace a hluk). Využití se však nepojí s poznatky ohledně vztahů struktury a mechanického chování a je založeno na odzkoušení materiálů v praxi. Cílem práce je nalézt chybějící vztah struktury a mechanického chování. Uvedené materiály patří mezi pórovité kompozitní materiály a formálně se dají označit za polymerbetony. To znamená, že nalezený(é) vztah(y) by měl(y) umět popsat mechanické chování pórovitých kompozitů.

K popisu vztahu struktury a modulu pružnosti kompozitních materiálů (avšak nepórovitých!) se obvykle používají modely (např. Kernerův). Tyto modely standardně pracují s idealizovanou strukturou (úroveň jedné částice plniva daného tvaru nebo jednoho vlákna v matici) daného materiálu a pomocí dané struktury a chování jednotlivých složek popisují chování plněného (či vyztuženého) systému. Uvedený systém (PUR + recyklovaná pryž coby drť) je totiž vším, jen ne systémem se snadno utvořitelnou idealizovanou strukturou. Dalo by se i říci, že co složení, to jiná struktura (složením se poměry i chemická podstata složek). Vše v materiálu je nepravidelné – částice plniva i jejich pojení nebo obklopení maticí. Při tvorbě práce nebyly dostupné ani připravené složky bez pórovitosti, a tedy nebylo známo jejich přesné mechanické chování, jež by bylo k použití modelů třeba. Dostupná literatura týkající se popisu chování pórovitých materiálů zahrnuje většinou jen jednosložkové materiály a většinou se jedná jen o fitování dat. Výjimečné byly pokusy upravit nějaký model (Griffithův model šíření trhliny, Halpin-Tsai) k popisu pórovitého materiálu s více složkami. V této práci se tak navrhuje zcela nové vztahy popisující modul pružnosti, napětí a prodloužení na mezi pevnosti a měrnou energii potřebnou k dosažení mez pevnosti (vše v tahu). Mez kluzu se vynechává, v případě studovaných materiálů nebývá obvykle zřetelná. Popis vlastností závisí na strukturních parametrech vycházejících z pórovitosti materiálu. Vztahy jsou tvořeny fitováním dat a následným popisem získaných koeficientů.

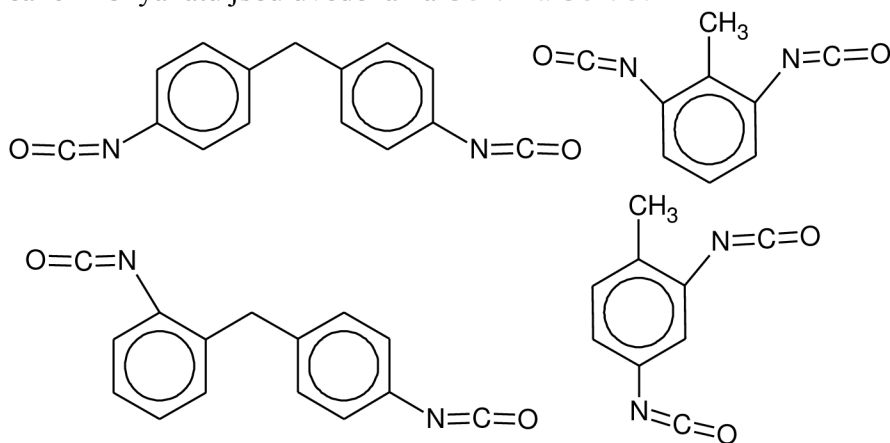
Práce je členěna na řešerši zabývající se jednotlivými složkami materiálu (PUR, plniva – pryž i anorganika, PET jako případná výztuž). Dále jsou shromážděny informace o pórovitých jedno- i vícesložkových materiálech a vztazích, jež popisují jejich chování, většinou se ale jedná o fitování dat. V experimentální části jsou popsány použité materiály a metody, a taky jsou zde popsány matrice včetně jejich chování, neboť ty jsou jen předstupněm k přípravě kompozitů. Kapitola „Výsledky a diskuze“ se věnuje již pouze kompozitním materiálům a obsahuje nejdřív porovnání mechanického chování a složení (jen graficky) a následně i struktury (pomocí vztahů). Mnohé části práce v kapitolách „Experimentální část“ a zejména „Výsledky a diskuze“ na sebe navazují. Při čtení doporučuji tedy číst spíše postupně a nepřeskakovat. Mohlo by to vést k nepochopení předkládaných informací. Je třeba si uvědomit, že problematika mechanického chování pórovitých materiálů není jednoduchá záležitost, a tedy ani práce nemůže být jednoduchá a její čtení a porozumění si vyžádá určitý čas.

2 TEORETICKÁ ČÁST

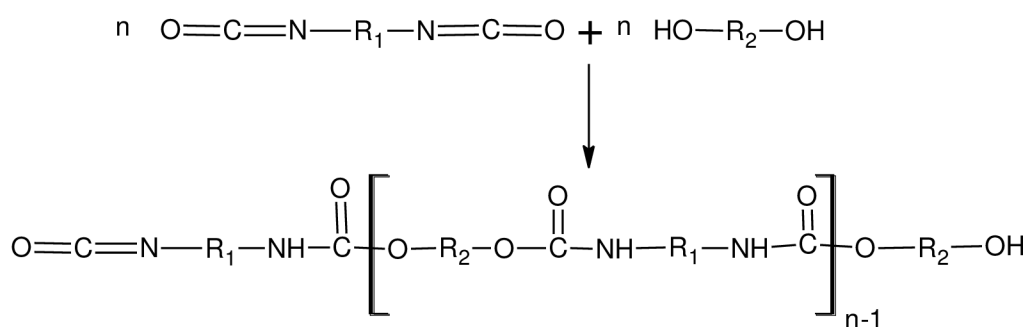
2.1 Polyuretany

2.1.1 Základní principy

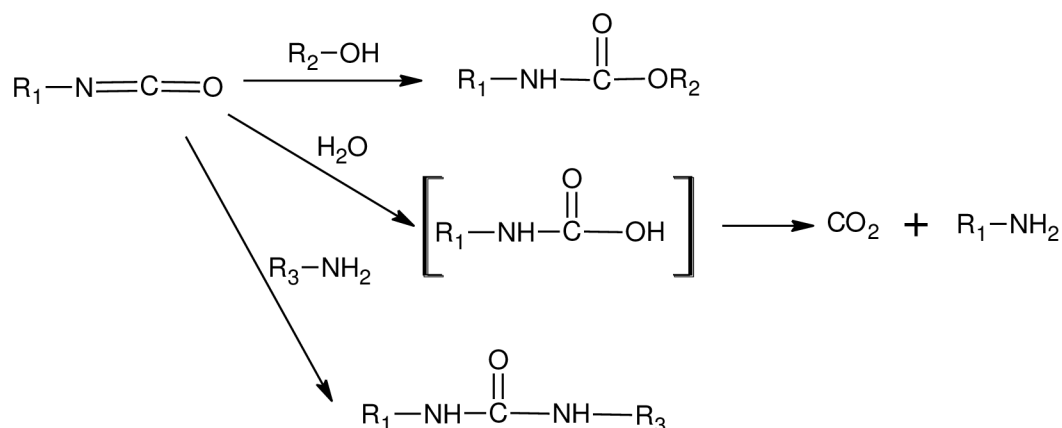
Vlastnosti polyuretanů (PUR) závisí hlavně na chemickém složení. Chemicky jsou PUR produkty reakce mezi izokyanáty a polyoly (polyesterové polyoly či polyéterové polyoly). Např. modul pružnosti v případě PUR elastomerů vzroste asi 2,5× při použití 4,4'-methylendifenyl-diisokyanátu (MDI, **Obr. 1**) oproti toluendiizokyanátu (TDI, **Obr. 1**). Při užití 1,5-naftylendiisokyanátu (NDI) oproti MDI se růst modulu pružnosti opakuje. Vlastnosti závisí nejen na použitých reaktantech, ale i na jejich stavu – konkrétně polyoly je třeba zbavit vody, pokud nemá výsledný produkt obsahovat bubliny. Základní reaktanty je možno doplnit dalšími látkami – glykoly či diaminy, jež reagují obdobně jako polyoly a působí jako prodlužovače řetězce (extendery) [1] Reakční schémata vzniku polyuretanu a reakcí izokyanátů jsou uvedena na **Obr. 2** a **Obr. 3**.



Obr. 1: Nejpoužívanější izokyanáty pro výrobu polyuretanů: MDI ~ methylendiphenyl-diizokyanát (vlevo nahoře 4,4' izomer, vlevo dole 2,4'-izomer) a TDI ~ toluendiizokyanát (vpravo nahoře 2,6 izomer, vpravo dole 2,4 izomer).



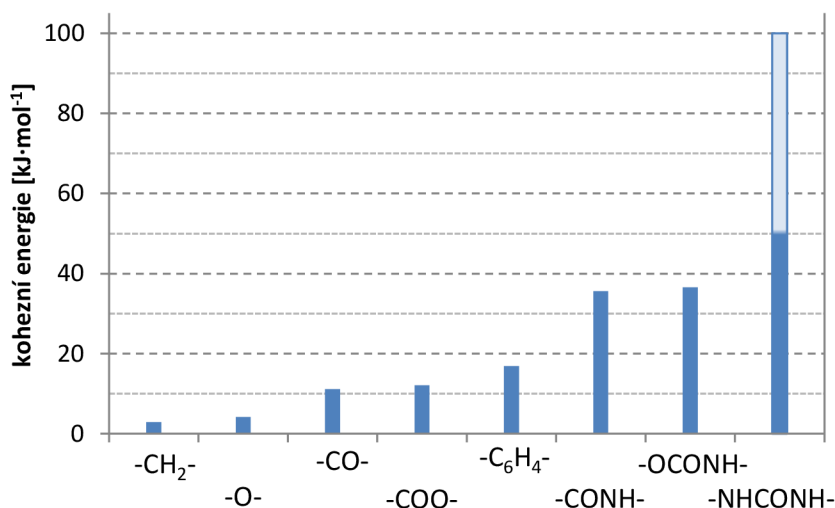
Obr. 2: Obecné schéma vzniku polyuretanu z diizokyanátu a diolu.



Obr. 3: Chemické reakce izokyanátu s alkoholem (vzniká uretanová skupina), vodou (vzniká amin) a aminem (vzniká močovinná skupina).

2.1.2 Vliv flexibility řetězců na vlastnosti PUR

Flexibilita řetězce závisí na chemickém složení (obsažených skupinách). Různé skupiny mají různou kohezní energii. Základem je hodnota $12,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, což je energetická bariéra pro rotaci C-C vazby. Pokud je segment řetězce tvořen skupinami s nižší hodnotou kohezní energie, je segment považován za flexibilní a naopak. Kohezní energie jednotlivých skupin je ukázána v **Obr. 4**. Důležitý je poměr flexibilních a rigidních částí řetězce. Při větším podílu flexibilních segmentů se změní tvar tahové křivky – při dané hodnotě napětí nastane vyšší deformace, resp. stejná deformace bude dosažena při nižším napětí. Podobný efekt nastane při zmenšení délky flexibilních segmentů za jinak stejného podílu flexibilních a rigidních částí řetězce. Aby se výsledný materiál choval elasticky, musí mít měkké segmenty molekulovou hmotnost v rozmezí $1000\text{-}4000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Obr. 4: Kohezní energie jednotlivých skupin vyskytujících se v PUR řetězcích [1].

Rigidní části řetězce mají tendence se vázat s dalšími rigidními částmi přes vodíkové můstky a vznikají tak tvrdé domény. Měkké segmenty mají tendenci se separovat do domén tím více, čím větší je jejich délka a čím méně jsou polární. Výsledný PUR tak mívá mikroheterogenní strukturu [1]. Ve struktuře PUR dochází k různému chování tvrdých a měkkých domén při zatížení. Ve tvrdých doménách dochází k přerušení stávajících

vodíkových můstků a vzniku nových, energeticky méně výhodných, vodíkových můstků. Tj. dojde k plastické deformaci. Měkké segmenty řetězců budou při zatížení měnit polohu a mohou se přemístit přes tvrdé domény. Měkké domény jako takové se chovají elasticky a mohou dosahovat značné tažnosti. Podmínkami jsou nízká hodnota T_g a amorfnost. Elasticita výsledného materiálu je potlačena při podílu tvrdých domén větším než 50 % kvůli potlačení mobility měkkých segmentů [1] [2].

Existují i polyuretany, jejichž řetězce neobsahují zároveň tvrdší a měkkí segmenty. Je více druhů takových polyuretanů. První může být založený např. na hexamethylendiizokyanátu a butan-1,4-diolu. Vzniklé řetězce se strukturou podobají polyamidům a obsahují mnoho vodíkových můstků. Polymer je tak krystalický, tvrdý a pevný. Jinak se bude chovat PUR založený na TDI a diethylenglykolu. Vzniklé řetězce budou rigidní bez schopnosti se pravidelně uspořádat v prostoru. Výsledný amorfni materiál bude transparentní a tvrdý. Třetím typem bezsegmentového PUR je elastomer založený na 2-funkčních polyesterech nebo polyétherech, jež jsou amorfni a mají dlouhé řetězce. Poměr skupin OH a NCO je ekvimolární. Výsledkem je elastomer. Tvrdost a pevnost takového materiálu je nízká. Důvodem je, že mezi řetězci působí jen slabé van der Waalsovy interakce [2].

2.1.3 Vliv funkčnosti reaktantů na vlastnosti PUR

Polyuretany lze rozdělit podle toho, zda reaktanty byly výhradně 2-funkční nebo jestli byla část reaktantů vícefunkční. Při použití pouze 2-funkčních reaktantů vznikají lineární řetězce. Takové polyuretany je možno zpracovávat nad teplotou tání tvrdých segmentů řetězců jako termoplasty. Většina polyuretanů (měkké i tvrdé pěny, nenapěněné materiály) jsou zesíťované systémy. Tání tvrdých segmentů se projeví pouze jako měknutí. Nejsou tudíž termoplastické. Chování zesíťovaných systémů závisí na hustotě sítě. Vyšší hustota sítě vede k vyšší hodnotě T_g , poklesu tendence ke krystalizaci, k růstu pevnosti a snížení tažnosti materiálu. Mezi zesíťované polyuretany lze zařadit i systémy tvořené lineárními řetězci, pokud tyto obsahují měkké a tvrdé segmenty, dochází ke vzniku domén, což způsobí fyzikální zesíťování [2].

2.1.4 Vliv reaktantů a aditiv na napěnění PUR

Drtivá většina polyuretanů se produkuje ve formě pěn. Možností jak získat pěnu nebo upravit její vlastnosti je více. To zda bude pěna tvrdá nebo měkká bude samozřejmě záviset na rigiditě nebo flexibilitě řetězců. Pěny se však od hutných polyuretanů liší principiálně napěněním. Pěnu je možno získat použitím reaktantů obsahujících karboxylové skupiny. Reakcí karboxylové skupiny s izokyanátovou skupinou vzniká anhydrid. Ten je nestabilní a odštěpuje CO_2 , jež způsobí napěnění. Podobné je to s reakcí izokyanátové skupiny s vodou. Vzniklá skupina $-\text{NH}-\text{COOH}$ je nestabilní a odštěpuje opět CO_2 . Následně vzniká amin (*Obr. 3*) reagující s izokyanátem za vzniku močovinové skupiny $-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}-$ (viz. *Obr. 4*). Tyto skupiny však materiál ztužují a jejich větší zastoupení je nežádoucí pro měkké pěny. V případě měkkých pěn je proto vhodné zajistit napěnění jinými napěňovacími. Používají se halogenované uhlovodíky, které ale působí nepříznivě na životní prostředí a je snaha si vystačit s reakcemi produkujícími CO_2 [3].

2.1.5 Vliv katalyzátorů a inhibitorů na vlastnosti PUR

Nejde jen o urychlení vytvoření polyuretanu jako takového, ale i o výslednou strukturu produktu. Některé látky např. katalyzují reakci NCO skupin s OH či NH₂ skupinami, jiné urychlují cyklizační reakce izokyanátových skupin. Také mohou působit ve prospěch reakce NCO skupin s vodou nebo alkoholy a tím ovlivnit napětí získaného PUR. Katalyzátory musí být dostatečně elektrofilní nebo nukleofilní, aby mohly napadnout rezonančně stabilizovanou NCO skupinu [1] [2].

Jako katalyzátory tvorby PUR se používají především terciální aminy (nejvyšší účinnost má DABCO – diazabicyklooktan) a organické sloučeniny cínu (dibutylcín dilaurát, cínoktoát...). Účinné jsou však i organické sloučeniny jiných kovů (Bi, Hg, Pb, Zn, ...). Terciální aminy lépe katalyzují reakci NCO skupin s vodou, zatímco organocínaté (ičitě) sloučeniny jsou vhodnější pro reakce NCO skupin s alkoholy. Katalytické účinky pro NCO/OH reakci mohou mít i některé další sloučeniny jako např. sodné soli karboxylových kyselin [1] [2].

Některé sloučeniny mohou podpořit cyklizaci NCO skupin za vzniku trimeru (nevzniká polyuretan ale polyizokyanurát). Patří sem aminy, fosfiny, alkoxidy, oxidy kovů, kovové soli karboxylových kyselin a organokovové sloučeniny [2].

Pro lící elastomery se mohou použít jak aminy, tak sloučeniny kovů. Jako příklad pro nízkoteplotní přípravu je uveden p-nitrofenoxid sodný [2].

Mezi inhibitory reakcí vedoucích k PUR mohou patřit Brönstedovy nebo Lewisovy kyseliny bránící přenosu protonu na NCO skupinu. Mezi inhibitory patří např. HCl, benzoylchlorid a p-toluensulfonová kyselina, jež se používají ke stabilizaci izokyanátů nebo sloučeniny mědi či zinku [1] [2].

2.1.6 Vliv změkčovadel na vlastnosti PUR

Změkčovadla [4] jsou obecně nízkomolekulární látky přidávané do polymerních materiálů ke zvýšení jejich flexibility. Změkčovadla interagují s řetězcí na molekulární úrovni a zvyšují mobilitu řetězců, což snižuje hodnotu T_g. Mohou také zlepšit zpracovatelnost. Měly by to být netěkavé látky s nízkou mobilitou tak, aby se jejich koncentrace v materiálu s časem nesnižovala. Plastifikátory (jak se změkčovadlům také říká) se mohou používat i v případě PUR. Zde je třeba si uvědomit mikroheterogenní strukturu materiálu založenou na doménách složených z rigidních nebo flexibilních řetězců. Plastifikátor je schopný ovlivnit T_g těch domén, s jejichž řetězcí je schopný interagovat. V knize Handbook of Plasticizers [4] je uveden seznam průmyslově používaných plastifikátorů, kde je pro každou skupinu látek uvedeno, pro jaké polymerní materiály by mohla být vhodná. Pro polyuretany by mohly být vhodné benzoany, dibenzoany, chlorované parafíny, citrany, glykolétery a jejich estery, fosforečnany (estery, ne soli) a ftalany, izoftalany a tereftalany (též ftaláty, izoftaláty a tereftaláty).

2.2 Vybrané typy PUR – složení a vlastnosti

Tato práce se zabývá hybridními systémy obsahujícími polyuretany coby matici. Polyuretany jsou však různorodou skupinou, co se týká složení a vlastností. Lze je zhruba rozdělit podle toho, zda jsou/nejsou napětěné a dále zda jsou/nejsou elastické. Těmto kategoriím také odpovídají podnadpisy v této kapitole.

2.2.1 Elastomery

Polyuretanové elastomery obecně [1] se vyznačují oproti jiným elastomerům vysokou hodnotou modulu pružnosti, odolností proti otěru, resiliencí (absorpcí velkého množství energie při mechanickém namáhání za současné elasticity), vysokou pevností v tahu (až 60 MPa), prodloužením při přetržení (600-900 %) a jsou schopné snášet vyšší zatížení než jiné elastomery. Jsou odolné vůči povětrnosti, ozónu a rozpouštědlům. Mohou být tvořeny lineárními řetězci i sítěmi. Vlastnosti závisí na molekulové hmotnosti řetězců, příp. molekulové hmotnosti mezi uzly sítě a schopnosti krystalizovat. Platí, že molekulová hmotnost mezi uzly by měla být co nejvyšší, aby mohla nastat co nejvyšší vratná deformace.

Z hlediska přípravy jsou zajímavé licí elastomery [2], jež lze rozdělit dle teploty přípravy na vytvrzované za vysokých a nízkých teplot. Vysokoteplotní systémy vykazují vyšší hodnoty fyzikálních vlastností. Jsou založeny na polyesterových polyolech a na polytetramethylenglykolu. Nízkoteplotní jsou založené většinou na bi- nebo trifunkčním polypropylenglykolu. Kromě teploty je možno rozlišovat i počet stupňů. Při 1-stupňovém procesu jsou obě složky (izokyanát a polyol) smíchány a hned dojde k jejich reakci. Intenzita reakce závisí na reaktivitě složek a na přítomnosti, typu a množství katalyzátoru. Nevýhodou tohoto způsobu přípravy je možnost přehřátí, neboť reakce je exotermní. Mohou tak vzniknout nehomogenity ve tvaru sítě a jejím chemickém složení vlivem různých typů reakcí probíhajících uvnitř reakční směsi a při jejích okrajích. Komerčně se proto dává přednost vícestupňové syntéze – konkrétně použití předpolymerů [2].

Polyestery a polyétery [2] bývají jen slabě krystalické nebo amorfní. Tak se získá měkká hmota, jejíž řetězce mají vysokou molekulovou hmotnost a jsou minimálně zesíťované – pokud se nepoužije vícefunkční polyol. Wirpsza [1] graficky porovnává stupeň zesíťování či větvení licích PUR elastomerů oproti jiným typům PUR. Ten je vyšší než u elastických vláken ale menší než v případě měkkých pěn. Ve stejném grafu na druhé ose je vyjádřena tuhost řetězce, intermolekulární přilnavost (koheze) a krystalinita. Tyto vlastnosti mají v případě licích elastomerů nízké hodnoty a jsou srovnatelné např. s měkkými pěny. Důležité je uvést, že graf nemá měřítko a jde jen o relativní porovnání různých skupin PUR ohledně zmíněných vlastností [1].

Podíl NCO a OH skupin je u licích elastomerů přibližně ekvimolární [2]. Použití izokyanátů jako MDI a TDI není vhodné kvůli těkavosti. Místo nich se používají předpolymery s NCO skupinami. Předpolymery s OH skupinami se nepoužívají – mají příliš vysokou viskozitu. Pro nízkoteplotní přípravu je důležitá teplota tání izokyanátu. Pro 4,4' izomer MDI činí 38 °C. Dá se však snížit přidáním 2,4' izomeru, reakcí části MDI s polyolem za vzniku semi-předpolymeru nebo přidáním polymerního MDI. Pro vysokoteplotní přípravu se používají polyoly vzniklé polykondenzací glykolů s kyselinou adipovou nebo polymerací ϵ -kaprolaktonu nebo tetrahydrofuranu ($M = 1000-3000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Naopak polyétery s molekulovou hmotností mezi 600 a $5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ jako poly(oxyethylen) nebo poly(oxyethylen-co-oxypropylen) a nebo ricinový olej se používají při přípravě PUR za nízkých teplot. V knize je pojednáno i o prodlužovačích řetězce – nicméně jen pro vysokoteplotní systém. Z těch by bylo možná vhodné zmínit ty, které se používají současně s MDI, protože tento izokyanát se užívá i v nízkoteplotních přípravách. Jedná se tedy o ethylenglykol, butan-2,3-diol a hexan-1,6-diol [2].

K elastomerům by se daly zařadit i termoplastické polyuretany jež byly prvními syntetickými elastomery schopnými zpracování technologiemi typickými pro termoplasty –

tedy vstřikováním, válcováním či vytlačováním. Jedná se materiály tvořené lineárními řetězci nebo řídkými sítěmi propojenými přes alofanátové a biuretové vazby. Tyto vazby lze vratně rozštěpit zvýšením teploty nad 90-120 °C, což umožňuje opakované zpracování. Používanými izokyanáty jsou MDI a HDI (hexamethylendiizokyanát). Z polyolů jsou používány polyesterové i polyéterové polyoly. Coby prodlužovače řetězce se užívají ethylenglykol či butan-1,4-diol. Mechanické vlastnosti jsou podobné jako u PUR elastomerů obecně [1] [2].

2.2.2 Zalévací hmoty

Reaktanty pro polyuretanové zalévací hmoty sloužící hlavně jako elektrické izolace se dělí na pryskyřici (izokyanátová složka) a tvrdidlo. Jako pryskyřice je obvykle používán polymerní MDI (směs izomerů 2,4 a 4,4') a jako tvrdidla polyéterové a polyesterové polyoly i ricinový olej. Složky nemusí být dobře mísitelné, a proto je třeba je déle (10-15 min) míchat, aby došlo k dobrému vytvrzení. Do směsi je dobré přidávat sušidlo (zeolity), aby nedocházelo k napěnění. Lící pryskyřice je možno aplikovat i ve venkovních podmínkách. Zpracovatelnost po smíchání je obvykle 30-50 min. Pevnost v tahu bývá okolo 3 MPa, prodloužení při přetržení 5-50 % a T_g od -40 do 130 °C. Hodnota T_g bývá nižší při použití polyesterových polyolů oproti polyéterovým. PUR založené na polyesterových polyolech jsou náchylné k hydrolyze [2].

2.2.3 Měkké a středně tvrdé pěny

Pěny se dělí na 2 základní skupiny (měkké a tvrdé). Pěna je považována za měkkou, když je možné ohnout okolo tyče s průměrem 1 palce, tj. 2,54 cm, pěnu o rozměrech 8 palců. Měkké a středně tvrdé pěny se od tvrdých liší otevřeností buněk, kdy při deformaci může materiálem volně procházet vzduch. Platí, že buněčná struktura, která není uzavřená, má dobré tlumicí účinky (vibrace, hluk). Měkké pěny nejsou odolné vůči působení kyselin a zásad, odbarvuje je UV záření, ale snáší většinu organických chemikálií. Měkké pěny si zachovávají elasticitu i za nízkých teplot – až do -40 °C. Na měkké pěny se používají polyéterové i polyesterové polyoly s hydroxylovým číslem 40-160 mg KOH·g⁻¹. Polyesterové polyoly jsou náchylnější k hydrolyze, avšak z nich vytvořené pěny vykazují vyšší pevnost v tahu a tažnost. Na výrobu středně tvrdých pěn se používají vhodné kombinace polyesterových polyolů a izokyanátů. Středně tvrdé pěny měknou až za vyšších teplot, svou vlastní hmotnost udrží za teplot pod asi 90 °C [5].

Výroba měkkých pěn je možná více způsoby [5]. Nejrozšířenějším je 1-stupňový proces, kdy jsou naráz smíchány všechny složky (izokyanát, polyol, voda, akcelerátor, surfaktanty, halogenované uhlovodíky a další aditiva). Takové provedení se však obtížně řídí kvůli vysoké rychlosti reakce. Navíc je reakce exotermní a může dojít ke spálení vnitřku výrobku. Rozšíření tohoto způsobu výroby bylo umožněno tím, že jsou dopředu smíchány složky, jež spolu nereagují (umožněno např. akcelerátory odolnými vůči hydrolyze). Další možností je kvazipředpolymerový způsob. Zde se nechá zreagovat část polyolu s izokyanátem za vzniku předpolymeru s NCO skupinami. K předpolymeru se potom přidávají ostatní složky jako voda, akcelerátor, surfaktant a zbytek polyolu. Předpolymerový způsob se používá zvláště pro polyesterové polyoly a pro pěny s hustotou nad cca 100 kg·m⁻³. V tomto případě se smísí polyol s izokyanátem tak, aby poměr skupin NCO:OH byl 2:1. K předpolymeru se následně přidává voda a akcelerátor. Nevýhodou je

pomalá reakce, vyšší náklady a nižší stabilita pěn. Výhodou je rozložení exotermické reakce do 2 stupňů.

Používané izokyanáty lze rozdělit podle teploty, při které se vyrábějí pěny. Pro směsi lité za vyšších teplot vedoucí k měkkým pěnám se používá TDI jako směs izomerů 2,4 a 2,6 v poměrech 80:20 a 65:35. Druhá varianta je méně reaktivní, ale vzniklé pěny snesou vyšší zatížení. Pro směsi lité za studena se používá TDI (i ve formě předpolymerů) a modifikovaný MDI. Na výrobu středně tvrdých pěn se používají TDI (i předpolymery) a MDI [5].

Z polyolů jsou používány především ty polyéterové s funkčností vyšší než 2 jejichž základem může být glycerol, sorbitol nebo jiné sloučeniny. Z polyéterových polyolů se používá polypropylenglykol, protože na rozdíl od polyethylenglykolu jsou takto připravené PUR pěny odolné vůči vlhkosti. Polyesterové polyoly a ricinový olej se používají málo. Použití polyesterových polyolů vede k vyšší pevnosti a většímu podílu uzavřených buněk v pění. Důležité jsou dlouhé řetězce a co nejmenší větvení. Rostoucí funkčnost vede k vyšší pevnosti v tlaku a nižší dosažitelné deformaci [5].

2.2.4 Tvrdé pěny

Typickými vlastnostmi tvrdých pěn [5] jsou možnost napěnění přímo v místě použití, dobrá adheze, dobrá tepelná odolnost a kombinace vysoké pevnosti a nízké hustoty. Na vlastnosti pěny má vliv průměrná ekvivalentní molekulová hmotnost polyolu (molekulová hmotnost dělená funkčností). Pokud se sníží z $300 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ na $100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, dojde k výrazným změnám. Zvýší se pevnost v tlaku a tahu, vzroste podíl uzavřených buněk, zvýší se tepelná odolnost, sníží se absorpce a prostupnost vody, vzroste T_g a pěna se stane křehčí. Ekvivalentní molekulová hmotnost se počítá stejně ať je pěna připravena v 1-stupňovém procesu nebo přes předpolymer. Obecně jsou tak pro tvrdé pěny vhodné vysoce větvené polyoly s malou molekulovou hmotností. Předpokladem je i rigidita jednotek řetězce polyolu. Dále platí, že změnu vlastností pěny při daném polyolovém systému je možné zrealizovat pouze změnou hustoty. Zvýšení hustoty vede ke zvýšení modulu pružnosti a pevnosti v tlaku i tahu a ke snížení absorpce vody. Pevnost v tlaku je při stejné hustotě pěny vyšší, pokud byl použit polyéterový polyol oproti polyesterovému. Při $48 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ je pevnost v tlaku 0,47-0,48 MPa oproti 0,28-0,35 MPa, při asi $190 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ je to asi 3,9 MPa oproti 2,8-3,0 MPa. Absorpce vody souvisí s podílem uzavřených buněk, jež roste s rostoucí funkčností a klesající ekvivalentní molekulovou hmotností. Pro nejvíce tvrdé pěny je podíl uzavřených buněk 85-95 % při hustotě $32 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Hustota pěn bývá od 8 do $320 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, pod $24 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ nejsou pěny rozměrově stabilní [5].

Z izokyanátů se používají modifikované verze TDI a MDI, zejména polymerní MDI. Důvodem je menší těkavost těchto upravených izokyanátů. Při přípravě se používá i kvazipředpolymerní systém, kdy se část polyolu přidá k izokyanátu (poměr NCO:OH skupin je 4:1) a zbytek polyolu s dalšími látkami se přidá následně [5].

Jako polyoly se používají polyestery a polyétery. Polyesterové polyoly se používají výrazně méně než ty polyéterové – kvůli horší hydrolytické stabilitě. Polyestery bývají založeny na karboxylových dikyselinách jako např. kyselině adipové a na sloučeninách s OH skupinami jako diethylenglykol. Používané polyéterové polyoly mají hydroxylové číslo v rozmezí $300\text{-}600 \text{ mg KOH} \cdot \text{g}^{-1}$, tedy výrazně více než u měkkých pěn. Bývají na bázi větvených sloučenin jako glycerol, trimethylolpropan, sorbitol aj., na něž jsou navázány řetězce na bázi propylenoxidu [5].

2.3 Příprava polyuretanů za laboratorních podmínek

Níže zmiňované směsi PUR/pryž (viz kapitola 2.5) i ternární kompozity [6] [7] byly vytvořeny za vyšší než laboratorní teploty. Záměrem je však vytvářet materiály, kde polyuretanová složka vytvrde i při laboratorní teplotě.

Článků, jejichž hlavní náplní je příprava polyuretanů, případně je příprava PUR jen prostředkem k získání kompozitu, je na webu velké množství. Při přípravě jsou vzorky obvykle temperovány, vytvrzovány ve vakuu či v inertní atmosféře, míchány apod... Reaktanty (polyoly, předpolymery, prodlužovače řetězce) jsou sušeny, aby vzniklý PUR nepěnil. Je jasné, že zmíněné kroky jsou nutné pro použití PUR v mnoha aplikacích anebo i proto, aby PUR daného složení a struktury, a tedy vlastností, vůbec vznikl, či vznikl v nějaké nepřilíš dlouhé době. Naproti tomu článků, které by se věnovaly přípravě PUR za laboratorních podmínek, hlavně teploty, není mnoho. Samozřejmě se počítá s tím, že se téměř nedá vyhnout použití předpolymerů, jež vznikají za jiných než laboratorních podmínek.

Příprava polyuretanů za laboratorní teploty je možná např. s pomocí ricinového oleje. Molekuly tohoto triacylglycerolu jsou tvořeny ohebnými řetězci, které mohou tvořit ohebné části řetězců PUR, a tak zvýšit elasticitu vzniklého materiálu. Ricinový olej coby složku s OH skupinami lze i kombinovat. Příkladem je příprava polyuretanů z polymerního MDI a ricinového oleje (hydroxylové číslo 164,9 mg / g oleje), kde část ricinového oleje může být nahrazena blahovičnickovou smůlou (hydroxylové číslo 435,7 mg / g smůly) při užití dibutylcín dilaurátu coby akcelérátoru [8]. Poměr NCO/OH byl 1:1. Vytvrzení probíhalo ve vakuu. Přídavek smůly vedl ke křehčím a méně tažným vzorkům. Maximální smysluplná náhrada ricinového oleje blahovičnickovou smůlou byla 25 %.

Připravit polyuretan za pokojové teploty lze i s použitím polyesterových polyolů. Zhang a Feng [9] připravili polyoly na bázi kyseliny adipové, ftalanhydridu, trihydroxymethylpropanu a diolů v molárním poměru (1:0,24:0,1:x). Použitými dioly byly ethylenglykol (x=2,25), diethylenglykol (x=2,3), triethylenglykol (x=2,35), butandiol (x=2,3) a hexandiol (x=2,3). Hydroxylová čísla polyolů byla v rozmezí 213-223 mg KOH·g⁻¹. Polyoly byly smíchány s polymerním MDI a dibutylcín dilaurátem (akcelérátorem) a tvrzení probíhalo za laboratorní teploty po 7 dní. Poměr NCO/OH skupin byl 1,2. Podle uvedeného pořadí diolů klesala hodnota T_g polyolu (od -60 po -70 °C) a dále i pevnost v tahu (asi 8 → 5 MPa), tvrdost Shore A (94 → 85°) a absorpce vody (5,3 → 2,3 %) hotových polyuretanů.

Jiang a kol. [10] připravili nanokompozity na bázi PUR tvrzeného za pokojové teploty a montmorillonitu. Reaktanty tvorby PUR byly glycerol polyoxypropylenether, methylen-bis-ortho-chloroanilin (prodlužovač řetězce) a TDI. Finální dotvrzení (přidání prodlužovače řetězce k produktu z polyolu a TDI) probíhalo po 24 h za laboratorní teploty. Získaný PUR měl hodnotu T_g přibližně -44 °C. Hodnoty pevnosti v tahu a prodloužení při přetržení byly pro neplněný PUR 7,25 MPa a 275 % (odečteno z grafů ve zdroji) [10].

Mussati a kol. [11] připravovali kompozity s PUR maticí plněné oxidem železitým. Samotný PUR byl připraven smísením polyolu a izokyanátového předpolymeru. Polyol vznikl reakcí ricinového oleje s 3-funkčním polyesterem. Předpolymer byl na bázi MDI a ricinového oleje. Vytvrzování probíhalo po dobu 6 h za laboratorní teploty, část doby byl zvýšen tlak kvůli zamezení tvorby bublin. Modul pružnosti v tahu připraveného polyuretanu byl přibližně 2,5 MPa, pevnost v tahu cca 3 MPa.

Licím hmotám na bázi PUR se věnoval Montesano [12]. Vždy byl nejprve smísen triethylendiamin (DABCO) s polyolem. Potom došlo ke smíchání s předpolymerem s NCO skupinami a vytvrzení za pokojové teploty. Data týkající se reaktantů jsou ukázána v **Tab. 1**. Bylo připraveno celkem 14 různých typů polyuretanů (různé kombinace polyolu a izokyanátu, i různé poměry OH/NCO). Měřeny byly např. hodnoty pevnosti v tahu, jež se pohybovaly v rozmezí 0,55-14,1 MPa a tažnosti s rozmezím 45-175 %.

Tab. 1: Informace k reaktantům použitým pro tvorbu PUR. Předpolymery s NCO skupinami byly na polyesterové bázi odvozené od ricinového oleje [12].

reaktant	Polycin U-56	Polycin U-63	Solithane 113	Polycin 12	Polycin 52	DB Oil
NCO [%]	10	13,6	10	-	-	-
OH číslo [mg KOH·g ⁻¹]	-	-	-	370	340	163
funkčnost	-	-	-	4,2	2,9	2,7

I Song a kol. [13] se zabývali přípravou polyuretanů za pokojové teploty. Jako polyol použili kopolymer kyseliny adipové, hexandiolu a propan-1,2-diolu. Jako prodlužovač řetězce byl užit butandiol. Byly použity různé izokyanáty jako MDI (4,4' izomer), metaxylendiizokyanát (XDI) a TDI (2,4 izomer). Polyol byl vždy smísen s izokyanátem za vzniku předpolymeru a nakonec byl přidán butandiol (až tato následná fáze probíhala za laboratorní teploty). V článku jsou zmíněny hodnoty T_g (-37 až -7 °C) a T_m (140 a 178 °C) připravených polyuretanů

2.4 Použitá pryž

Světová spotřeba pryže byla 24 845 kt v roce 2010 [14]. Přibližně 65 % bylo využito na výrobu pneumatik. Taková míra spotřeby vede k velkému objemu odpadu. Je výzvou jej zpracovat neboť použité pneumatiky v případě skládkování zabírají zbytečně prostor. Recyklací pryže by se naopak mohlo uspořit mnoho surovin. Vždyť v roce 2010 dosloužilo v EU (+ Norsko a Švýcarsko) celkem 3 273 kt pneumatik (z toho 614 kt v Německu, 57 kt v ČR atd...) [14].

V případě osobní pneumatiky je hmotnost 7-9 kg, u nákladní 50-80 kg a liší se i jejich složení. Složení pneumatik je následující (vždy os./nákl. v %): pryž 48/43, saze 22/21, kovy 15/27, textil 5/0, ZnO 1/2, síra 1/1 a aditiva 8/6. Chemické složení samotné pryže (mimo aditiva) se liší výrobek od výrobku. Jako jisté vodítko se uvádí, že pryž z pneumatik je tvořena z NR (30 %), SBR (40 %), BR (20 %) a butylkaučuku (zbytek, může být halogenovaný). V 1 kg pneumatiky se nachází 128 MJ energie, v případě energetického zpracování se však získá jen 30 MJ. Naopak jen 6,8 MJ je zapotřebí k zisku 1-1,5 kg pryžové drti, což vede ke snaze takovou drť co nejvíce využít. V současné EU to s využitím pneumatik vypadá následovně – 34 % skončí na skládce, 11 % tvoří vývoz (a znovupoužití), 12% získá novou šanci protektorováním, 22 % je využito coby zdroj energie a 21 % podléhá materiálové recyklaci [14]. V případě materiálové recyklace se jedná o využití pryžové drti coby plniva do asfaltových směsí nebo je možno drť pojit polyuretany. Pojení polyuretanem se používá pro materiály sloužící k tlumení hluku a vibrací – zejména v dopravě, a dále pro materiály na povrchy hřišť, stájí, sportovních ploch, chodníků, na obrubníky aj..

Recyklace pneumatiky začíná drcením, oddělí se kovy a textil a získaná pryž se mele (za okolní teploty za sucha či mokra nebo za zvýšené či snížené teploty) a získané částice se třídí dle velikosti. Mletí za vyšších teplot (nad 130 °C) produkuje částice o velikosti 1-6 mm, mletí při běžné teplotě (do 130 °C) až 200 µm, pokud je to mletí za mokra, tak až pod 100 µm. Různé technologie vedou k různému stavu povrchu částic drti. Nejšetnější je z chemického hlediska kryogenní mletí pod teplotou skelného přechodu pryže neboť při okolní a vyšší teplotě dochází k oxidaci pryže a při zvýšené teplotě i k částečné devulkanizaci. Tvar povrchu je plochý, pokud bylo mletí kryogenní, v ostatních případech je více členitý. [14].

Na údajích z jednoho staršího zdroje [15] lze ilustrovat, jak složité to může být se složením pneumatik – a to jen, co se týče použitých druhů pryží. Příslušná data jsou ukázána v **Tab. 2**. Jsou tu také ukázány hodnoty T_g jednotlivých druhů pryže [16].

Tab. 2: Hodnoty T_g pro jednotlivé typy pryže obsažené v pláštích pneumatik [16] a složení pláštů různých typů pneumatik (jen pryžová složka) [15].

typ pryže → T_g , typ pláště ↓	SBR	BR	NR + IR
T_g [°C]	-65 až -50	-100 až -85	-75 až -70
osobní [%]	55	30	15
lehké nákladní [%]	40	30	30
těžké nákladní [%]	20	25	55
zadní traktorové [%]	40	30	30

2.5 Neelastická plniva

2.5.1 Úvod

Plniva se nejdříve začala do polymerů přidávat, protože cena za stejný objem plniva a polymeru se lišila ve prospěch plniva. Později však převážilo plnění polymerů z důvodu úpravy vlastností získaného materiálu. Levná samozřejmě nejsou všechna plniva. Platí, že cena plniva roste s klesající velikostí částic (při stejném chemickém složení). Plniva složená z větších částic tak materiál hlavně zlevňují a plniva, v jejichž distribuci jsou menší částice, hlavně upravují vlastnosti materiálu.

Možností, jak může plnivo upravit chování materiálu, je mnoho. Hustota plniv se pohybuje v rozmezí 0,03-19 g·cm⁻³ (nejčastěji 2-3 g·cm⁻³, nízké hodnoty vykazují porézní plniva). Je tak možno výrazně upravit hustotu materiálu. Absorpcí různých vlnových délek může plnivo chránit matici před degradací. Nejvýrazněji se obvykle přidání plniva projeví na mechanických vlastnostech. Plniva mívají na materiály vyztužující efekt a zvyšují odolnost proti otěru. Důležité jsou i změny chování materiálu při zpracování, neboť plniva ovlivňují viskozitu směsi – obvykle se materiál stává více viskózním. Ke změnám dochází i v morfologii, kde dochází přítomností plniva ke změně v krystalinitě matrice – podíl, rozložení a typ krystalické fáze(i). Přítomnost plniva může ovlivnit chování materiálu i na mnoho dalších způsobů.

Do této kapitoly byla vybrána zejména plniva, která se obecně používají v polyuretanových maticích [2] [5], dále plniva, která se vyskytují ve zdrojových pracích týkajících se plněných polyuretanů či ternárních kompozitů obsahujících PUR složky (kap. 2.7, 2.8 a 2.9).

2.5.2 Vybrané sledované parametry

To, jak přítomnost plniva ovlivní chování nějaké konkrétní matrice, závisí na vlastnostech (a objemovém zlomku) daného plniva [17]. Důležitým parametrem je velikost primárních částic. Minerální plniva mají vždy velikost nad 100 nm. Výjimkami jsou TiO_2 , silika a plniva připravovaná syntetickými metodami. Určení velikosti částic je komplikováno distribucí velikostí, tvarem a přítomností agregátů částic.

Chování částic se výrazně liší dle tvaru. Kulovité částice umožňují nejlepší vyplnění prostoru, uniformní rozložení napětí v materiálu a snížení viskozity materiálu při přípravě. Prostorové a ploché částice dobře vyztužují a je možno je dobře uspořádat v prostoru. Vločky snižují prostup plynů a kapalin. Prodloužené částice mající aspektový poměr v rozmezí 10-70 dobře vyztužují, snižují tepelnou roztažnost a smrštění. Při větší hodnotě aspektového poměru než 100 se již nejedná o částici, ale o vlákno. Nepravidelné částice nemají obecně daný pozitivní účinek na vlastnosti materiálu. Plniva tvořená nepravidelnými částicemi jsou však levná a snadno vyrobitelná. Tvar povrchu částic lze odhadnout podle krystalové modifikace, protože při mletí se materiál láme podle typických lomových ploch. Velikost částic, jejich tvar, drsnost povrchu a povrchová úprava určují specifický povrch plniva. Ten je důležitou vlastností umožňující pochopit, jak plnivo v kompozitu funguje. Distribuci částic, a tedy i povrch plniva může nepříznivě ovlivnit aglomerace, což je proces spojování částic. Částice se spojují během výroby či uskladnění působením Van der Waalových sil. Rozmezí hodnot průměrné velikosti částic, povrchu a dále informace o tvaru částic a chemickém složení pro vybrané druhy plniv je ukázáno v **Tab. 3**.

Pro výpočet hustoty kompozitu je nezbytná znalost hustoty plniva [17]. Při výpočtu je možno postupovat aditivně (při znalosti hustot matrice a plniva a objemového zlomku plniva). Při dosažení kritické objemové koncentrace (pozná se podle vzrůstu vodivosti) však hustota poklesne. Pokles může nastat i před, po nebo před i po dosažení kritické objemové koncentrace plniva. Důvodem jsou interakce plniva a matrice. Rozmezí hodnot hustoty pro vybraná plniva jsou ukázána na **Obr. 5**.

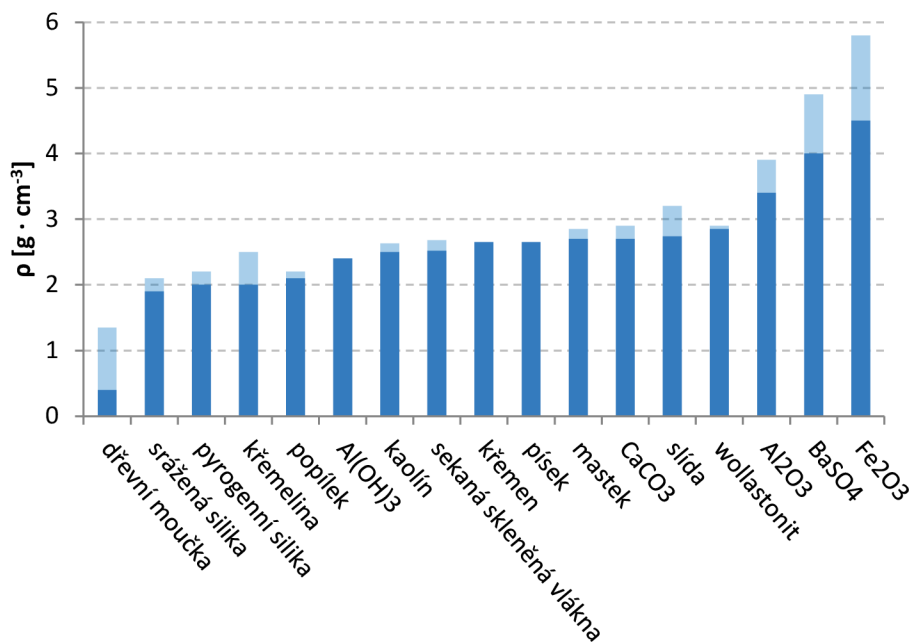
Je vhodné znát podíl vlhkosti v použitém materiálu a vědět jak je dané plnivo hygroskopické [17]. Přítomnost vlhkosti je většinou nežádoucí a může vyústit ke snížení teploty skelného přechodu matrice a v pokles mechanických vlastností vznikajícího kompozitu.

U vodou tvrditelných systémů může voda snížit skladovatelnost ještě nevytvrzené matrice [17]. Obvyklé rozmezí koncentrace vody v plnivech je ukázána na **Obr. 6**. Obsah vody v plnivu souvisí i s tím, jak moc je plnivo hydrofilní nebo hydrofobní. Hydrofilnost/hydrofobnost je dána chemickým složením povrchu plniva.

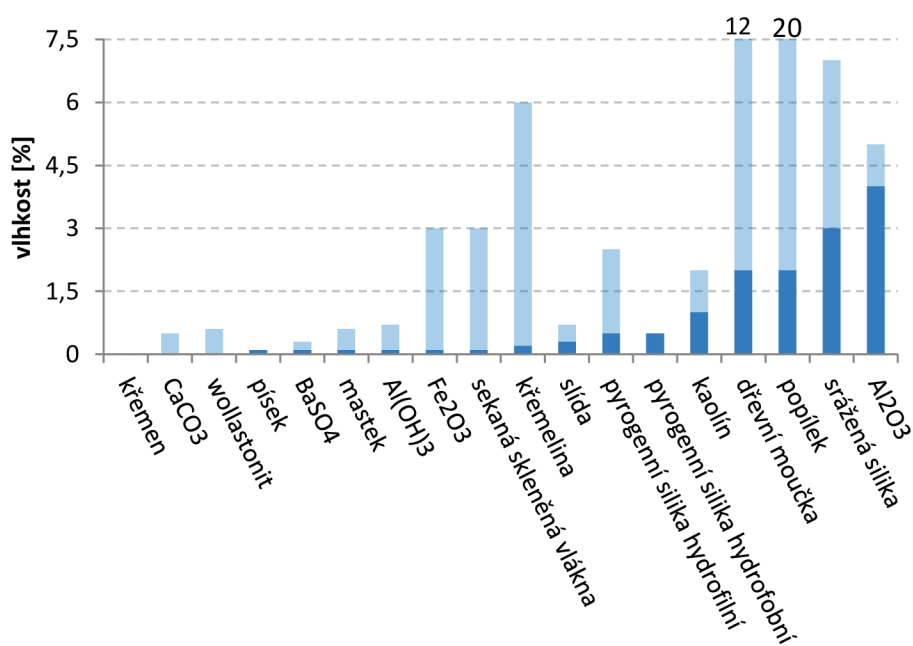
Absorpce oleje [17] je vhodným vodítkem k tomu, jak se změní viskozita systému po přidání plniva. Je-li absorpce oleje plnivem malá, viskozita systému se přidavkem plniva změní jen málo. S rostoucí absorpcí však roste vzrůst viskozity plněných systémů. Plniva s velmi vysokou absorpcí oleje se používají coby zahušťovadla nebo absorbenty. Hodnoty absorpce oleje jsou pro vybraná plniva ukázány na **Obr. 7**. Tvrdost výsledného kompozitu je závislá na tvrdosti použitého plniva a roste s rostoucí koncentrací plniva. Hodnoty tvrdosti plniv jsou ukázány na **Obr. 8**.

Tab. 3: Přehled hodnot průměrné velikosti částic, typ tvaru částic, hodnoty měrného povrchu a zjednodušené údaje o chemickém složení pro vybraná plniva [17]. *srážený

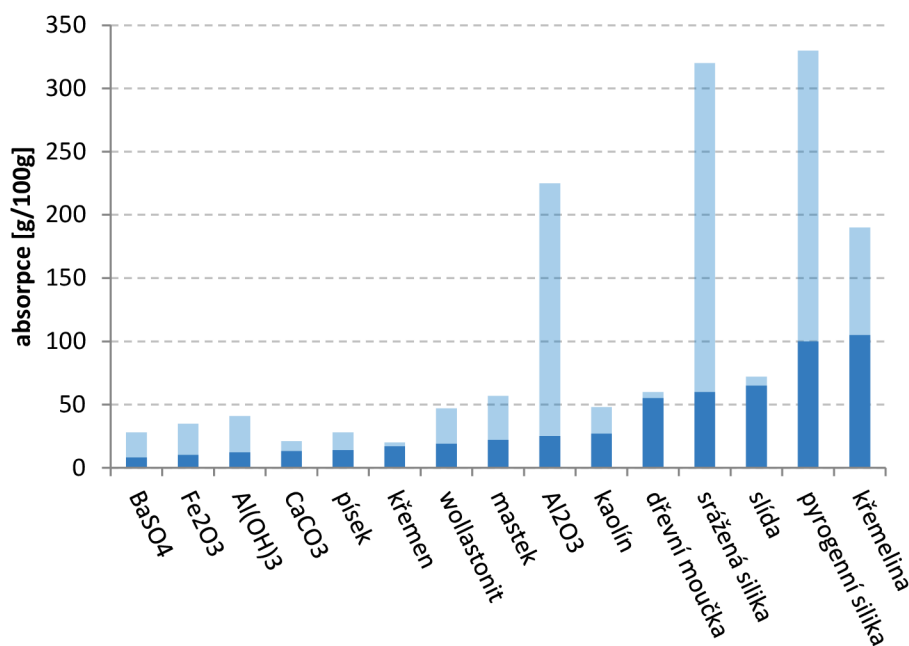
plnivo	velikost [μm]	tvar	povrch [m ² ·g ⁻¹]	chemické složení
pyrogenní silika	0,005-0,04	koule	50-400	96-99,8 % SiO ₂ , 0,05-1,3 % Al ₂ O ₃
srážená silika	0,005-0,1	nepřavidelný	12-800	97,5-99,4 % SiO ₂ , 0,6 % Al ₂ O ₃ , 0,5 % CaO, 0,8-1,5 % Na ₂ SO ₄
Al ₂ O ₃	0,013-0,1	koule, nepřavidelný	0,3-1	99,6 % Al ₂ O ₃
kaolín	0,2-7,3	vložky	8-65	38,5-63 % SiO ₂ , 23-44,5 % Al ₂ O ₃ , 0,2-1 % Fe ₂ O ₃ , 0,2-1,9 % TiO ₂ , 0,8-1 % K ₂ O
CaCO ₃	0,2-22 (*0,02-0,4)	nepřavidelný	5-24	85-99 % CaCO ₃ , 0,5 % SrO, 0,4-13 % MgCO ₃
Al(OH) ₃	0,7-55	nepřavidelný	0,1-12	94-97 % Al(OH) ₃ , 0,2-0,5 % Na ₂ O
Fe ₂ O ₃	0,8-10	-	-	80-99,5 % Fe ₂ O ₃ , 0,03-8 % SiO ₂ , 0-5 % CaCO ₃
mastek	1,4-19	vložky	2,6-35	46,4-63,4 % SiO ₂ , 24,3-31,9 % MgO, 0,4-13 % CaO
křemen	2-19	vložky	2	99,1-99,4 % SiO ₂
písek	2-3000	plochý	0,3-6	97,5-99,8 % SiO ₂ , 0,05-2 % Al ₂ O ₃
BaSO ₄	3-30	plochý, nepřavidelný	0,4-31	86-99 % BaSO ₄ , 1-2 % SrSO ₄ , 0-10,8 % CaO, 0,1-1,4 % Fe ₂ O ₃ , 0,9-2,1 % SiO ₂
křemelina	3,7-24,6	nepřavidelný	0,7-180	85,5-91,8 % SiO ₂ , 3,2-4,5 % Al ₂ O ₃ , 0,3-0,6 % CaO, 1-1,4 % Fe ₂ O ₃ , 0-1,2 % K ₂ O, 0,5-3,6 % Na ₂ O
popílek	4	nepřavidelný	120-400	30-60 % SiO ₂ , 11-19 % Al ₂ O ₃ , 4-11 % Fe ₂ O ₃ , 5-6 % MgO, 2-45 % CaO
slída (muskovit)	4-70	vložky	-	44-48 % SiO ₂ , 31-38 % Al ₂ O ₃ , 3-11 % K ₂ O, 1-5,7 % Fe ₂ O ₃
wollastonit	8-650	prodloužený	0,4-5	43-47,5 % CaO, 44-52,2 % SiO ₂
dřevní moučka	10-100	prodloužený		do 15 % bílkoviny



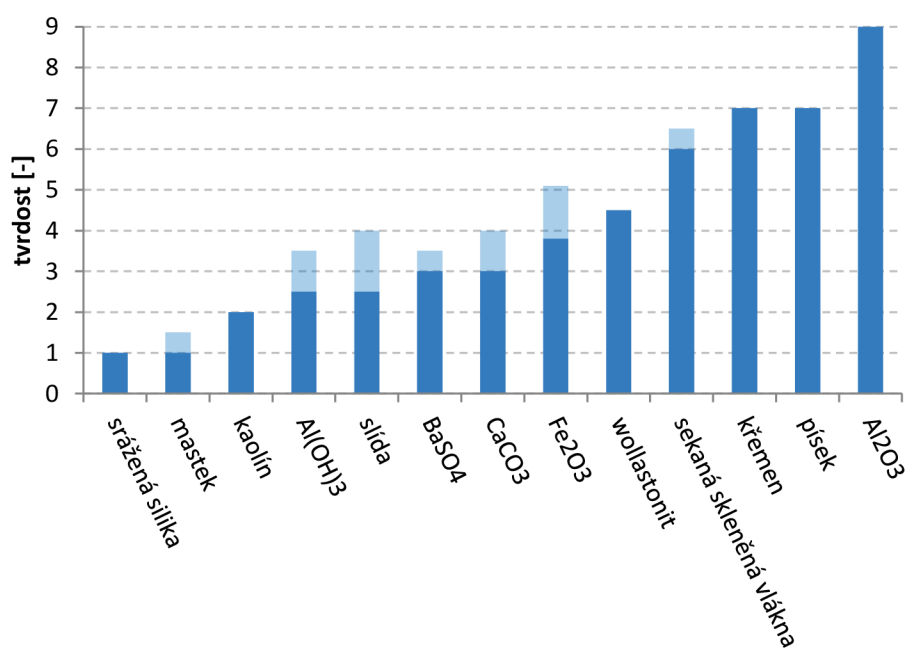
Obr. 5: Hodnoty hustoty pro vybraná plniva. Světle modrá část sloupců ukazuje dosažitelné rozdíly v hodnotách [17].



Obr. 6: Hodnoty vlhkosti pro vybraná plniva. Světle modrá část sloupců ukazuje dosažitelné rozdíly v hodnotách [17].



Obr. 7: Hodnoty absorpce oleje pro vybraná plniva. Světle modrá část sloupců ukazuje dosažitelné rozdíly v hodnotách [17].



Obr. 8: Hodnoty tvrdosti dle Mohsovy stupnice pro vybraná plniva. Světle modrá část sloupců ukazuje dosažitelné rozdíly v hodnotách [17].

2.6 Vliv elastických plniv na vlastnosti PUR

Tato kapitola zahrnuje nalezené informace o výzkumu v oblasti odpadních elastomerů pojených polyuretanem. Mezi zkoumanými elastomery převládá drť z pneumatik. Kapitola je členěna podle zkoumaných vlastností příslušných směsí či jejich složek. První část se věnuje teplotě skelného přechodu složek samostatně i v kompozitu. Druhá část se zabývá zkoumáním mechanických a tribologických (otěrových) vlastností. Třetí část se věnuje teplotní stabilitě, a tedy termogravimetrickým měřením.

2.6.1 Teplota skelného přechodu v kompozitech PUR/pryž

Teplota skelného přechodu (T_g) se měří metodami DSC a DMA. Hodnoty T_g pryží využívaných jako součástí pneumatik se udávají v rozmezí $-50\text{ }^\circ\text{C}$ až $-70\text{ }^\circ\text{C}$. V případě PUR záleží na složení a obsahu polyolů a dalších složek. Hodnoty T_g materiálu může ovlivnit i skutečnost, že materiál je součástí kompozitu. Výsledky rovněž ovlivní podmínky měření, tzn. v případě DSC rychlost ohřevu, v případě DMA zvolená frekvence vibrací.

Strukturní relaxací kompozitů PUR/pryž, a tedy i měřením T_g se zabývali Adam Danch a kol. [18]. Pryžovou složku představoval granulát z pneumatik. Druhou složkou byl PUR tvořící 10 % kompozitu. Základem PUR byly 3 různé předpolymery obsahující volné NCO skupiny (složení viz **Tab. 4**) a polyoxypropylen. Bylo provedeno DSC měření v inertní atmosféře (ohřev $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$). Hodnoty T_g byly cca $-57\text{ }^\circ\text{C}$ pro přírodní pryž, cca $-49\text{ }^\circ\text{C}$ pro SBR pryž a -43 až $-39\text{ }^\circ\text{C}$ pro PUR složku. Hodnoty T_g naměřené DMA analýzou odpovídaly výsledkům z DSC.

V jiné práci [19] autoři použili obdobné vzorky, pouze s různým zastoupením PUR předpolymerů (stejných jako v **Tab. 4**, [18]). Směs obsahovala 10-30 hm. % PUR. Bylo měřeno T_g pomocí DSC s rychlostí ohřevu $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. T_g pryže i PUR bylo ovlivněno přítomností či nepřítomností druhé složky v řádu jednotek $^\circ\text{C}$. Hodnoty pro pryž byly až na 1 výjimečnou hodnotu $-49\text{ }^\circ\text{C}$ vždy v rozmezí přibližně -57 až $-60\text{ }^\circ\text{C}$. Až na 1 výjimku nejsou větší rozdíly ani pro dané polyuretany. Pouze se lišily hodnoty T_g při užití různých PUR předpolymerů (cca -32 až $-44\text{ }^\circ\text{C}$).

Tab. 4: Složení použitých předpolymerů [18].

název	volné NCO skupiny [%]	obsah izokyanátů [%]		
		MDI	2,4-TDI	2,6-TDI
Chemolan M	5,6-5,9	0	80	20
Chemolan M-50	8,0	60	32	8
Chemolan B3	10,0	100	0	0

2.6.2 Mechanické a tribologické vlastnosti

Mechanické a tribologické vlastnosti lze měřit různými způsoby, jimž potom samozřejmě odpovídají i výsledky (porovnávat tedy lze jen vzorky testované stejným způsobem). Kompozity PUR/pryž byly ve zdrojových pracích testovány v tahu, pomocí DMA analýzy, byl testován otěr povrchu i tvrdost. Většinou platí, že hodnoty mechanických vlastností s rostoucím obsahem pryže klesají (modul pružnosti, pevnost, tažnost, tvrdost...). Tažnost klesá proto, že pryže tady vystupují jako plnivo, ne jako plnohodnotný materiál, není tedy možné využít jejich velké tažnosti.

Mechanickými a tribologickými vlastnostmi kompozitu složeného z HNBR (hydrogenovaný nitrilový kaučuk) a PUR se zabývali např. J. Karger-Kocsis a kol. [20]. PUR prekurzor Collano HCM 555-D měl T_g o hodnotě $-50\text{ }^\circ\text{C}$, krystalizoval při $10\text{ }^\circ\text{C}$ a tál při $50\text{ }^\circ\text{C}$. Peroxidem tvrditelný HNBR obsahoval 21 % akrylonitrilu a měl T_g o hodnotě $-25\text{ }^\circ\text{C}$. Výsledkem přípravy ve vyhřívaném lisu byly vzorky o rozměrech $200\times 20\times 2\text{ mm}$ [20].

Tání PUR i krystalizace polyolové složky byly ve směsi s HNBR potlačeny kvůli interakci OH a CN skupin. Proveden byl tahový a vrubový test rychlostí $500\text{ mm}/\text{min}$ [20]. Některé získané hodnoty jsou uvedeny v **Tab. 5**, přičemž hodnoty všech vlastností výrazně rostly s obsahem PUR.

Tab. 5: Vybrané vlastnosti materiálů různého složení [20] (shora dolů): napětí při prodloužení ($M-x$ ~ při prodloužení o hodnotě x %, $x = 0,01$ pochází z DMTA měření), tahové napětí, prodloužení v tahu, vrubové napětí.

vlastnost	Složení (díly PUR na 100 dílů HNBR)			
	čistý HNBR	50 dílů PUR	100 dílů PUR	čistý PUR
M-0,01 [MPa]	4,0	11,3	20,0	281,0
M-100 [MPa]	1,3	2,3	2,8	9,0
M-200 [MPa]	2,7	3,6	4,2	9,5
σ [MPa]	4,4	5,7	9,0	36,3
ε [%]	280	302	375	1300
σ^* [kN·m ⁻¹]	4,2	10,6	12,9	74,3

Bylo zjišťováno i kluzné a valivé tření a opotřebení. Tato měření patří mezi měření tzv. tribologických (otěrových) vlastností. Autoři článku použili celkem 4 metody měření [20] (zjednodušeně): tlačení ocelového kolíku, válení ocelového válečku po povrchu, třecí test (Fretting), kdy se ocelový válec sunul po povrchu pryže a válení ocelové kuličky po povrchu pryže. Opotřebení povrchu pryže bylo dáno rovnicí [20]:

$$W = \frac{\Delta V}{F \cdot L}, \quad (1)$$

kde ΔV je ztráta objemu pryže, F je zatížení a L celková kluzná nebo třecí vzdálenost. Výsledky měření tribologických vlastností různými způsoby dávaly různé trendy s ohledem na složení materiálu.

Článek [21] se věnuje závislosti tvrdosti kompozitu PUR/pryž na složení a množství PUR lepidla. Prekurzory PUR pochází z tvrdých pěn a pryžové granule z pneumatik. Tvrdost se pohybovala při obsahu lepidla 5-10 % mezi 60° a 70° stupnice Shore A. Rostla při zvýšení podílu PUR v kompozitu a při zvýšení množství dodaného izokyanátu.

W. W. Sulkowski a kol. se zabývali v článku [19] mimo jiné měřením tvrdosti a pružnosti kompozitů složených z PUR předpolymerů založených na MDI či TDI (složení viz. **Tab. 4.**) a pryžového granulátu. Tvrdost Shore A rostla s obsahem PUR (z původních 55-65° pro vzorky obsahující 10 % PUR až na 70-80° pro čistý PUR). Při stejném množství PUR byla vyšší při užití MDI (tj. MDI>MDI+TDI>TDI). Vzorky na bázi TDI byly více pružné [19].

V mechanickém chování se projeví i homogenita materiálu. Toto studovali pro směsi pryže a PUR A. Danch a kol. [22]. Cílem bylo určit homogenitu směsí složených z odpadní pryže a různých PUR pojiv a zjistit tak výskyt vazeb mezi pryží (síra) a PUR (NCO). Autoři zmiňují, že homogenní systém má zpravidla jen jednu hodnotu T_g a jednu strukturní relaxaci. Coby pojivo byl použit CHEMOLAN M zmíněný v **Tab. 4** a 1-složkové PUR předpolymery Monothane A50 a A60. Vzorky byly testovány dynamicko-mechanickou analýzou a bylo zjištěno, že strukturní relaxace závisí na způsobu přípravy kompozitu (teplota, tlak, množství a typ PUR předpolymeru). Byla zjišťována i hodnota dynamického modulu E' při určitých teplotách. Bylo zjištěno, že s rostoucím podílem pryže hodnota E' lineárně klesá, ale extrapolovaná hodnota modulu při 0% obsahu pryže je vyšší než modul čistého PUR, což dosvědčuje vznik vazeb mezi pojivem a pryží.

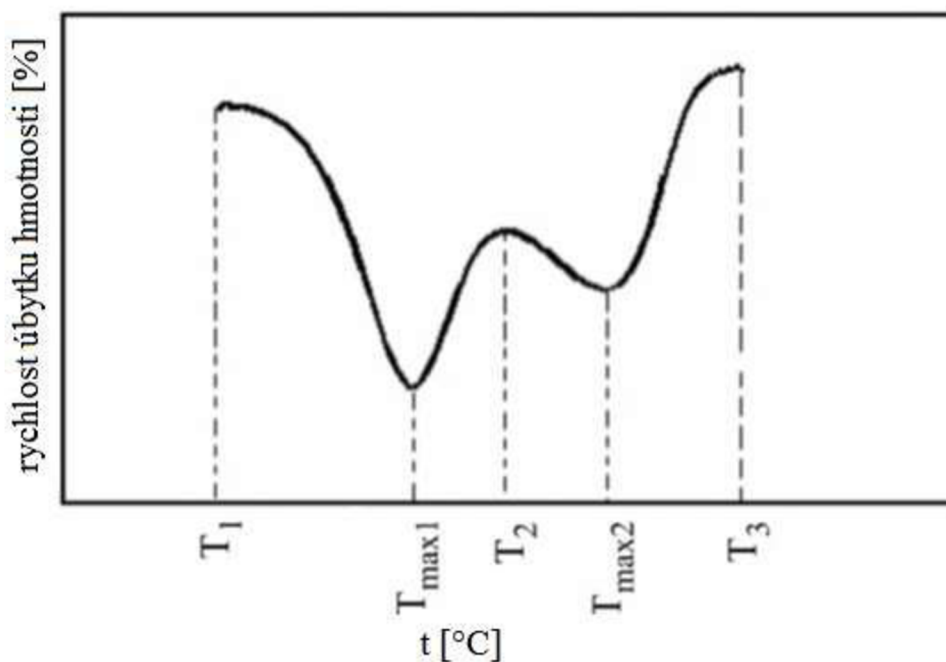
2.6.3 Tepelná stabilita

Tepelná stabilita materiálu se testuje termogravimetrickými měřeními, kdy se definovanou rychlostí zvyšuje teplota v atmosféře definovaného složení za sledování úbytku hmotnosti vzorku reflektující rozklad materiálu.

Termogravimetrická měření (TGA) kompozitů složených z PUR a recyklované pryže (oboje 0-100 % v materiálu) byla provedeno na vzorcích z již zmíněného článku [19]. Vzorky byly založené na předpolymerech (viz **Tab. 4**). Ty byly ohřívány na teplotu asi 630 °C v dusíkové atmosféře. K rozpadu docházelo převážně mezi 250-550 °C. Pod 250 °C docházelo pouze k rozpadu olejových frakcí pryže. Křivky hmotnostního úbytku pryže vykazovaly po derivaci 2 maxima ($T_{\max 1}$ a $T_{\max 2}$). Rozlišována byla i teplota počátku (T_1) a konce (T_3) rozkladu a teplota co nejpomalejšího rozkladu mezi maximy (T_2). Rozklad PUR nastával přibližně při první vlně (maximu) rozkladu pryže a čistý PUR tak nemá hodnoty $T_{\max 2}$ a T_3 . Při vyšší rychlosti ohřevu docházelo k posunutí rozkladných teplot směrem k vyšším hodnotám. Podoba křivek rozkladu po derivaci je ukázána na **Obr. 9**. Platí, že pryž je stálá do cca 300 °C, polyuretany a kompozity do cca 310-325 °C. Zbytková hmotnost po TGA měření [19] závisela na množství PUR v kompozitu, na rychlosti ohřevu ne. S vyšším obsahem PUR zbytková hmotnost klesala.

Většina autorů článku [21] pokračovala ve výzkumu prostřednictvím TGA analýzy se stejnými předpolymery (Recypol 201, resp. 601, vznik z tvrdých PUR pěn), pryžovým granulátem i poměry PUR/pryž v kompozitu (5-10 % pojiva) [23]. Analýzy probíhaly v rozmezí teplot 25 a 900 °C v N_2 atmosféře při rychlostech ohřevu 20-80 °C/min.

Rozklad pryže začínal v rozmezí 300-360 °C a končil při 500-550 °C. Malé molekuly se rozložily nebo vypařily již při nižších teplotách. V případě kompozitu probíhal rozklad při teplotách nad 320 °C a měl 2 vrcholy – nižší pro NR a PUR a vyšší pro SBR (příp. BR). Vliv na teplotu rozkladu měl i použitý izokyanát. Rozklad [23] se tak podobá grafickému vyjádření z jiného zdroje ([19], ukázáno též na **Obr. 9**).



Obr. 9: Znárodnění rozkladu pryže a kompozitu složeného z pryže a PUR [19]. Ukázána je derivace hmotnostního úbytku v čase během rostoucí teploty.

2.7 Vliv neelastických plniv na vlastnosti PUR

Předchozí kapitola je věnována kompozitům, kde pryž je plnivem a polyuretan má funkci matrice. Vlastnosti odpadní pryže jsou dané, ale vlastnosti matrice lze modifikovat. Buď lze použít jiný PUR nebo do použitého polyuretanu přidat plnivo a vytvořit tak vlastně kompozit v kompozitu (ternární kompozit). Cílem této kapitoly je ukázat, jak může přidání plniva změnit vlastnosti PUR.

V polyuretanech se používají různá plniva [2] [5]. Účelem může být zvýšení modulu pružnosti a tepelné odolnosti či snížení tepelné roztažnosti. Používají se anorganická i organická plniva. Z anorganických se používá síran barnatý, uhličitán vápenatý nebo písek. Z organických to mohou být syntetické polymery nebo přírodní látky jako dřevo nebo sláma. V nalezených zdrojích převažují plněné PUR elastomery. Ze zdrojů byly rovněž vybírány jen ty, jež se zabývají přidáváním mikroplniv.

2.7.1 Vliv mikročástic různého složení

V dostupných zdrojích jsou studovány převážně změny mechanických vlastností polyuretanů při přidavku různých mikroplniv. Měření hodnot teploty skelného přechodu nebo tepelné stability je pouze okrajové. Plněny byly převážně PUR elastomery, jejichž plnění dosahovalo jednotek až desítek %. V jednom případě se jedná i o zalévací pryskyřice [24]. Obsahy plniva jsou uváděny v hm.% [25] [26] [24]., phr.(díly na 100 dílů PUR) [27] [28] i obj. % [11]. PUR elastomery byly (zjednodušeně řečeno) založeny na poly- či oligo(glykoladipátu) a TDI [27] [25] [26], na předpolymeru se základem v MDI a 3-funkčním polyesteru nebo ricinovém oleji [11] nebo na MDI a polyolu na bázi kyseliny adipové a butan-1,4-diolu [28]. Studovanými plnivými byly vápenec, křemen a kaolin [27], Al_2O_3 [25], silika [28] [26] a Fe_2O_3 [11]. Všude, kde byl měřen modul pružnosti nebo pevnost, došlo přidáním plniva ke zvýšení hodnot těchto vlastností. Při příliš velkém plnění mohlo dojít i k poklesu pevnosti [28]. V případě tažnosti mohlo dojít k poklesu [28] i růstu [26] nebo se přidavek plniv obešel bez výrazných změn [27]. Měřena byla i změna tvrdosti [28] [26], kde došlo s přidavkem siliky k růstu tvrdosti. Klesal i ořev na povrchu materiálu – konkrétně bylo měřeno na kompozitech s obsahem Fe_2O_3 [11].

Důležité je i to, jaké vlastnosti má povrch plniva. Příkladem může být plnění silikou [28] jež prošla tepelnou úpravou. Ohřátí na 105 °C a 1000 °C způsobilo ztrátu vlhkosti, při vyšší teplotě došlo i k odstranění OH skupin z povrchu plniva. Silika upravená zahřátím na nižší teplotu zajistila vyšší nárůst modulu pružnosti, pevnosti, tvrdosti a vyšší pokles tažnosti oproti silice, jež podstoupila zahřátí 1000 °C.

Kromě elastomerů je možno plnit i PUR pryskyřice [24]. Příkladem může být pryskyřice na bázi ricinového oleje a PUR předpolymeru plněná slídou v hmotnostních poměrech 10:1-4. S plněním rostla pevnost v tlaku, v tahu se neměnila. Plněním nebyla ovlivněna ani tvrdost materiálu. Při DMA měření však byl zaznamenán růst elastické i ztrátové složky modulu pružnosti.

2.8 Vliv plniv na PUR pěny

Vzhledem k pórovitosti PUR pěn nemusí být trendy ve změnách vlastností materiálu spolu s rostoucím obsahem plniva tak jasné jako v případě nepórovitých PUR matic. Vliv plniv může být překrýván vlivem prázdných prostor (pórů) v materiálu. Přesto je vhodné

alespoň na příkladech ukázat, co mohou s vlastnostmi PUR pěn udělat přísady různých plniv.

2.8.1 Vliv elastických plniv na útlumové vlastnosti a strukturu

V předchozích případech [18] až [23] se jednalo o studium materiálů, kde většinu materiálu tvořila pryž. Ta byla pojená menším množstvím PUR, takže se nemohla projevit schopnost PUR tvořit pěnu (pokud měl schopnost se napěnit). V případě plnění PUR pěn pryží se předpokládá, že většinu materiálu tvoří PUR projevující se jako pěna. V literatuře bylo nalezeno např. studium útlumových schopností a struktury takového materiálu pomocí DMA [29].

Měření probíhala na kompozitu složeném z pryže (do 30 %) a PUR (založen na polyoxypropylenu, polymerním MDI a malém množství vody). Velikost částic pryže byla okolo 250 nebo 60 μm .

Měření zvukového útlumu lze podpořit měřením DMA, kde se sleduje velikost ztrátového modulu. Pro toto měření byly připraveny nepórovité vzorky. Hodnota ztrátového modulu rostla s podílem pryže a vyšší byla při použití devulkanizované pryže (mleté). Zároveň bylo měřeno tlumení zvuku v rozmezí 500 – 2500 Hz) pomocí impedanční trubice a mikrofonů. Kompozity tlumily lépe než PUR a pryž samostatně (záleželo však na frekvenci) a to zvláště s vyšší koncentrací pryže (30 %) [29].

Pomocí mikroskopie byla sledována struktura pěny, kdy nejmenší a nejvíce rovnoměrné buňky tvořil samotný PUR (cca 200-600 μm). Přidání pryže obvykle rozšířilo distribuci a zhoršilo rovnoměrnost buněk (rozměry až 1400 μm). Menší změny byly zjištěny při použití menších částic pryže [29].

Podobné spektrum autorů [30] tvořilo kompozity obsahující regenerovanou PUR pěnu a drcené a částečně devulkanizované fluoroelastomery (20 %). Fluoroelastomery byly částečně devulkanizovány kolovým mlýnem (viz. [29] a [31]). Pomocí metod DMA a DSC bylo měřeno T_g polyuretanu samostatně i v kompozitu, přičemž hodnoty T_g změřené v kompozitu byly vyšší.

2.8.2 Vliv neelastických plniv

Plnit anorganickými plnivy lze i pěnové polyuretany. Např. Czupryński a kol. [32] připravili polyuretanové – polyizokyanurátové (PUR-PIR) pěny a plnili je různými plnivy o obsahu až 20 hm. %. Pěna byla vytvořena na bázi polyéterového polyolu a technického polyizokyanátu založeného na MDI. Jako plniva byly použity mastek, křída, borax, bramborový škrob a $\text{Al}(\text{OH})_3$. Poslední 2 plniva měla reaktivní OH skupiny. S přísadou plniv většinou rostla hustota (ne vždy – přísada škrobu a boraxu, celkové rozmezí asi 25-50 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), pevnost mohla růst (mastek, $\text{Al}(\text{OH})_3$) i klesat (škrob, borax). Kromě přísady křídly klesala křehkost pěny spolu s přísadou plniv. Provedeno bylo i TGA měření s tím, že tepelná odolnost mohla mírně růst i klesat (dle typu plniva).

Thirumal a kol. [33] použili jiná plniva. Plnili rigidní PUR pěny amorfní silikou, sráženým vápencem a skelným prachem. Byly sledovány hodnoty hustoty pěny, modulu pružnosti v tlaku, napětí v tlaku při 10% deformaci, tvrdosti Shore A, T_g , nasákavosti i jiných veličin. Platí, že hodnoty hustoty, modulu pružnosti, napětí, a tvrdosti při přidání siliky klesaly. Tytéž vlastnosti při přidání CaCO_3 a skelného prachu nejdříve klesaly, s větším plněním však rostly a následně opět klesly. S přísadou plniv rostla i schopnost pěny absorbovat vodu. Pokles mechanických vlastností a vzrůst absorpce vody souvisel

podle autorů s poškozením buněčné struktury pěny. V článku jsou uvedeny i snímky z elektronového mikroskopu (SEM), které toto dokladují [33].

Czupryński a kol. [32] používali obecně nižší plnění než Thirumal a kol. [33], kde je možno vysledovat změny chování pěny při různém plnění (byť hmotnostním). Obecně je asi možné říci, že určitý podíl plniva pěnu ztuží, avšak příliš vysoké množství plniva bude pěnou špatně pojeno a dojde např. k poklesu mechanických vlastností. K poklesu však docházelo i při nižším plnění u některých druhů plniv [32], což naznačuje, že vhodná míra plnění leží pro každé plnivo v jiném rozmezí koncentrací (pochopitelné bude ovlivněno i užitou pěnovou maticí).

2.9 Ternární plněné kompozity

Tato kapitola se věnuje systémům složeným z 2 polymerních fází, (z nichž alespoň 1 je polyuretanová) a různých plniv nebo výztuží. Plniva byla vždy součástí polyuretanové fáze.

Kylmä a Seppälä [6] se zabývali ternárními kompozity na bázi biodegradovatelného PUR. Ke zlepšení vlastností PUR je dle nich vhodné přidat elastomer a plniva. Elastomer zvýší hodnoty lomové a rázové houževnatosti a deformace při lomu aniž by výrazně snížil hodnoty pevnosti a modulu pružnosti v tahu. Co se týče plniv, autoři použili převážně přírodní plniva či výztuž – talek, wollastonit či aktisil (plnivo na bázi křemeliny) či dřevěné vlákno. Rigidní plniva a vláknové výztuže slouží ke zlepšení vlastností jako tuhosti, tvrdosti a tepelné odolnosti (platí, pokud nemají plniva příliš velký aspektový poměr – poměr délky ku tloušťce, potom mohou mechanické vlastnosti v určitých případech i zhoršovat). Výztužující plniva zvyšují pevnost a modul pružnosti v tahu. Motivem pro přípravu materiálu obsahujícího 3 různé složky bylo získat materiál s vysokou pevností a houževnatostí [6].

Základem byl předpolymer získaný polykondenzací kyseliny mléčné (zjednodušeně). PUR vznikl přidáním 1,6-hexamethyldiizokyanátu. Kompozit dále mohl obsahovat elastomer (chemicky také PUR), jehož syntéza kopírovala PUR kromě násady předpolymeru, kde bylo 50 % kyseliny mléčné nahrazeno laktone schopným tvořit delší řetězce. Výsledné složení znamenalo obsah buď 20 obj. % elastomeru, 30 obj. % plniva nebo výztuže nebo kombinaci obojího (elastomeru a plniva nebo výztuže) [6].

Získané binární i ternární kompozity byly podrobeny měření T_g pomocí DMA. Byly provedeny tahové zkoušky a měření rázové houževnatosti Charpyho testem. Hodnoty T_g elastomeru se zvedly při přidání plniva či výztuže, v případě základního PUR nelze vysledovat jednoznačný styl vlivu ostatních složek (došlo ke změně v řádu jednotek °C). Modul pružnosti i pevnost v tahu klesaly s přidavkem elastomeru a rostly s přidavkem plniva či výztuže. V podstatě opačné chování vykazala rázová houževnatost. Tažnost materiálu s přidavkem elastomeru vzrostla. Přídavek výztuže znamenal vždy pokles tažnosti. Přídavek plniv znamenal také pokles tažnosti, ale jen v přítomnosti elastomeru. Pokud elastomer byl přítomen, znamenal přídavek plniva další nárůst tažnosti materiálu.

Obdobným materiálem je kompozit [7] složený z NBR (26 % akrylonitrilu), PUR a nanosiliky s OH skupinami na povrchu. Polyuretanová složka vznikla na bázi poly(tetramethylenglykolu) a izoforondiisokyanátu. Obsah nanosiliky v PUR odpovídal 30 hm. % PUR [7]. Směs PUR/SiO₂ tvořila 10, 20, 30, 40 či 50 hm. % výsledného kompozitu.

Chemické složení bylo zjišťováno metodami FTIR a XPS (rentgenové fotoelektronové spektroskopie). Morfologie byla určena transmisí elektronovou mikroskopií (TEM).

Ukázalo se, že silika je uzavřena v PUR doménách obklopených kontinuální fází tvořenou NBR.

Mechanické vlastnosti [7] byly studovány více způsoby – tahovými testy, DMA, Akronovou abrazí a měřením únavy při ohybu. Pevnost a modul pružnosti v tahu (při 100% prodloužení), tvrdost, odolnost proti přetržení a únava při ohybu rostly od NBR po čistý PUR/SiO₂. S malou odlišností to platí i pro tažnost. Naopak mírně klesala hodnota T_g a abraze. Abraze klesla z 2,71 na 0,71 cm³/1,61 km od čistého NBR po kompozit obsahující jen 50 hm. % tohoto kaučuku. Únava při ohybu rostla výrazněji při obsahu PUR/SiO₂ fáze nad 20 hm. %.

2.10 Využití PET

Materiál založený na polyurethanovém pojivu a pryžové drti je možno ztužit přidáním plniv. Je však třeba uvažovat i jiné možnosti jak upravit vlastnosti základního materiálu. Součástí kompozitu by se mohla stát i výztuž. Přínosem by mohlo být zvýšení odolnosti vůči lomu. Poly(ethylenetereftalát) (PET) se jeví jako nadějný materiál. Navíc by se mohl používat i v recyklované podobě. Pro získání recyklovaných PET vláken (monofilů) má smysl uvažovat fyzikální recyklaci [34]. Jedná se o roztřídění polymerního odpadu (vyřazení nečistot, roztřídění dle barev), rozdrcení, proprání a oddělení zbylých nečistot flotací (na základě hustoty). Tento postup se užívá při mokřím způsobu poskytujícím čistší recyklát než suchý způsob. Rozměry získaných částic drti (flakes) jsou 10-14 mm. Drť se dále zpracovává extruzí, přičemž před samotným roztavením se drť většinou podrobí krystalizaci, aby se při roztavení omezila hydrolyza. Z taveniny se ještě odstraní zbytky nečistot magnetickými separátory nebo filtry. Výstup extruze odpovídá tvaru hlavy extrudéru. Zbývá jen materiál ochladit.

Využití PET monofilů coby výztuže není moc rozšířené a v literatuře se téměř nevyskytuje. Příklad pokusu využít PET monofily jako výztuž se však podařilo najít. Tímto příkladem jsou směsi s betonem, které byly zkoušeny coby materiál tvořící pozemní komunikace [35]. Monofily byly připraveny extruzí z polymeru tvořícího PET láhve. Průměr vláken byl přibližně 0,7 mm. Vlákna byla sekána na délku 30 mm. Vlákna byla připravována se zoubky, aby nebyla snadno vytažitelná z matrice. Orientace vláken v kompozitu byla náhodná. Maximální velikost kameniva užitého v betonu byla 15 mm. Přidáním 0,5-1,5 obj. % PET do betonu mírně vzrostl modul pružnosti v tlaku a pevnost (v tlaku i ohybu).

2.11 Využití materiálů založených na pryži spojené polyuretany

Jako pojiva pro pryž mohou být užity 1- či 2- složkové polyuretany, přičemž na aplikace týkající se povrchů se užívají 1-složkové směsi. Jsou to předpolymery obsahující zbytkové NCO skupiny. Vytvrzení je zajištěno přítomností vlhkosti. Z izokyanátů je při tvorbě předpolymeru preferován MDI, užívá se však i TDI či alifatické izokyanáty. Spolu s izokyanáty se užívají polyéterové či polyesterové polyoly. Pro získání žádaných hodnot pevnosti, elasticity a odolnosti je třeba vyvážený poměr reakčních skupin. Pokud je izokyanátu málo, je spojení měkké (vhodné spíše coby těsnění), v případě velkého množství izokyanátu dochází ke vzniku křehkých a tvrdých spojů. Cílem je vytvořit zesíťovaný polymer odolný vůči tečení za studena a dále vůči vodě, olejům a rozpouštědlům. K síťování je možno použít vícefunkční polyol, izokyanát (polymerní

MDI) nebo funkční adukt MDI. Skladovatelnost směsí před aplikací je dlouhá při vyloučení styku s vlhkostí [36].

Jednosložková PUR pojiva se užívají (nejen) k pojení drcené pryže. Rozemletá pryž pojená PUR pojivy se užívá např. na běžecké dráhy, hřiště, vrstvy absorbující zvuk či sloužící jako tepelná izolace. Tyto kompozity vznikají pokrytím pryžových granulí předpolymerem a umístěním směsi do lisu či formy, kde dojde ke stlačení a vytvrzení. Při užití např. na hřištích jsou tyto kompozity kladeny na povrch a zpracovávány podobně jako asfaltová směs. Výsledné vlastnosti kompozitu závisí na velikosti částic pryže, dále na množství a složení jednosložkového pojiva a nakonec i na stlačení (v případě vytvrzení ve formě). Pojiva používaná na sportovní plochy mají navíc asi 10 % izokyanátu. Používají se MDI, směs MDI a TDI nebo jen TDI – je snaha směřovat jen k MDI. Používají se lineární či jen slabě větvené polyéterové polyoly. Reaktivitu systému je možno ovlivnit poměrem 4,4' a 2,4' MDI. Pojivo tvoří asi 15 – 25 hm. % kompozitu. V případě vytvrzení ve formách je nadbytek izokyanátu v předpolymeru asi 15 % a pojivo představuje jen asi 7-10 % hmotnosti kompozitu [36].

Vzhledem k tomu, že pryž a polyuretany jsou základní pilíře této práce, je vhodné zahrnout do práce i patenty. Ty také souvisí s využitím PUR a pryže, byť třeba jen potenciálním. Řeší se v nich složení i využití takových materiálů. O polyuretanech a různých plnivech (mimo pryže i vápenec, žula, sklo...) se píše v několika různých patentech [37], [38] [39] [40]. Uvádí se i možnost povrchových úprav pryže [41] nebo silanizace použitého PUR [42]. Přihlášen byl i patent [43], kde je zmíněna i výztuž. Výztuži se myslí polyestery, polyamidy (alifatické i aromatické), skleněná vlákna a ocelová vlákna (sekaná nebo pramence). Co se týče využití, vymyká se patent od společnosti Encell Composites [44]. Týká se totiž kompozitních železničních pražců složených z částic pryže pojených termosetickými materiály. Zmíněn je v něm i PUR a materiály byly již i testovány.

Směsi založené na odpadní drti z pneumatik pojené polyuretany jsou již v současnosti využívány na mnoho způsobů i přímo v České republice. Důvodem je schopnost takových materiálů tlumit vibrace a hluk – zejména v dopravě. Povrch materiálu je obvykle „měkký“, a tak je možné výrobky využít i tam, kde je snaha eliminovat úrazy při pádu – chodníky, dětská hřiště apod.. Materiály na bázi PUR a pryže jsou již vyráběny mnoha firmami. Zde je krátký přehled, jaké výrobky jsou vyráběny či testovány firmami v ČR.

Široký sortiment nabízí např. firma Regutec s.r.o. [45]. Firma vyrábí např. prvky pro dětská hřiště a podobná využití – jedná se o desky coby povrch hřišť, zámkovou dlažbu, obrubníky (možno využít i k sedění anebo jako schody) a palisády. Dalšími výrobky jsou stájové desky, antivibrační pásy a desky používané v dopravě, podložky a obložení žlábkových kolejnic. Na webových stránkách firmy je uvedeno, že výrobky vyžadují pevný podklad jako beton nebo asfalt příp. šterkopisek. Firma uvádí, že materiál je propustný pro vodu.

Další firmou je Pragoelast s.r.o. [46]. Vyrábí třeba antivibrační desky či jiné prvky vhodné pro průmysl, stavebnictví i dopravu. Vlastnosti desek se dle stránek firmy nemění ani působením extrémního namáhání v podobě vlhkosti, různých teplot, prašnosti a deformací v tlaku. Dalšími výrobky jsou dlažba, obrubníky, desky pro ustájení koní, patníky či retardéry.

Zmínit lze ještě firmu Prokop Rail, a.s. [47], která vyrábí kolejové absorbéry hluku a vibrací pro tratě vybavené pevnou jízdní dráhou a nízké protihlukové clony složené z betonu a vrstvy pojené pryžové drti.

Trochu se vymyká firma Montstav, s.r.o. [48], jež kromě obrubníků, rohoží či desek nabízí i výrobek s názvem granulátová stěrka. Jedná se o 2-složkovou směs složenou z PUR pojiva a pryžové drti, jež se po smíchání nanese na zpevněný povrch. Podobný je výrobek Unixin Grip od společnosti LEAR, a.s. [49], (nově součást firmy Stachema s.r.o.) kde je však použita EPDM drť (chemicky je drť vulkanizát kopolymeru ethylenu, propylenu a dienu).

2.12 Vztah mechanických vlastností a struktury pórovitých materiálů

Tato práce se věnuje materiálům založených na pryži a polyuretanech. Tyto kompozitní materiály je možno připravit v různých koncentračních poměrech. To může vést např. k neschopnosti matrice vyplnit prostor mezi částicemi pryže a tedy ke vzniku pórovitosti. Nehledě na to, že mnohé polyuretany jsou už ze své podstaty samy více nebo méně pórovité. K popisu mechanických vlastností pórovitých materiálů je tedy třeba zahrnout pórovitost, případně zohlednit hustotu.

O popis mechanického chování pórovitých materiálů se pokusilo již vícero autorů. Zdrojové práce se věnují jak jednosložkovým materiálům, tak i kompozitům, z vlastností modulu pružnosti a pevnosti. Jednodušší je pochopitelně popsat jednosložkový materiál, a tak se jen minimum vztahů věnuje materiálům kompozitním. Nalezené rovnice je možno rozřadit podle studovaných materiálů. Jednosložkové materiály byly v případě modulu pružnosti rozděleny ještě na anorganické (kovy, keramika) a polymerní. Existují i teoretické vztahy či vztahy bez uvedení studovaného materiálu. Mnohé rovnice v sobě obsahují člen vyjadřující hodnotu modulu pružnosti či pevnosti pro nepórovitý materiál, avšak ten v mnoha případech (dle složení materiálu) může být obtížné či nemožné připravit. Uvedené rovnice se dají rozlišit i podle své matematické povahy na lineární, mocninné či exponenciální.

V této kapitole je postupováno hierarchicky, co se zkoušených materiálů týká, a tak jsou nejdříve uvedeny teoretické vztahy, jež by měly popisovat jednosložkové materiály. Dále následují již vztahy zkoušené na reálných jednosložkových materiálech a nakonec vztahy pro kompozitní materiály.

2.12.1 $E = f(n)$ – teoretické vztahy pro 1-složkové materiály

Mnoho teoretických rovnic věnujících se popisu modulu pružnosti či pevnosti je přítomno např. v přehledovém článku od Chorena a kol. [50].

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{n}{Q}\right)^{K \cdot Q}, \quad (2)$$

$$K = 0,75 + \frac{1,25 \cdot b}{c}, \quad (3)$$

kde Q je maximální hodnota pórovitosti, c je délka pórů ve směru namáhání a b je šířka pórů ve směru kolmém na namáhání. Vztah by měl být vhodný pro materiály s obsahem pórů do 20 obj. %.

$$E = E_0 \cdot \left(1 + \frac{A \cdot n}{1 - A \cdot n - n} \right), \quad (4)$$

$$E = E_0 \cdot (1 - e^{-r \cdot (1-n)}), \quad (5)$$

kde A a r jsou empirické konstanty, r je blízké hodnotě 0,5.

$$E = E_0 \cdot \left(1 - 1,21 \cdot n^{\frac{2}{3}} \right), \quad (6)$$

kde v rovnici (6) je možno místo 1,21 dosadit i 1,15 (v článku se jedná o samostatné rovnice). Rovnice podobných tvarů se zkoušely i na reálných materiálech – viz (12) a (25).

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{n}{t} \right)^s, \quad (7)$$

kde t a s jsou empiricky určené parametry.

2.12.2 E = f(n) pro 1-složkové anorganické materiály

Zde se jedná již jen o výzkum na reálných materiálech – zejména keramice a kovech. Choren a kol. [50] uvádějí i vztahy související se studiem reálných, převážně anorganických materiálů. Příklady rovnic:

$$E = E_0 \cdot (1 - a \cdot n), \quad (8)$$

kde E je modul pružnosti, E_0 je modul pružnosti pro nepórovitý materiál, a je konstanta závislá na Poissonově poměru a n je pórovitost. Vhodnost je do 17 % pórovitosti. Studováno bylo na slinutém oxidu berylnatém v tahu [50].

$$E = E_0 \cdot (1 - d \cdot n + g \cdot n^2), \quad (9)$$

kde d a g jsou konstanty závislé na tvaru pórů. Experimentálně ověřeno pro polykrystalické thorium do pórovitosti 40 %. Platí pro objemový modul pružnosti a modul pružnosti v ohybu [50].

Z uvedených exponenciálních rovnic jsou nejjednodušší tyto [50]:

$$E = E_0 \cdot e^{-m \cdot n}, \quad (10)$$

kde m je konstanta pohybující se v rozmezí 2,7 a 4,3. Rovnice je platná asi do 17% pórovitosti. Zkoumaným materiálem byl oxid hlinitý.

Exponenciální závislost získali po vynesení hodnot Youngova modulu a modulu pružnosti v ohybu oproti pórovitosti i Savchenko a kol. [51]. Studovány byly vlastnosti keramiky složené z Al_2O_3 resp. $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ s pórovitostí 18-70 % resp. 10-60 %.

Další rovnicí uvedenou v přehledovém článku [50] je:

$$E = E_0 \cdot e^{-(b \cdot n + c \cdot n^2)}, \quad (11)$$

kde b a c jsou empirické parametry. Uvedená rovnice je použitelná do 20-30% pórovitosti (uzavřené i otevřené) např. pro slinuté železo. Další rovnice [50] odpovídá rovnici (6) s tím rozdílem, že konstanta 1,21 či 1,15 je nahrazena nastavitelnou konstantou u . Rovnice byla zkoušena na vlastnostech Al_2O_3 , kosti a sádry. Podobná rovnice byla užita i pro pórovité epoxidy – viz. (27).

$$E = E_0 \cdot \left(1 - u \cdot n^{\frac{2}{3}} \right), \quad (12)$$

Smolin a kol. [52] využili k modelování vztah podobný rovnici (8), [50]. Výsledky byly porovnávány s experimenty založenými na zirkoničité keramice. Uvažovány byly materiály tvořené překrývajícími se kulovitými zrny nebo póry. Konkrétní podoba rovnice byla:

$$E = E_0 \cdot (1 - n)^m, \quad (13)$$

kde indexy a znaky byly v rovnici upraveny do podoby využívané v této práci. Konstanta m byla rovna 2 pro případ materiálu obsahujícího překrývající se kulovité póry a rovna 4 pro materiál tvořený překrývajícími se kulovitými zrny. Získané závislosti E/E_0 na pórovitosti byly lineární pro případy, kde m bylo rovno 2 a exponenciální pro $m = 4$. Autoři rovněž vynesli hodnoty pevnosti v tlaku oproti pórovitosti a získali dobrou shodu mezi výsledky výpočtů a skutečností.

Werner, Aneziris a Schafföner [53] studovali materiály na bázi destičkovitého Al_2O_3 pojeného uhlíkem ve formě grafitu. Zmiňují 3 rovnice (viz vztahy (8), (10) a (13)), z nichž (10) a (13) použili k proložení dat.

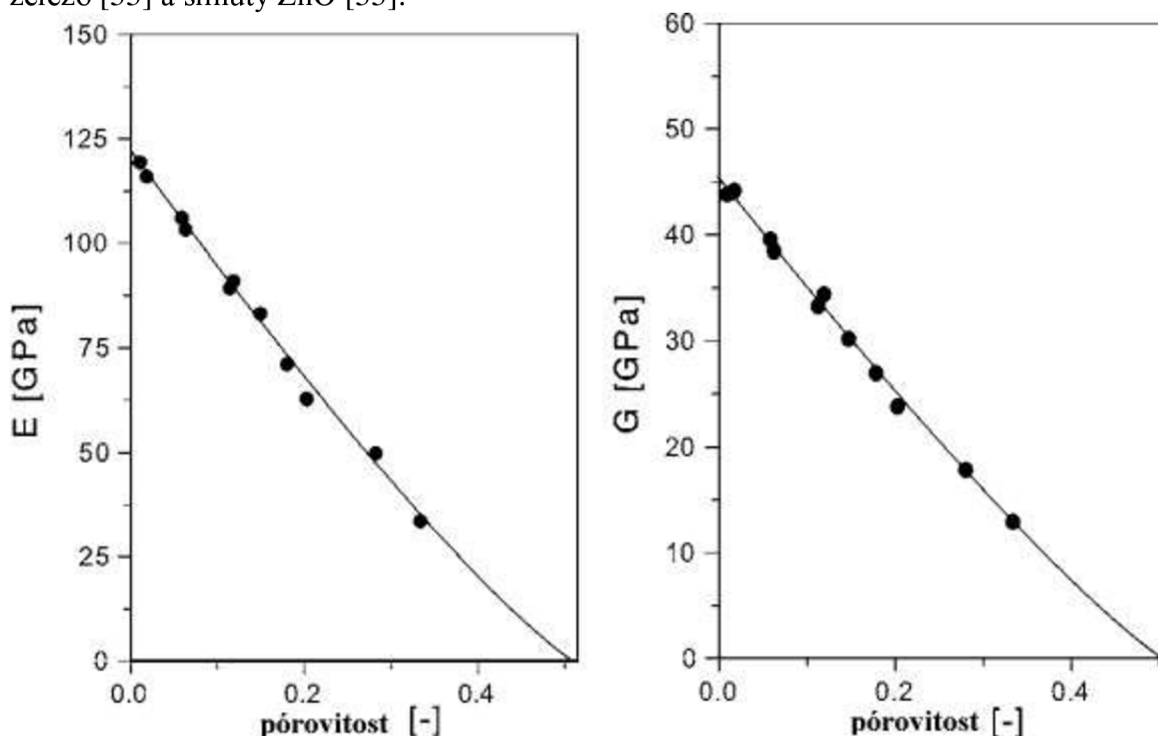
Kováčik ve svých pracích využívá rovnice pro závislost Youngova modulu pružnosti [54] [55] a modulu pružnosti v ohybu [55]. Vztah pro Youngův modul pružnosti:

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{n}{n_c}\right)^f, \quad (14)$$

kde n_c je hodnota pórovitosti, při níž se modul pružnosti stává nulovým a f je charakteristický exponent pro pórovitý materiál. Pro modul pružnosti v ohybu platí obdobný vztah (G je modul pružnosti v ohybu):

$$G = G_0 \cdot \left(1 - \frac{n}{n_c}\right)^f \quad (15)$$

Studované materiály zahrnovaly pórovitý Al_2O_3 [54] a dále pórovitý Th_2O [55] a slinuté železo [55] a slinutý ZnO [55].



Obr. 10: Proložení dat závislosti Youngova modulu pružnosti a modulu pružnosti v ohybu na pórovitosti pro případ slinutého ZnO . Data byla proložena rovnicemi (14) a (15) [55].

Rubshtein a kol. [56] se zabývali vlastnostmi pórovitého titanu vzniklého stlačením granulí s následným vakuovým slinutím pro použití v medicíně coby kloubních náhrad. Pórovitost získaných struktur byla 20-55 %. V článku byly využity 2 vztahy převzaté od jiných autorů pro popis vztahu modulu pružnosti a struktury připravených materiálů. Vypočtené hodnoty byly porovnány s experimentálně naměřenými.

Jedná se o vztah podle článku Gibsona a Ashbyho [57]:

$$\frac{E}{E_0} = C \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^m, \quad (16)$$

kde popis vztahu byl upraven tak, aby se shodoval s terminologií vztahů uvedených výše (ρ je hustota). Dle autorů [56] je největší shoda experimentálních dat s rovnicí obecně pro $C \approx 1$ a $m = 2$, avšak pro slinutý titan se nejvíce hodila hodnota $C = 0,2$ a $m = 2$.

Dále byl v článku [56] uveden vztah dle Nielsena [58]:

$$E = E_0 \cdot \frac{(1-n)^2}{1 + \left(\frac{1}{\varphi} - 1 \right) \cdot n}, \quad (17)$$

$$\varphi = \frac{4 \cdot \pi \cdot S}{r^2}, \quad (18)$$

kde autoři [56] dosadili $\varphi = 0,025$ za zisku dobré shody s experimentem. Vztah (17) byl uveden i v dalším článku [59] zabývajícím se materiálem (titanem) na kloubní náhrady. Hodnota φ zde byla 0,2.

Zhang a kol. [60] studovali modul pružnosti keramiky z karbidu chromu a použili vzorec:

$$E = E_0 \cdot \left(\frac{1-n}{P_c} \right)^{1/J}, \quad (19)$$

kde P_c a J jsou nastavitelné parametry. Autoři jim přisoudili pro svůj materiál hodnoty 0,8 resp. 0,355. V článku [60] jsou uvedeny i další vzorce s odkazy na původní autory. Jedná se o rovnice odpovídající rovnicím uvedeným výše (8), (9) (10) a (13) navíc např.:

$$E = E_0 \cdot (1 - a \cdot n)^f, \quad (20)$$

kde a a f jsou nastavitelné parametry.

Keramiky (tentokrát na bázi ZrO_2 stabilizovaného pomocí Y_2O_3) se věnoval další článek [61] a i zde Youngův modul pružnosti vykázal lineární závislost na pórovitosti materiálu v oblasti 5-30 obj. %. Fan a kol. [62] se věnovali slinutým materiálům na bázi hydroxyapatitu a prokládali i data dalších autorů týkající se titanu, Al_2O_3 a ZrO_2 stabilizovaného pomocí Y_2O_3 . Článek zmiňuje rovnice týkající se modulu pružnosti odpovídající rovnicím (8), (10) a (20), avšak pro vlastní studium autoři použili jinou rovnici:

$$E = E_0 \cdot A_E \cdot \left(1 - \frac{n}{n_G} \right)^q, \quad (21)$$

kde A_E a q jsou bezrozměrné konstanty, n_G je pórovitost nevypáleného materiálu, obsah závorky se dá nazvat jako stupeň zhuštění.

Palchik [63] studoval modul pružnosti a pevnost v tlaku a jejich závislosti na pórovitosti pro pískovec a došel k jednoduchému vztahu:

$$\sigma = a \cdot \frac{E}{n}, \quad (22)$$

kde a je empirický koeficient rovný 0,25 pro studovaný materiál.

Sapozhnikov a kol. [64] studovali chování polykrystalického α -Al₂O₃, kde přebrali vztahy pro smykový a objemový modul pružnosti.

$$G = G_0 \cdot e^{-g \cdot \frac{n}{1-n}}, \quad (23)$$

$$K = K_0 \cdot e^{-q \cdot \frac{n}{1-n}}, \quad (24)$$

kde K je objemový modul a g a q jsou materiálové konstanty.

Buyakova a kol. [65] našli mocninou funkci pro závislost napětí na deformaci obecného tvaru:

$$Y = b \cdot X^k, \quad (25)$$

kde Y odpovídá napětí a X deformaci. Mocnina k se získá po zlogaritmování daných veličin v křivce namáhání jako směrnice lineární závislosti $\ln \sigma$ na $\ln \varepsilon$. Získané parametry k vykazují závislosti na míře pórovitosti, přičemž závislosti se liší dle charakteru pórovitosti.

2.12.3 E = f(n) pro 1-složkové polymerní materiály

Nejen keramika a kovy byly studovány v souvislosti vztahů modulu pružnosti a pórovitosti. Studovány byly např. membrány na bázi polyetheretherketonu [66], příslušná data byla proložena různými rovnicemi za přibližné shody. Jednalo se o rovnici (16), kde $C = 1$ a $m = 2$, dále rovnici (11) a nakonec ještě jeden složitější vztah:

$$\ln \frac{E}{E_0} = \frac{[E] \cdot n_i}{\sigma - 1} \cdot \left(\frac{(n_i - n)^{1-\sigma}}{n_i} - 1 \right), \quad (26)$$

kde σ je koeficient interakce s pórovitostí (porosity-interaction coefficient), n_i je kritická hodnota pórovitosti, při níž klesá modul pružnosti k nule a $[E]$ je vnitřní modul (intrinsic modulus) závislý na poměru modulu pružnosti matrice a plniva a na Poissonově poměru pro daný materiál. Plnivem se tu myslí pórovitost.

Dále je zmíněno studium modulu pružnosti pórovitých epoxidů v přehledovém článku od Chorena a kol. [50]. Rovnice je podobná rovnici (6) uvedené ve stejném článku, jen tvar je jednodušší:

$$E = E_0 \cdot \left(1 - n^{\frac{2}{3}} \right), \quad (27)$$

2.12.4 E = f(n) pro kompozitní materiály

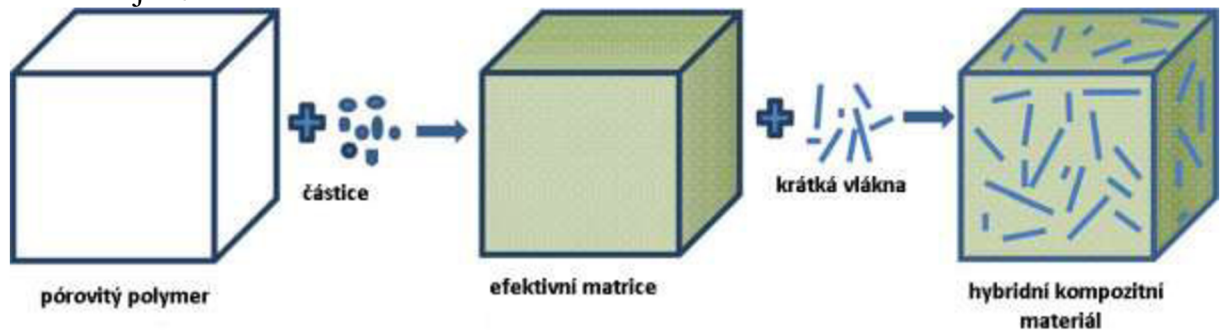
Studia nebyly ušetřeny ani pórovité kompozitní materiály. Hong-Liang, Chao a Yan-Ni [67] se zabývali modelem navazujícím na model Halpin-Tsai určený pro nepórovité kompozitní materiály obsahující krátká vlákna. Studované systémy by dle autorů měly obsahovat polymer, dutiny, částice považované za kulovité a krátká vlákna. Základní vztahy vypadají takto:

$$E_m = \frac{v_{pp}}{v_m} \cdot E_{pp} \quad (28)$$

$$E_0 = \frac{E_m \cdot \left(1 + 2 \cdot \lambda_p \cdot \eta \cdot \frac{v_p}{v_0}\right)}{1 - \eta \cdot \frac{v_p}{v_0}}, \quad (29)$$

$$\text{kde } \eta = \frac{\frac{E_p}{E_m} - 1}{\frac{E_p}{E_m} + 2 \cdot \lambda_p} \quad (30)$$

Symbole v uvedených vztazích nebyly upravovány, a mohou se tak lišit od konvence zavedené jinak v této práci. E_m , E_{pp} , E_p a E_0 jsou hodnoty modulu pružnosti pro pórovitý polymer, nepórovitý polymer, plnivo a efektivní matici (polymer + póry + plnivo), v_{pp} , v_m , v_p a v_0 jsou objemové zlomky pórovitého resp. nepórovitého polymeru, částic a efektivní matrice, λ_p je aspektový poměr vláken (autoři uváděli roven 1, pro kulovité částice). Studované materiály neobsahovaly částice, ale jen vlákna do cca 20 obj. % a pórovitost do asi 14 obj. %.



Obr. 11: Schéma složení hybridního kompozitního materiálu obsahujícího plnivo a krátká vlákna dle [67].

Vztah pro popis pórovitých kompozitů je uveden i v přehledovém článku od Chorena a kol. [50]. Vztah by měl být použitelný pro celé rozmezí pórovitosti, avšak experimentálně ověřené rozmezí je do 40 obj. % pórovitosti. Vztah je podobný rovnicím uvedeným dříve (10), (16) a (27), jež jsou převzaty ze stejného přehledového článku.

$$E = E_0 \cdot \left(1 - n^{\frac{2}{3}}\right)^{1,21 \cdot S}, \quad (31)$$

$$S = \left(\frac{z}{x}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \sqrt{1 + \left(\left(\frac{z}{x}\right)^{-2} - 1\right) \cdot \cos^2 \varphi}, \quad (32)$$

kde z/x je osový poměr kulovitých pórů (polární či rotační osa ku rovníkovému průměru), φ je úhel mezi osami symetrie póru a směrem působení napětí a $\cos^2 \varphi$ je faktorem orientace. Hodnoty z/x jsou rovny 1 pro kulovité póry, větší než 1 pro protáhlé póry a menší než 1 pro zploštělé póry.

2.12.5 $\sigma = f(n)$ pro 1-složkové materiály

Choren a kol. [50] se zabývali nejen modulem pružnosti, ale i pevností pórovitých materiálů. Rovnice jsou podobné některým rovnicím věnujícím se modulu pružnosti. Konkrétně:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - n)^h, \quad (33)$$

je rovnicí pro popis meze pevnosti v tahu (σ), kde je stejně jako u modulu pružnosti používán index 0 pro nepórovitý materiál, kdežto mezi pevnosti v tahu pro pórovitý materiál není index přisouzen. Konstanta h je empirická. Rovnici je možno použít pro křehké pórovité materiály, např. slinutou měď.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-k \cdot n}, \quad (34)$$

kde k je konstanta závislá na použitém materiálu. Rovnice je platná až do 50% pórovitosti. Zkoumaným materiálem byl oxid hlinitý. Polykrystalickým Al_2O_3 se zabývali Sapozhnikov a kol. [64] se stejnou rovnicí a exponenciální závislost získali po vynesení hodnot pevnosti v tlaku oproti pórovitosti i Savchenko a kol. [51]. Studovány byly vlastnosti keramiky složené z Al_2O_3 resp. $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ s pórovitostí 18-70 % resp. 10-60 %.

Exponenciální závislosti byly získány pro pevnost v tlaku i v jiné práci [68] věnující se prašné a písčité hlíně pojené cementem o obsahu 5-9 %. Pórovitost byla 37-48 % pro prašnou hlínu a 31-42 % pro písčitou hlínu upravenou cementem. Rozsah pórovitosti nebyl obsahem cementu výrazně ovlivněn. Byly získány různé exponenciální závislosti podle obsahu cementu.

Wu, Su a Wang [69] se zabývali keramikou na bázi Y_2SiO_5 s vysokou pórovitostí až 88 % (účelem bylo dosáhnout dobré tepelné izolace). Pro popis pevnosti v tlaku použili vztah analogický s rovnicí (16) platnou pro modul pružnosti:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot C \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^n, \quad (35)$$

kde C je konstanta závislá na geometrii pórů, n není pórovitost, ale konstanta, jejíž hodnota je 1,5, pokud jsou póry uniformní.

Lian, Zhuge a Beecham [70] se věnovali závislosti pevnosti v tlaku na pórovitosti pro beton s vypracováním vlastních modelů. V článku se však uvádí i převzaté rovnice vhodné pro 1-složkové materiály odpovídající (33) vhodné pro práškové kovy a (34) vhodnou pro keramiku a horniny a dále:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1 - b \cdot n), \quad (36)$$

$$\sigma = k \cdot \ln \left(\frac{n_0}{n} \right), \quad (37)$$

kde n_0 je pórovitost, při níž je pevnost materiálu nulová, b a k jsou empirické konstanty. Rovnice by měly být vhodné pro sklo (36), resp. křehké nekovové materiály (37).

2.12.6 $\sigma = f(n)$ pro kompozitní materiály

V dostupných zdrojích se autoři věnovali betonu či maltě, avšak materiál založený na cementu a písku či kamenivu je vícesložkový, a je zde tedy označen za kompozitní.

Lian, Zhuge a Beecham [70] se věnovali závislosti pevnosti v tlaku na pórovitosti pro beton. Autoři využili vlastní modely pro popis chování betonu. První vztah umožňuje vše vynést pomocí exponenciální závislosti pevnosti na pórovitosti. Základem je Griffitův model šíření trhliny (38), který autoři dále upravili:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot E \cdot \gamma}{\pi \cdot a}}, \quad (38)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot E_0 \cdot \gamma_0}{\pi \cdot a}} \cdot e^{-pn} = k \cdot e^{-pn}, \quad (39)$$

kde E a γ znamenají modul pružnosti a povrchovou energii trhliny při nulové pórovitosti, a je poloviční délka vnitřní trhliny. E_0 , γ_0 jsou platné při nulové pórovitosti. Autoři dále využili rovnic pro vztah modulu pružnosti pórovitého materiálu a nepórovitého materiálu a obdobně i povrchové energie trhliny:

$$E = E_0 \cdot (1-n)^3, \quad (40)$$

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{-tn}, \quad (41)$$

což vedlo k upravenému vztahu vycházejícímu ze složitější varianty rovnice (39).

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot E_0 \cdot (1-n)^m \cdot \gamma_0 \cdot e^{-pn}}{\pi \cdot a}}, \quad (42)$$

$$\sigma = \sqrt{A \cdot (1-n)^m \cdot e^{-pn}}, \quad (43)$$

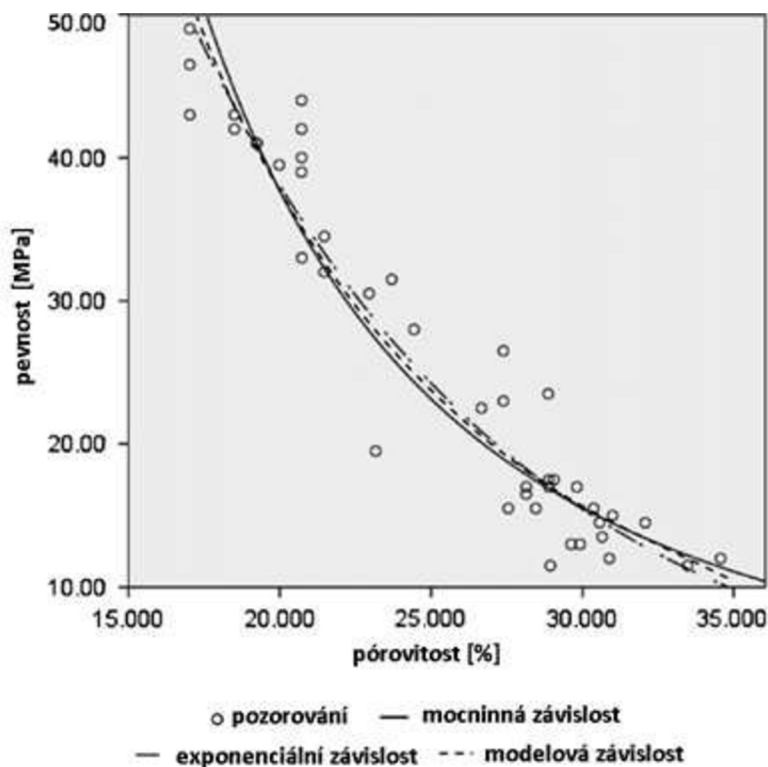
$$\text{kde } A = \frac{2 \cdot E_0 \cdot \gamma_0}{\pi \cdot a}, \quad (44)$$

Vztah (43) je možno použít k vynášení do 2D grafu (**Obr. 12**), avšak jeho umocněním, zlogaritmováním a podrobením metodě nejmenších čtverců je možno získat závislost k vynesení do 3D grafu.

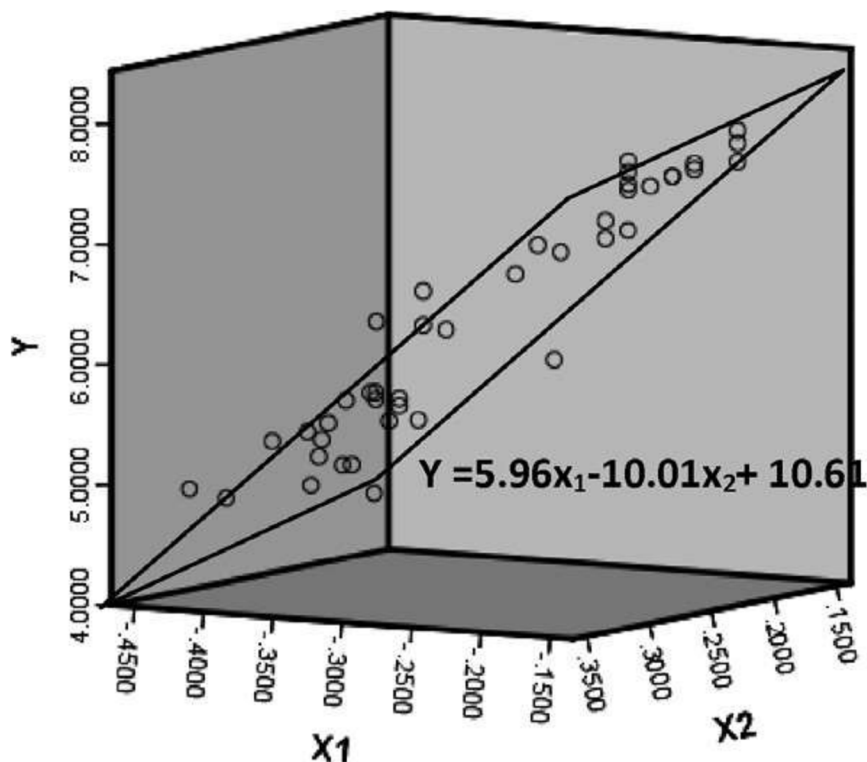
Po umocnění a zlogaritmování je možno dostat rovnici (45), již je možno zapsat v jednoduchém tvaru lineární funkce v prostoru (46) a tedy zobrazit ve 3D grafu (**Obr. 13**).

$$2 \cdot \ln \sigma = m \cdot \ln(1-n) - p \cdot n + \ln A, \quad (45)$$

$$Y = m \cdot x_1 + m \cdot x_2 + c, \quad (46)$$



Obr. 12: Výsledky proložení dat závislosti pevnosti v tlaku na pórovitosti pro beton. Porovnání mocninné, exponenciální závislosti se získaným modelem (43) [70]



Obr. 13: Vztah mezi hodnotami Y , x_1 a x_2 dle rovnic (45) a (46) [70].

Z Griffitova modelu šíření trhliny (38) vycházeli i Chen, Wu a Zhou [71]. Tito autoři studovali cementovou maltu složenou z říčního křemičitého písku a portlandského cementu typu 42,5 v poměru 1,2. Poměry voda/cement byly 0,3; 0,5; 0,6 a 0,7. Autoři vytvořili vlastní model vztahu pórovitosti a pevnosti a využili jej pro proložení dat týkajících se pevnosti v tahu, tlaku i ohybu. Nicméně kromě vlastního modelu zkusili i některé další závislosti odpovídající již uvedeným rovnicím (33), (34) a (37). a dále:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot -c \cdot n, \quad (47)$$

kde c je empirická konstanta. Základem vlastního modelu jsou převzaté rovnice týkající se distribuce pórovitosti:

$$\bar{r} = \left(\frac{n_c - n}{n_c} \right)^{-m}, \quad (48)$$

kde \bar{r} je průměrná hodnota velikosti póru, m odpovídá průměrné vzdálenosti nejbližšího póru a souvisí s distribucí pórovitosti (pro cementové materiály se dosazuje 0,85) a n_c je perkolační práh pórovitosti při prahu porušení materiálu. Dále se zmiňují rovnice dle Zhenga vycházející z Griffitova modelu:

$$\sigma = \alpha \cdot \left(\frac{n_c - n}{n_c} \right)^{\frac{m}{2}} \cdot K_{lc}, \quad (49)$$

$$K_{lc} = \sqrt{2 \cdot E \cdot \gamma}, \quad (50)$$

kde K_{lc} je rázová houževnatost a α je koeficient vztahující se ke stavu napětí. E je modul pružnosti a γ je energie povrchu trhliny. Další navazující převzatá rovnice:

$$K_{lc} = K_{lc0} \cdot \sqrt{\left(\frac{n_c - n}{n_c}\right) \cdot (1-n)^{\frac{2}{3}}}, \quad (51)$$

kde K_{lc0} je rázová houževnatost pro materiál bez pórovitosti. Autoři dali rovnice (49) a (51) dohromady za zisku:

$$\sigma = \alpha \cdot K_{lc0} \cdot \sqrt{\left(\frac{n_c - n}{n_c}\right)^{1+m} \cdot (1-n)^{\frac{2}{3}}}, \quad (52)$$

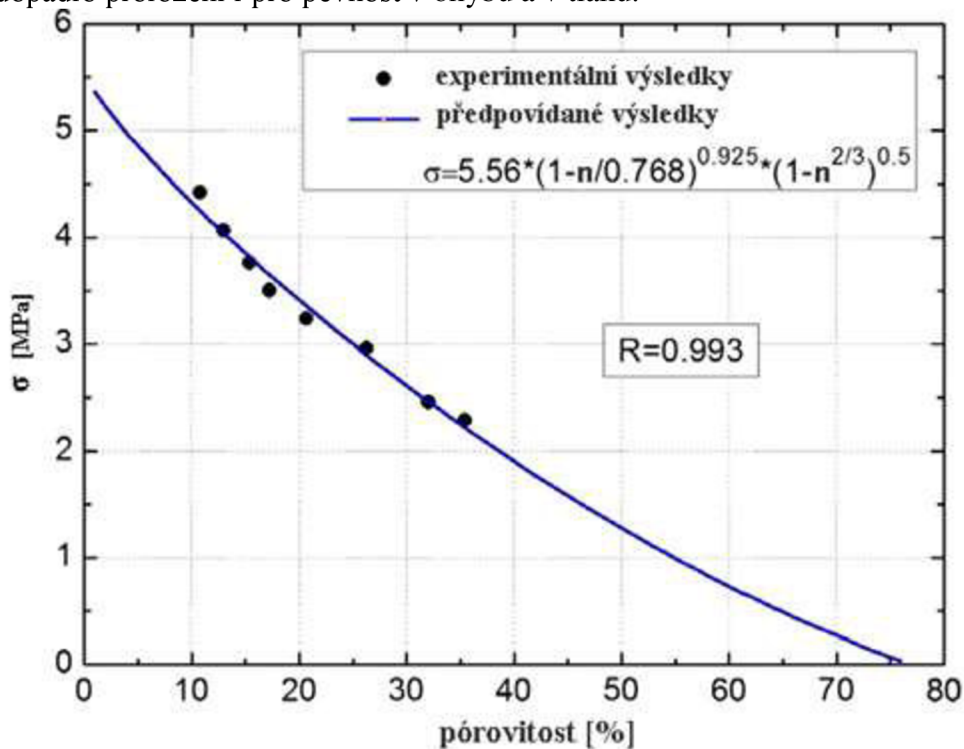
kam bylo dosazeno m a byl doplněn předpoklad:

$$\sigma_0 = \alpha \cdot K_{lc0}, \quad (53)$$

přičemž rovnice získala konečný tvar:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{n_c - n}{n_c}\right)^{1,85} \cdot (1-n)^{\frac{2}{3}}}, \quad (54)$$

Výsledek proložení rovnicí (54) je možno vidět pro pevnost v tahu na **Obr. 14**. Obdobně dopadlo proložení i pro pevnost v ohybu a v tlaku.



Obr. 14: Proložení dat závislosti pevnosti v tahu na pórovitosti pro cementovou maltu rovnicí dle obecného vztahu (54) [71].

3 CÍL PRÁCE

Cílem práce je nalézt vztahy mezi strukturou a mechanickými vlastnostmi pórovitých kompozitních materiálů s polyuretanovými matricemi. Zkoumány jsou kompozitní materiály obsahující coby plnivo pryžovou drť a v menší míře pro kontrolu i různá anorganická plniva. Testování připravených vzorků je prováděno tahovou zkouškou.

Cílem práce je tak objasnit závislosti takových veličin jako modulu pružnosti v tahu, napětí na mezi pevnosti v tahu, protažení na mezi pevnosti v tahu a příp. i dalších vlastností pórovitých kompozitních materiálů na strukturních parametrech daných materiálů. U pórovitých kompozitních materiálů je kromě složení hlavním strukturním parametrem míra pórovitosti, přičemž další parametry jsou již jen od složení materiálu a jeho pórovitosti odvozeny.

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Tab. 6: Seznam použitých chemikálií. Chemikálie byly použity bez přečištění, tj. ve formě, ve které byly dodány. Poznámky jsou uvedeny pod tabulkou.

Název	sumární vzorec	M_r [g·mol ⁻¹]	čistota, koncentrace	dodavatel	CAS
destilovaná voda	H ₂ O	18,02	-	-	7732-18-5
dibutylcín dilaurát*	C ₃₀ H ₆₀ O ₄ Sn	631,56	-	LEAR, a.s.	77-58-7
acetón	C ₂ H ₆ O	58,08	p.a.	Penta, a.s.	67-64-1
glycerol	C ₃ H ₈ O ₃	92,09	p.a., min.99,5%	Penta, a.s.	56-81-5
ricinový olej, rafinovaný	C ₅₇ H ₁₀₄ O ₉ **	933,43**	-	Fichema, s.r.o.	8001-79-4
lněný olej, rafinovaný	C ₅₇ H ₉₈ O ₆	879,38	-	Fichema, s.r.o.	8001-26-1
kyselina chlorovodíková	HCl	36,46	0,5 mol·dm ⁻³	Penta, a.s.	7647-01-0
dibutylamin	C ₈ H ₁₉ N	129,25	≥99,5%	Sigma-Aldrich, s.r.o.	111-92-2
bromfenolová modř	C ₁₉ H ₁₀ Br ₄ O ₅ S	669,99	0,1% v 20% ethanolu	Penta, a.s.	115-39-9

*dodáno jako vzorek

**při 100% obsahu kyseliny ricinolejové (12-hydroxy-9-cis-oktadecenové), ve skutečnosti je obsah této kyseliny jen 85-95 % a zbytek tvoří jiné mastné kyseliny

4.2 Použité materiály

Úvodní přehled materiálů ukazuje základní údaje o použitých materiálech. Týká se to hlavně hustoty a chemického složení, je-li známo. Jsou tu ukázány i některé doplňkové informace. Vlastnosti, které je vhodné zanést do grafů či tabulek jsou ukázány zvlášť za tímto seznamem (např. distribuce velikosti částic).

Unixin PU 4223CS: 1-složkový PUR předpolymer s viskozitou 2-6 Pa·s. Hustota nevytvrzeného předpolymeru je 1,06 g·cm⁻³ (podíl známé hmotnosti a objemu pojiva ve stříkačce, průměrná hodnota). Obsah MDI (methylendifenyl-diisokyanát) 10-30% [49] Obsah izokyanátových skupin byl stanoven titračně a je 6,9 hm. % předpolymeru. Molekulové hmotnosti molekul předpolymeru byly stanoveny gelovou permeační chromatografií na přístroji Agilent 1260 (v roztoku tetrahydrofuranu). Hodnota M_n byla cca 700 g·mol⁻¹ a hodnota M_w asi 2400 g·mol⁻¹.

Drť z použitých pneumatik: výrobce RPG Recycling, s.r.o., Uherský Brod [72], hustota 1,18 g·cm⁻³ (získána pyknometricky). Snímky jednotlivých frakcí pryže (označovaných jako S₃, S₁ a G₀) z elektronového mikroskopu jsou ukázány na **Obr. 18**. Distribuce jednotlivých frakcí jsou ukázány na **Obr. 16** (pro frakce S₁ a G₀) a v **Tab. 8** (frakce S₃). Frakce S₃ a S₁ byly vyrobeny drcením a frakce G₀ mletím za pomoci kalandřů.

Křemenná moučka MILLISIL W12: hustota $2,65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pyknometricky), distribuce částic je ukázána na **Obr. 17** a snímek z elektronového mikroskopu na **Obr. 19**

Mikromletý vápenec: dodavatel Lenka Vrbová, Třebíč (www.kovyachemie.cz), hustota $2,68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pyknometricky), distribuce částic je ukázána na **Obr. 17** a snímek z elektronového mikroskopu na **Obr. 19**. Chemické složení je uvedeno v **Tab. 7**.

Práškové železo: dodavatel Lenka Vrbová, Třebíč (www.kovyachemie.cz), hustota $7,03 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (pyknometricky), distribuce částic je ukázána na **Obr. 17** a snímek z elektronového mikroskopu na **Obr. 19**. Chemické složení je uvedeno v **Tab. 7**.

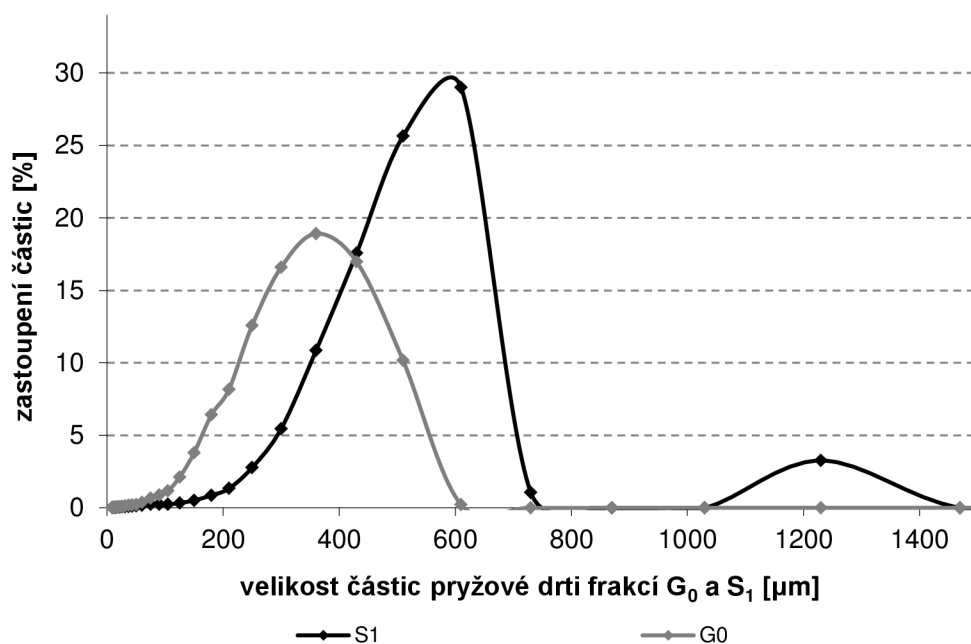
PET monofily: výrobce Spokar, a.s., Pelhřimov, monofily jsou několikrát ohnuté (viz **Obr. 15**). Strany průřezů tažených vzorků byly $(0,58\pm 0,05)$ mm na $(0,77\pm 0,07)$ mm. Délka odpovídala zkušebním tělískům z PUR a pryže, ve kterých byl v některých případech PET používán coby výztuž. Z rozměrů je možno odvodit průřez o hodnotě $(0,45\pm 0,08)$ mm². V práci se počítá jen s hodnotou $0,45 \text{ mm}^2$. Naměřené mechanické vlastnosti (modul pružnosti v tahu, napětí a prodloužení na mezi pevnosti v tahu, měrná energie potřebná na vytažení do meze pevnosti v tahu): $E = (2,4\pm 0,9)$ GPa, $\sigma_{Fmax} = (190\pm 17)$ MPa, $\varepsilon_{Fmax} = (38\pm 7)$ % a $A_{Fmax} = (54\pm 6)$ MJ $\cdot\text{m}^{-3}$. V práci se pro zjednodušení pracovalo jen s naměřenými hodnotami – tedy: $E = 2357$ MPa, $\sigma_{Fmax} = 189,5$ MPa, $\varepsilon_{Fmax} = 37,5$ % a $A_{Fmax} = 54431$ kJ $\cdot\text{m}^{-3}$ (přesnost čísel je přibližná či přizpůsobená dalším použitým složkám kompozitů, jež vykazovaly zpravidla menší hodnoty naměřených vlastností).



Obr. 15: PET monofil a mince pro srovnání.

Tab. 7: Složení použitých plniv dle dodavatele [73].

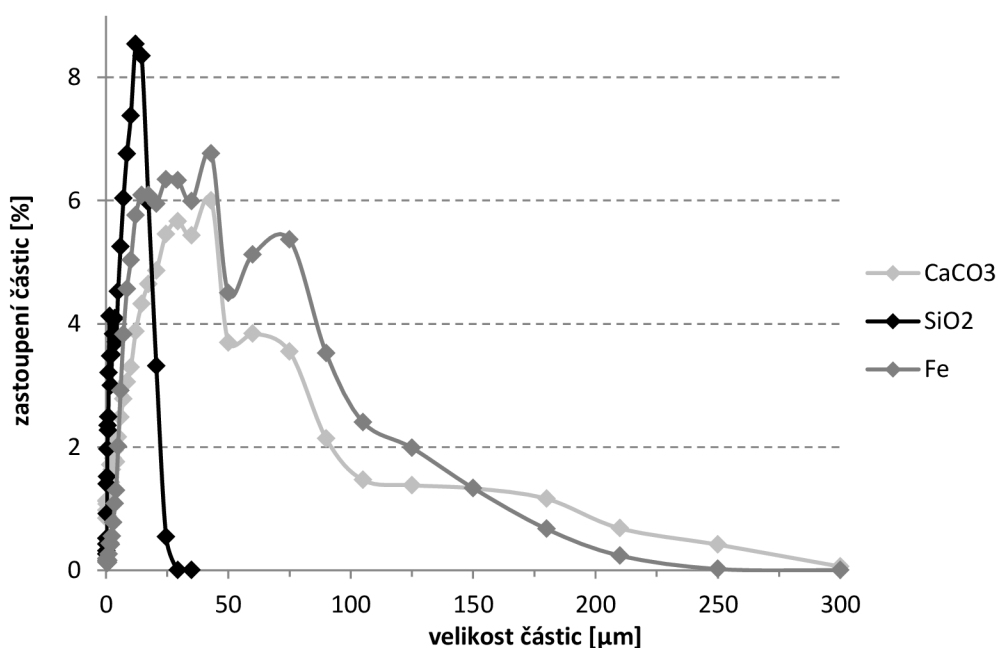
mikromletý vápenec		práškové železo	
složka	hm. %	složka	hm. %
CaCO ₃ + MgCO ₃	min. 93	C	max. 0,8
MgCO ₃	max. 6	Al	max. 0,25
SiO ₂	max. 4,5	S	max. 0,05
Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	max. 3,5	P	max. 0,035
Fe ₂ O ₃	max. 2	Mn	max. 0,4
SO ₃	max. 0,3	Cr	max. 6
-	-	Si	14-16
-	-	Fe	cca 82-84



Obr. 16: Distribuce velikostí částic pryžové drti frakcí G_0 a S_1 získané pomocí laserového analyzátoru velikosti částic HELOS (H2568) & RODOS (měření ve vzhledu).

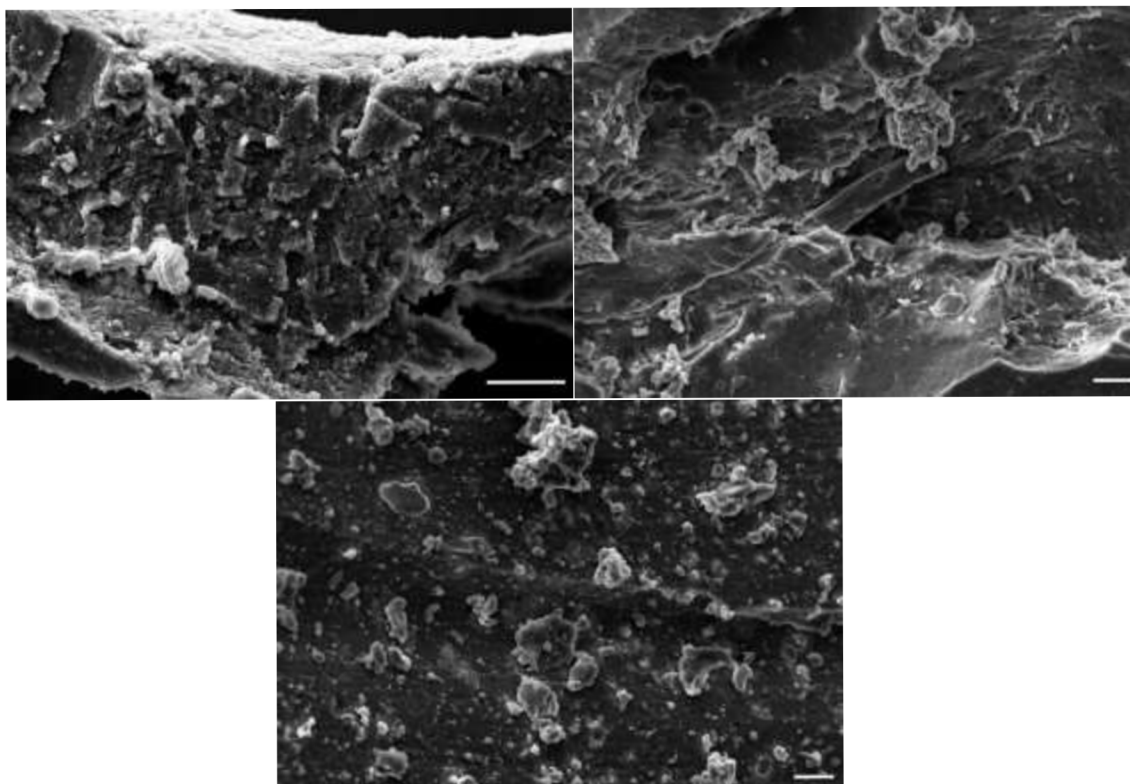
Tab. 8: Výsledky síťové analýzy pryže frakce S_3 , jejíž částice byly příliš velké pro měření na laserovém analyzátoru HELOS (H2568) & RODOS. Dělení frakcí proběhlo na laboratorní prosévačce Retsch během 10 min.

frakce [mm]	0-0,8	0,8-1,25	1,25-2	2-2,5	>2,5
drť S_3 [%]	1,26	7,35	23,21	17,59	50,57

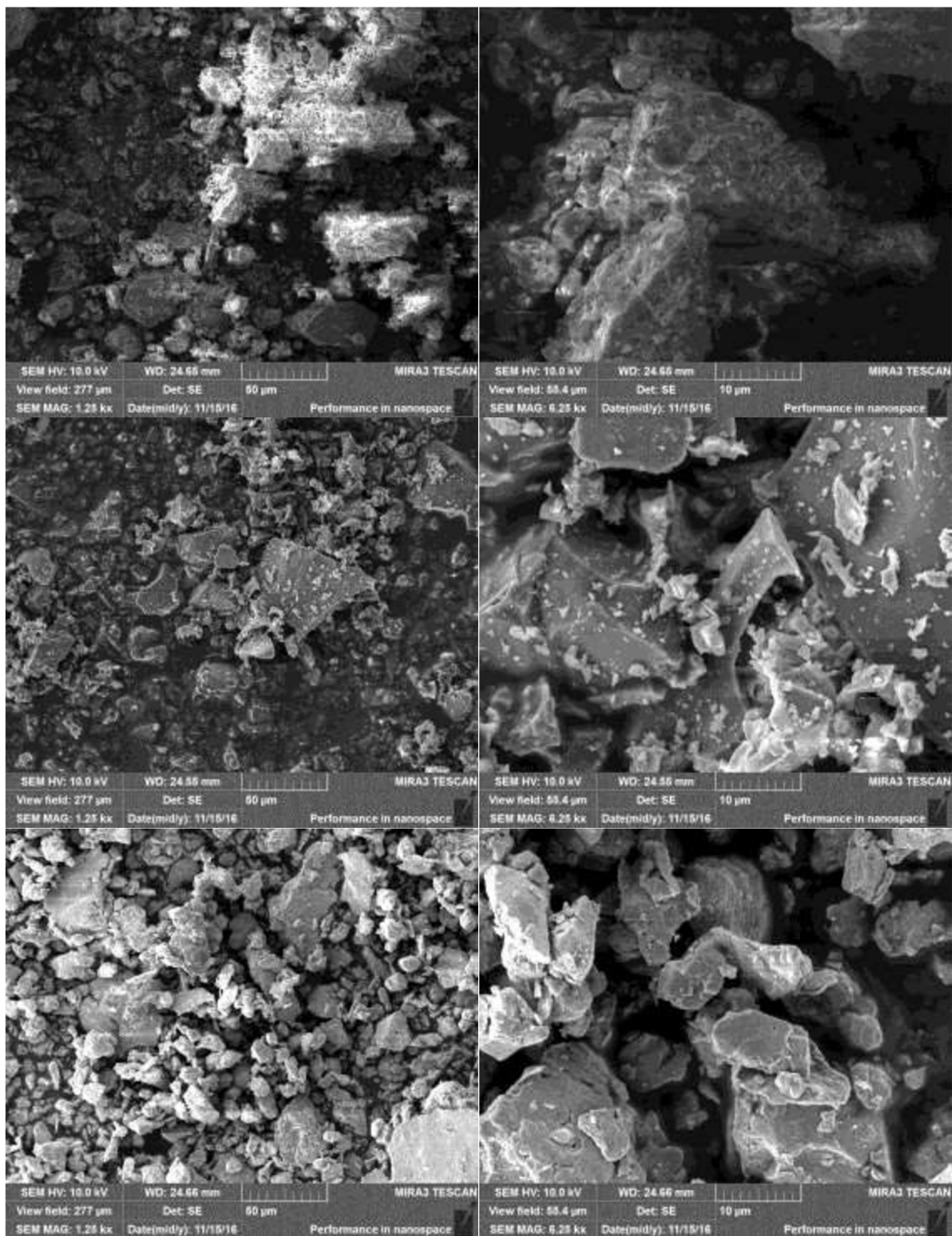


Obr. 17: Distribuce velikostí částic použitých plniv získané pomocí laserového analyzátoru HELOS (H2568) & RODOS.

Dále jsou ukázány snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu ZEISS EVO LS 10.



Obr. 18: SEM snímky frakcí pryžové drti z pneumatik získané pomocí mikroskopu ZEISS EVO LS 10. Vlevo nahoře G_0 , vpravo nahoře S_1 a dole S_3 . Znárodněná měřítka (na snímcích vždy vpravo dole) představují $20\ \mu\text{m}$.



Obr. 19: SEM snímky použitých anorganických plniv získané pomocí mikroskopu Tescan MIRA3. Každé plnivo je zobrazeno na 2 snímcích vedle sebe s měřítkem 50 μm (vlevo) a 10 μm . Shora dolů: vápenec, křemenná moučka Millisil W12 a práškové železo.

4.3 Příprava zkušebních těles pro tahovou zkoušku

Nejdříve byly naváženy jednotlivé složky materiálu. Některé kapalné složky byly v případě malého množství dávkovány objemově (stříkačkou). Roztok dibutylcín dilaurátu (akceleratoru, DBTDL) v acetonu a destilovaná voda byly dávkovány objemově vždy. DBTDL byl používán ve formě acetonového roztoku kvůli snazšímu dávkování (větší

objem, nižší viskozita). Množství akcelérátoru bylo vztahováno na předpolymer v poměru 0,3-1 mg akcelérátoru na 1 g předpolymeru. Nejprve byly dány dohromady složky tvořící PUR (včetně roztoku akcelérátoru a případného změkčovadla) a smíchány dohromady. Následně byla přisypána pryž a vše bylo manuálně umícháno za vzniku finální směsi. Pokud bylo do materiálu přidáváno navíc anorganické plnivo, bylo počítáno jako součást efektivní (kompozitní) matrice. Do takové efektivní matrice by však bylo těžké zamíchat pryž, tak bylo napřed plnivo smícháno s pryží a až tato směs smíchána se směsí složek tvořících vlastní polyuretan.

Do připravené formy byla vložena polyethylenová potravinářská fólie kvůli separaci. Forma byla následně vyplněna a materiál v ní uhuštěn a zarovnan dle okrajů formy. V případě přídavku výztuže (PET) byla tato výztuž přidávána během plnění forem. Základní rozměry zkušebních těles byly 120×40×12 mm (pro vodou tvrzené vzorky s vysokou pórovitostí), jinak 120×24×12 mm. Tvar zkušebních těles byl určen použitými vložkami ve formách. Kvůli vložené fólii a zarovnání s okrajem formy byly rozměry jen přibližné. Tloušťky se pohybovaly v rozmezí asi 10-15 mm, šířky 38,5-40,5 mm (resp. 22-25 mm) a délky 117-123 mm. Zkušební těleso bylo po svém vytvrzení vyformováno, byly očištěny přetoky, došlo ke zvážení a změření rozměru posuvným měřítkem.

V případě, že vzorky tvrzené vodou obsahovaly takový podíl pryže a pojiva, že docházelo k růstu jejich objemu během vytvrzení, byl postup mírně odlišný. Po smíchání komponent byl materiál dán do forem až po 15 min (20 min v případě čistého pojiva). Důvodem bylo omezení pění materiálu ve formách v kombinaci s dostatečnou zpracovatelností. Pokud jejich rozměry po vyformování neodpovídaly čelistem tahového zařízení Zwick, došlo k ořezání vzorků pilkou.

Doba od smíchání jednotlivých složek vzorku po vlastní tahovou zkoušku se pohybovala v rozmezí 4-7 dní. Je to dáno tím, že během prvních dní své existence vzorky ještě měnily své vlastnosti (docházelo k dotvrzení). Doba 4 dní byla odzkoušena jako doba, po které již dochází jen k zanedbatelným změnám vlastností vzorků.

Nelze opomenout práci s tvrdidly před jejich použitím. Glycerol je silně hygroskopická látka, a tak bylo třeba zamezit jeho styku s vlhkostí, jež by ovlivnila vlastnosti připraveného materiálu. Z láhve, ve které byl dodán, byl rozlit do odměrných baněk o objemu 50 či 100 cm³ a po naplnění byly baňky okamžitě zazátkovány. Rozliti bylo důležité, protože snižovalo dobu, po kterou byl glycerol vystaven vzdušné vlhkosti. Z baňky byl totiž glycerol zpravidla odebrán jen 2-3×. Odměrné baňky byly před naplněním glycerolem sušeny v sušárně po dobu 2-3 h při 110 °C, aby byly úplně zbaveny vlhkosti. Plněny byly baňky vychladlé pozvolna v chladnoucí sušárně nebo v exsikátoru. Plastové zátky nebylo možno dát do sušárny, a tak byly sušeny alespoň na horkém topení po dobu min. 4 h. Naopak práce s ricinovým olejem byla jednodušší. Olej není hygroskopický a byl tedy odléván z plastové láhve, ve které byl dodán.

4.4 Metody

4.4.1 Elektronová mikroskopie (SEM)

Elektronová mikroskopie je zobrazovací technika umožňující zvětšení a 1 000 000x. Sledovaný vzorek je umístěn ve vakuové komoře a je na něj vyslán svazek elektronů. Elektrony se buď od vzorku odrazí nebo excitují elektrony v elektronových obalech atomů tvořících vzorek. Odražené a uvolněné excitované elektrony jsou potom sledovány.

Sledování těchto tzv. sekundárních elektronů umožňuje sledovat reliéf vzorku s ostrotí nedosažitelnou optickými mikroskopy [74]. Ke sledování byl použit elektronový mikroskop ZEISS EVO LS 10 (pro pryže) a Tescan MIRA3 (pro anorganická plniva).

4.4.2 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM)

Je to zobrazovací technika využívající soustavu čoček a bodový rastr laserového monochromatického záření. Dosahuje dobrého rozlišení a kontrastu a velkého rozsahu zvětšení na rozdíl od optické mikroskopie, ale není třeba zvláštní přípravy vzorku jako pro elektronovou mikroskopii. Laser rastruje v osách X-Y a následně je zachyceno odražené a rozptýlené světlo (reflexní mód užívaný v materiálových vědách). Štěrbínou je odstraněno světlo pocházející z míst mimo rovinu zaostření. Vzniká tak optický řez. Skládáním optických řezů vznikají výškové obrazy [75]. K měření byl použit konfokální mikroskop LEXT OLS 3000 od společnosti OLYMPUS. Tento mikroskop umožňuje snímat i v optickém módu. Připravené vzorky byly v konfokálním módu obtížně pozorovatelné, avšak v optickém módu dobře. Konfokální mikroskop byl pro sledování vzorků použit, protože se nemusely připravovat rovinné řezy jako pro klasický optický mikroskop, což výrazně usnadnilo přípravu vzorků. Nevýhodou bylo rozostření části snímku ležící mimo rovinu zaostření.

4.4.3 Stanovení teploty skelného přechodu (T_g) pomocí DSC

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je termo-analytická metoda [76], při které se měří změna tepelné energie na základě rozdílu příkonů potřebných pro ohřev vzorku a reference v závislosti na teplotě a času. Měření probíhalo na přístroji DSC F1 204, NETZSCH, což je DSC kalorimetr s tepelným tokem, kde vzorek i reference jsou udržovány při ohřevu či chlazení při stejných teplotách a měří se rozdíly v tepelném toku. Jako reference byla použita hliníková pánvička. Ta se vyznačuje tím, že ve studovaném teplotním rozsahu nepodléhá žádným změnám (chemické reakce, tání, výpar...). Výstupem z měření DSC je křivka odpovídající rozdílu tepelného toku mezi vzorkem a referencí. Ta je rovná, pokud nedochází ve vzorku k žádným změnám. Pokud se ve vzorku odehrají fázové přeměny prvního druhu, příp. chemické reakce, jež jsou exotermní (síťování, degradace, krystalizace) či endotermní (tání, výpar), na křivce se objeví pík, jehož orientace se liší dle toho, zda byl děj exotermní či endotermní. V případě fázového přechodu druhého typu (T_g) se skokově mění např. měrná tepelná kapacita a na křivce je možno zaznamenat pokles tepelného toku. V případě sledovaných polyuretanů se neobjevil žádný fázový přechod prvního druhu, ani chemická reakce. Teplota skelného přechodu však naměřena byla. Mnohé vzorky vykázaly více těchto fázových přechodů (až 3), které ale byly při svém větším počtu méně výrazné. Naopak u jiných vzorků (PUR tvrzených čistě glycerolem v různých poměrech) nebyla T_g ve studovaném teplotním rozmezí nalezena. Snaha zvýraznit nalezené hodnoty T_g vedla k úpravě teplotního profilu měření. Hodnoty T_g tak byly měřeny při ohřevu rychlostí 40 °C/min oproti běžným 10 °C/min. Je třeba dodat, že zvýšená rychlost ohřevu zároveň vede ke zvýšení hodnoty teploty odpovídající T_g . T_g byla měřena při druhém ohřevu (tj. už byla při prvním ohřevu smazána tepelná historie vzorku). Vždy byly měřeny 2 vzorky pro každý polyuretan. Teplotní program použitý při měření všech polyuretanů je znázorněn v **Tab. 9**.

Tab. 9: Teplotní program DSC pro měření připravených polyuretanů. Všechny kroky vyjma posledního jsou platné pro 1. i 2*. cyklus měření.

krok	výsledná teplota
počátek	20 °C
chlazení 5 °C / min	-65 °C
chlazení 3 °C / min	-85 °C
15 min výdrž na teplotě	-85 °C
ohřev 40 °C / min	150 °C
chlazení 20 (10*) °C / min	25 (20*) °C

4.4.4 Titrační stanovení NCO skupin v předpolymeru PU4223CS

Nejprve byla stanovena molarita vodného roztoku HCl o přibližné koncentraci titrací acetonového roztoku obsahujícího známé množství dibutylaminu (tj. slepého vzorku), se kterým HCl reaguje kvantitativně. Zhruba 2,5 g předpolymeru bylo zváženo na analytických vahách a rozpuštěno ve 100 cm³ acetonu. 30 cm³ roztoku předpolymeru bylo napipetováno do titrační baňky. Do titrační baňky byl přidán roztok dibutylaminu odpovídající množstvím a koncentrací slepému vzorku. Dibutylamin reaguje s NCO skupinami kvantitativně. Přidané množství a koncentrace roztoku byly zvoleny tak, aby byl dibutylamin v nadbytku. K roztoku v titrační baňce byly pipetou přidány 3 kapky roztoku indikátoru – 0,1% roztoku bromfenolové modři v 20% ethanolu. Přebytek dibutylaminu v titrační baňce byl titrován standardizovaným roztokem HCl do bodu ekvivalence značeného změnou barvy z modré na žlutou. Titrace byla provedena 3x. Množství NCO skupin bylo vypočteno dle vzorce:

$$\%NCO = \frac{4202 \cdot c_{HCl} \cdot (V_1 - V_2)}{1000 \cdot m_{vz}}, \quad (55)$$

kde %NCO značí hmotnostní zastoupení NCO skupin v předpolymeru, c_{HCl} je molární koncentrace roztoku HCl v mol·dm⁻³, V_1 a V_2 jsou objemy roztoku HCl v cm³ spotřebovaného na titrování slepého vzorku, resp. vzorku určeného pro stanovení NCO skupin, m_{vz} je hmotnost předpolymeru (v g) obsaženého v titrovaném roztoku. Relativní molekulová hmotnost skupiny NCO je 42,02, jež je ve vzorci násobena číslem 100, aby byl výsledek v %. Číslo 1000 převádí cm³ u spotřeb HCl (V_1 a V_2) na dm³ kompatibilní s jednotkou molární koncentrace HCl. Titrace byla provedena pro kontrolu i v tetrahydrofuranu (tetrahydrofuran je slabá zásada a aceton je slabá kyselina) bez vlivu na výsledek. Princip titrace byl převzat podle [77].

4.4.5 Stanovení nízkomolekulárního podílu v polyuretanech

Všechny připravené polyuretany byly podrobeny extrakci v acetonu. Extrakce předem zvážených vzorků v podobě tenkých plátků (do tloušťky 3-4 mm) probíhala v patronách v aparatuře typu Soxhlet po dobu 2 h. Poté byly vzorky z patron vyjmuty a dány do Petriho misek. Sušení probíhalo do konstantní hmotnosti při 55 °C. Poté byly vzorky zchlazeny v exsíkátoru a opět zváženy při laboratorní teplotě. Rozdíl v hmotnosti vzorku před a po extrakci odpovídal nízkomolekulárnímu podílu neboť aceton není schopný v případě polyuretanů rozpouštět polymerní podíl, jež není součástí 3D sítě.

4.4.6 Tahová zkouška

Při tahové zkoušce je těleso uchyceno v čelistech, které se od sebe vzdalují konstantní rychlostí. Je měřena síla F působící na těleso a jeho prodloužení ε . Závislost síly, příp. napětí, na prodloužení (deformaci) tvoří tahovou křivku. Prodloužení se vypočítá dle rovnice (56), napětí dle rovnice (57). V lineární oblasti tahové křivky je směrnici modul pružnosti v tahu E , který se získá podělením napětí deformací – viz rovnice (58). Pro výpočet modulu pružnosti se uvažuje část křivky o deformaci v rozmezí 0,05-0,25 %. Platí vztahy:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad (56)$$

kde Δl je změna délky tělesa (prodloužení, deformace) a l_0 je původní délka taženého tělesa.

$$\sigma = \frac{F}{S}, \quad (57)$$

kde S je plocha průřezu taženého tělesa.

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon}, \quad (58)$$

kde E je modul pružnosti, σ je pevnost a ε je prodloužení.

Jelikož se z tahových křivek zpravidla obtížně zjišťovaly body patřící napětí a prodloužení odpovídající mezi úměrnosti a mezi kluzu (resp. mez kluzu většinou vůbec nešla zaznamenat), byly sledovány hodnoty napětí na mezi pevnosti a příslušného prodloužení (deformace) vzorku značené dále σ_{Fmax} , resp. ε_{Fmax} . Tyto veličiny se dají dobře odečíst z tahové křivky jako napětí v nejvyšším bodě tahové křivky a příslušné prodloužení na ose x.

Z tahové křivky je možno ještě zjistit tzv. modul statické resilience (Re), což je míra energie, kterou je materiál schopný absorbovat bez plastické deformace (do meze úměrnosti) [78]. Hodnota Re se získává z daných hodnot napětí a deformace z tahové křivky podle vzorce:

$$Re = \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{2}, \quad (59)$$

kde Re je modul statické resilience, σ je pevnost a ε je prodloužení. Avšak mez úměrnosti nebylo vždy snadné určit, zvláště když se směrnice tahové křivky neustále mírně měnila téměř od začátku až do meze pevnosti (častý případ u zkoušených vzorků).

Proto byla zavedena měrná energie potřebná na protažení vzorku o jednotkovém objemu do meze pevnosti, jejíž velikost odpovídá ploše pod příslušnou částí tahové křivky. Zavedena byla značka A_{Fmax} . Písmeno A bylo zavedeno, aby se A_{Fmax} nepletla s modulem pružnosti, s nímž energie obecně sdílí písmeno E.

Vzhledem k nelinearitě úseku tahové křivky od počátku do meze pevnosti (neplatilo by pro křehký lom) nelze použít obdobný vztah jako pro výpočet Re (59), a tak je A_{Fmax} počítána jiným způsobem:

$$A_{Fmax} = \sum (\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}) \cdot \frac{\sigma_n + \sigma_{n-1}}{2}; n \in \langle 1; n_{Fmax} \rangle, \quad (60)$$

kde σ_n , ε_n a σ_{n-1} , ε_{n-1} vyjadřují hodnoty napětí a prodloužení ve 2 sousedících bodech tahové křivky, n vyjadřuje pořadí bodu na tahové křivce a patří mezi přirozená čísla, n_{Fmax} je bod na tahové křivce náležející mezi pevnosti tahu.

A_{Fmax} závisí na průřezu vzorku s ohledem na defekty - podobně jako napětí a prodloužení na mezi pevnosti. To znamená, že je stochastickou veličinou. Jednotka je odvozena od jednotky napětí (prodloužení je bezrozměrné). Odvození jednotky vypadá takto:

$$\sigma = \left[\frac{N}{m^2} \right]; N = \frac{J}{m} \rightarrow A_{Fmax} = \left[\frac{J}{m^3} \right], \quad (61)$$

kde σ je napětí, N je Newton, J je joule a A_{Fmax} je měrná energie na vytažení vzorku o jednotkovém objemu do meze pevnosti. Avšak A_{Fmax} je i přes m^3 ve vzorci závislá na průřezu vzorku. Vzroste-li délka vzorku, úměrně vzroste jeho objem a absorbovaná energie. Energie se však dělí objemem a výsledná hodnota A_{Fmax} se tedy nemění (pokud se nebere v potaz existence defektů).

Tahová zkouška byla prováděna na zkušebním zařízení ZWICK Z010 od firmy Zwick Roell. Délka tažené části tělesa (tj. mezi uchycením čelistmi) byla před tahovou zkouškou různá (cca 52-70 mm). Důvodem bylo vysunování čelistí dle tloušťky vzorku, jejíž rozmezí bylo cca 10-15 mm. Rychlost pohybu čelistí byla 30 mm/min.

4.4.7 Měření hustoty jednotlivých složek kompozitů

Aby bylo možné počítat odvozené strukturní parametry uvedené v následující kapitole 4.4.9, je třeba znát hustoty jednotlivých složek kompozitního materiálu. U pórovitých matric to znamená znát teoretickou hustotu odpovídající nepórovité matici vycházející ze znalosti skutečné hustoty a pórovitosti dané matrice. Zde je třeba zdůraznit, že matrice nebylo možno užitými způsoby připravit bez pórů.

Hustota plniv (pryže, křemenné moučky, mikromletého vápence i práškového železa) a hustota matrice vzniklé tvrzením předpolymeru PU4223CS vodou byly získány pyknometricky podle vzorce:

$$\rho = \frac{B - A}{B + D - A - C}, \quad (62)$$

kde A je hmotnost prázdného pyknometru, B je hmotnost pyknometru obsahujícího vzorek, C je hmotnost pyknometru obsahujícího vzorek naplněného vodou a D je hmotnost pyknometru bez vzorku naplněného vodou. S vodou však navzdory vzorci pracováno nebylo, protože její užití vedlo ke vzniku bublin a její vysoké povrchové napětí způsobilo, že některá plniva (pryž frakce G_0) plavala na hladině. Pyknometr byl tedy místo vody plněn acetonem a získané hmotnosti byly přepočítány, jako by v pyknometru byla voda. Výpar acetonu ovlivnil výsledky při dostatečně rychlé práci téměř neznatelně, naopak lze ocenit jeho rychlý výpar při přeplnění pyknometru.

Důvodem pyknometrického stanovení hustoty matrice vzniklé tvrzením vodou bylo rozložení pórovitosti, která netvořila bubliny, ale nerovnoměrně rozložené defekty. Zde bylo nejlepším řešením pod lupou pečlivě vyříznout malé průhledné vzorky (průhledné, tedy bez defektů jako je pórovitost) a hustotu u těchto vzorků naměřit pyknometricky.

Teoretická hustota pro hypotetické nepórovité matrice, které ve skutečnosti obsahovaly uzavřenou pórovitost, byla počítána z hodnot skutečné hustoty a uzavřené pórovitosti n' . Pórovitost tvořená uzavřenými bublinami byla stanovena na konfokálním laserovém mikroskopu LEXT OLS 3000 v optickém módu. Zjednodušením bylo sledování pórovitosti ve 2D rozměru na řezu vzorku. Vždy bylo uděláno 10 snímků na řezu matrice. Ze znalosti součtu ploch označených bublin kulovitého tvaru na řezu vzorku získanou pomocí softwaru a plochy snímku byla vypočítána pórovitost pro každý snímek a následně vypočítána

pórovitost matrice coby průměr získaných hodnot. Výpočet pórovitosti je možno zapsat vzorcem:

$$n' = \frac{\sum S_i}{S}, \quad (63)$$

Kde n' je uzavřená pórovitost, S_i je plocha průřezu bubliny a S je plocha snímku. Snímek s označenými bublinami je zobrazen na **Obr. 20** (vpravo). Uvažovány byly jen póry s průměrem větším než přibližně 30 μm .

Skutečná hustota matrice byla získána z hodnot hmotnosti vzorku a jeho objemu. Hmotnost vzorků se pohybovala v rozmezí 8-18 g a byla vždy zjištěna pomocí analytických vah. Velké vzorky byly používány proto, aby se mohl zanedbat efekt pórovitosti na řezu, která se tak z uzavřené stala otevřenou. Efekt otevření uzavřené pórovitosti by tady v případě pyknometrie mohl způsobovat zkreslené údaje z důvodu možnosti měření pouze malých vzorků.

Měření objemu vzorku je ukázáno na **Obr. 20** (vlevo). Objem vzorku byl získán umístěním zváženého vzorku do skleněné baňky následně doplněné nástavcem s přidanou ryskou na nejužším místě. Ryskou byl tenký plátek papíru, protože nástavec původně žádnou rysku neobsahoval. Cílem bylo získat stejný efekt jako při použití nedělené pipety, kde je velký objem v rozšířené části a ryska v úzké části, což umožňuje měřit přesně velké objemy. Zde však muselo být použito 2 kusů skla se zábrusem tak, aby bylo možno dávat vzorek dovnitř a ven a vše bylo těsné. Baňka a nástavec byly po přidání vzorku naplněny ethanolem pomocí pipety a následně byřety tak, že spodní meniskus zmizel za spodním okrajem papírové rysky. Objem přidaného rozpouštědla byl porovnán s objemem, který byl přidán v nepřítomnosti vzorku. Rozdíl tak udával objem vzorku. K měření objemu byl použit ethanol, protože voda má vysoké povrchové napětí vedoucí k tvorbě bublin a aceton použitý s výhodou v pyknometrii by zde s větší otevřenou hladinou po dlouhou dobu ovlivnil výsledky vysokým výparem. Ethanol navíc umožňoval relativně rychlé vysušení baňky tlakovým vzduchem mezi jednotlivými měřeními. Namodralá barva ethanolu na **Obr. 20** (vlevo) je způsobena rozpouštěním nápisů na vzorcích.

Měření bylo provedeno 3x pro každou matici, přičemž žádný vzorek nebyl smočen opakovaně. Teoretická hustota matrice byla počítána dle vzorce:

$$\rho_t = \frac{\rho'_{sk}}{1 - n'}, \quad (64)$$

kde ρ_t je teoretická hustota pro nepórovitou matici, ρ'_{sk} je skutečná hustota pórovité matrice zahrnující uzavřenou pórovitost (z 1 měření) a n' je uzavřená pórovitost matrice (průměr z 10 měření). Ze tří hodnot skutečné hustoty tak byly získány 3 hodnoty teoretické hustoty, jejichž průměr byl vzat jako teoretická hustota matrice a využit k dalším výpočtům.

Teoretická hustota kompozitních matic (efektivních matic složených ze stále stejného podílu polyuretanu a plniva) byla zjišťována nepřímou z hustot jednotlivých složek podle vzorce:

$$\rho_t = \rho_{PUR} \cdot v_{PUR(nep)} + \rho_f \cdot v_{f(nep)}, \quad (65)$$

kde ρ_{PUR} a ρ_f jsou teoretická hustota polyuretanu a plniva a $v_{PUR(nep)}$ s $v_{f(nep)}$ znamenají objemový zlomek polyuretanu a plniva v hypotetické nepórovité matici.



Obr. 20: Stanovení objemu vzorku polyuretanové matrice (vlevo) a stanovení pórovitosti polyuretanové matrice pomocí konfokálního mikroskopu LEXT OLS 3000 (vpravo).

4.4.8 Měření skutečné hustoty a pórovitosti zkušebních těles

Skutečná hustota a pórovitost zkušebních těles vycházejí z parametrů zahrnujících hmotnost tělesa, jeho rozměry, teoretickou hustotu a pórovitost (uzavřenou, otevřenou, započteny jsou i povrchové defekty). Hodnoty se liší od hodnot skutečné hustoty získaných kombinací vážení a měření objemu a hodnot pórovitosti získaných pomocí mikroskopie (tam, kde byla měřena). V těchto případech (viz kapitola 4.4.7) byla totiž zahrnuta jen uzavřená pórovitost.

Hustota zkušebního tělesa byla počítána dle vzorce:

$$\rho_{sk} = \frac{m}{a \cdot b \cdot c}, \quad (66)$$

kde ρ_{sk} je hustota, m je hmotnost vzorku a a , b a c jsou rozměry vzorku tvaru kvádrů.

Pórovitost n vychází ze skutečné a teoretické hustoty materiálu zkušebního tělesa a vypočítá se dle vztahu:

$$n = 1 - \frac{\rho_{sk}}{\rho_t} = 1 - \frac{\rho_{sk}}{\sum \rho_i \cdot v_i}, \quad (67)$$

kde n je pórovitost zkušebního tělesa, ρ_{sk} je hustota zkušebního tělesa, ρ_t je teoretická hustota příslušného materiálu bez pórovitosti, ρ_i je hustota i -té složky materiálu a v_i je objemový zlomek i -té složky materiálu při absenci pórovitosti. Výsledek je bezrozměrný.

4.4.9 Výpočet hodnot odvozených strukturních parametrů zkušebních těles

Mezi odvozené strukturní parametry patří objemový zlomek matrice, objem prostoru mezi částicemi plniva a jeho zaplnění maticí (tzv. zaplnění meziprostoru).

Objemový zlomek matrice v_m v pórovitém materiálu vychází z objemového zlomku v nepórovitém materiálu $v_{m(nep.)}$ se zohledněním pórovitosti dle vztahu:

$$v_m = v_{m(nep.)} \cdot (1 - n), \quad (68)$$

Zaplnění meziprostoru matricí vychází z pórovitosti zkušební tělesa a objemového zlomku matrice ve zkušebním tělese při započtení nebo zanedbání pórovitosti. Vyjadřuje obj. zlomek matrice v prostoru mezi částicemi plniva. Platí následující vztah:

$$n_p = 1 - \frac{n}{n + v_m} = 1 - \frac{n}{n + \frac{v_{m(nep.)}}{1 + \frac{n}{1 - n}}}, \quad (69)$$

kde n_p je zaplnění meziprostoru, n je pórovitost zkušební tělesa, resp. objemový zlomek pórovitosti, v_m je objemový zlomek matrice v pórovitém zkušebním tělese a $v_{m(nep.)}$ je objemový zlomek matrice v hypotetickém nepórovitém materiálu. Objemové zlomky i pórovitost se zadávají bezrozměrné. Výsledek je bez rozměru.

Pokud by zkušební těleso nemělo kompozitní charakter a bylo složeno jen z matrice a pórovitosti, bylo by možné vztah (69) zjednodušit:

$$n + v_m = 1 \rightarrow n_p = 1 - n \quad (70)$$

Objemový zlomek meziprostoru ($1 - v_f$) je další významný parametr využitý při zpracování dat. v_f je skutečný objemový zlomek plniva. K výpočtu byl použit vztah vzniklý odvozením:

$$1 - v_f = n + v_m = n + n \cdot \frac{n_p}{1 - n_p} = n \cdot \left(1 + \frac{n_p}{1 - n_p} \right), \quad (71)$$

kde všechny veličiny jsou zadány jako bezrozměrné, bez rozměru je i výsledek. Vzorec nemá smysl pro případ nepórovitého kompozitu (0 ve jmenovateli). Pro nepórovitý kompozit však bude platit $1 - v_f = v_m$.

4.4.10 Odvozené zpracování dat – hledání koeficientů mocninné funkce

Pro vztah vlastností získaných tahovými zkouškami (např. modulu pružnosti) a strukturálními parametry (např. zaplnění meziprostoru mezi částicemi plniva) platí vztah obecného tvaru:

$$z = a \cdot x^b \cdot y^c, \quad (72)$$

kde z je naměřená vlastnost, x a y jsou strukturální parametry a a , b a c jsou hledané koeficienty. Vztah je mocninná prostorová funkce, avšak kvůli způsobu zpracování dat se s ním pracuje jako s 2D lineární funkcí procházející počátkem. Obecný tvar funkce je:

$$z = a \cdot x', \text{ kde } x' = x^b \cdot y^c \quad (73)$$

kde x' je soubor dat vynášený na osu x rovný hodnotám součinu strukturálních parametrů umocněných na hledané koeficienty. Matice potřebná pro získání koeficientu a je, vzhledem k tomu, že závislost pochází počátkem, velmi jednoduchá:

$$\left[\sum x_i'^2 \right] \cdot [a] = \left[\sum (z_i \cdot x_i') \right], \quad (74)$$

Vhodnost funkce oproti datům, jež prokládá, je možno vyjádřit koeficientem determinace, který se značí R^2 a počítá se dle vzorce:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (z - z')^2}{\sum (z - \bar{z})^2}, \quad (75)$$

kde z je naměřená hodnota, z' je hodnota z získaná výpočtem z rovnice (73) obsahující koeficient a získaný metodou nejmenších čtverců a \bar{z} je střední hodnota naměřených hodnot z .

Cílem bylo najít takové koeficienty b a c , aby rovnici tvaru $z = a \cdot x^b \cdot y^c$ náležela co nejvyšší hodnota koeficientu determinace R^2 . Koeficient a byl vždy přiřazen automaticky podle výpočtu přes metodu nejmenších čtverců – viz (74). Nejjednodušším, avšak zdlouhavým způsobem, jak získat ty správné hodnoty b a c , je zkoušet, protože jejich postupnou střídavou změnou se docílí zvyšování hodnoty R^2 až na dosažitelné maximum. Hodnota nejvyšší R^2 vždy platí jen pro přesně danou dvojici b a c . V tomto případě stačí vynášet data do 2D grafu a hodnotu koeficientu a i R^2 vypočítá MS Excel. Výpočet je však možno urychlit. Jak, to je ukázáno na **Obr. 21**.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	zaslepování dat:	1	1	1	1	1	1	1	1
2	data z	0,85	1,73	2,15	3,47	2,51	2,77	2,56	3,05
3	data x	0,11	0,19	0,27	0,42	0,40	0,45	0,46	0,53
4	data y	0,51	0,53	0,54	0,56	0,65	0,70	0,78	0,88
5	počet měření	koeficient c	R ²	koeficient c	R ²	koeficient c	R ²	koeficient c	R ²
6	26	-40	-4,3721	-9	-1,9122	-1,9	0,7780	-0,99	0,9439
7	koeficient b	-30	-4,1420	-8	-1,6582	-1,8	0,8090	-0,98	0,9440
8	1,21	-20	-3,5179	-7	-1,3654	-1,7	0,8372	-0,97	0,9441
9	koeficient c	-10	-2,1355	-6	-1,0240	-1,6	0,8626	-0,96	0,9442
10	-0,95	0	0,7493	-5	-0,6251	-1,5	0,8850	-0,95	0,9442
11	koeficient a	10	-3,3233	-4	-0,1684	-1,4	0,9040	-0,94	0,9442
12	5,065	20	-3,7286	-3	0,3180	-1,3	0,9195	-0,93	0,9441
13		30	-3,8117	-2	0,7446	-1,2	0,9314	-0,92	0,9440
14		40	-3,8337	-1	0,9437	-1,1	0,9395	-0,91	0,9439
15		50	-3,8400	0	0,7493	-1	0,9437	-0,9	0,9437
16		60	-3,8418	1	0,1693	-0,9	0,9437	-0,89	0,9435
17		70	-3,8424	2	-0,5898	-0,8	0,9395	-0,88	0,9432
18				3	-1,3118	-0,7	0,9311	-0,87	0,9429
19				4	-1,8970	-0,6	0,9182	-0,86	0,9425
20				5	-2,3382	-0,5	0,9010	-0,85	0,9422
21				6	-2,6629	-0,4	0,8793	-0,84	0,9417
22				7	-2,9024	-0,3	0,8533	-0,83	0,9412
23				8	-3,0813	-0,2	0,8229	-0,82	0,9407
24				9	-3,2176	-0,1	0,7882	-0,81	0,9401

Obr. 21: Stanovení hodnot koeficientů b a c pro rovnici $z = a \cdot x^b \cdot y^c$ pomocí výpočtů v Excelu. Popis obrázku je v následujícím textu.

Na **Obr. 21** je ukázáno jak co neefektivněji zjistit koeficienty b a c do hledané funkce (72). Není ukázán samotný výpočet metodou nejmenších čtverců ani R^2 , avšak toto vše se děje dle vztahů (74) a (75).

Zadaná data (vlastnost z a strukturální parametry x a y) jsou ukázány v řádcích 2, 3 a 4. Data nejsou ukázána všechna, zabírají uvedené řádky v 26 sloupcích. Řádek 1 slouží k zaslepování výpočtů a umožňuje tedy měnit počet dat, se kterými se počítá (1 – data v daném sloupci v řádcích 2, 3 a 4 se zahrnou do výpočtu, 0 – uvedená data se nezahrnují). Toto je vidět např. v buňce 6A, kde je počet měření, což je číslo, které se automaticky mění dle zaslepování dat. 26 byl maximální počet dat.

Hodnota koeficientu b se zadává do buňky A8. Hodnoty koeficientu c jsou zadány ve sloupcích B, D, F a H s přesností na desítky (B), jednotky (D), desetiny (F) a setiny (H). Pro každou dvojici b a c (b je jen 1 hodnota v buňce A8) existuje výpočet koeficientů a

a R^2 , jejichž hodnoty jsou dané dvojicí b a c jednoznačně přiřazeny. Vypočtené hodnoty R^2 se automaticky zobrazují vedle příslušného koeficientu c (tedy ve sloupcích C, E, G a I).

Hodnoty c ve sloupcích nezobrazují celou možnou škálu hodnot. Nejprve se vybere c vedoucí k nejvyšší hodnotě R^2 ze sloupce B (tedy s přesností na desítky). Nejvyšší hodnota R^2 v odpovídajícím sloupci C je označena černým kruhem pomocí funkce podmíněné formátování. Toto c se zapíše do zelené buňky D15. Ve sloupci D se nad buňkou D15 automaticky směrem nahoru odečítá od c hodnota 1 tak, aby každá další buňka obsahovala koeficient c o jednotku menší, než buňka pod ní. Stejným způsobem se přičítá jednotka směrem dolů v části sloupce D pod zelenou buňkou D15. Hodnoty c se tak s přesností na jednotky rozprostřou mezi 2 hodnoty c obklopující zvolenou hodnotu s nejvyšší R^2 ve sloupci B (tedy mezi B9 a B11). Opět se ze zobrazených hodnot R^2 vybere ta nejvyšší (s pomocí černého kruhu) a příslušné c se zadá do buňky F15. Vše proběhne stejně jako předtím ve sloupci D. Mezi sloupci D a F se tedy nastolí stejný vztah jako mezi sloupci B a D, jen jde o desetiny, ne desítky a jednotky. Celý postup se opakuje i pro sloupec H, kde se c pro příslušné b stanoví s přesností na setiny.

Následně se změní koeficient b a celý postup s koeficientem c se opakuje. Hledá se nejvyšší dosažitelná hodnota R^2 . Jelikož se hodnota b i příslušné hodnoty R^2 mění postupně směrem k dosažení nejvyšší hodnoty R^2 , stačí zadat poměrně málo hodnot b , než je nalezena ta správná. Hodnota c je tedy hodnotě b vždy přiřazena, stejně jako R^2 . Zde byla nejvyšší hodnota $R^2 = 0,9442$, jež je jednoznačně přiřazena pro kombinaci $b = 1,21$ a $c = -0,95$. Hodnota c se vepíše do buňky A10, k níž je spolu s buňkou A8 přiřazen samostatný výpočet metodou nejmenších čtverců. Ten zopakuje výpočet pro b a c (nejvyšší hodnoty, pro c je to H10, b je vepsáno do A8). Získaný koeficient a se poté automaticky zobrazí v buňce A12. Celý popis procesu vypadá možná složitě, ale významně se urychlí získávání koeficientů pro velké množství závislostí.

4.5 Seznam připravených vzorků

Na základě 10 různých matric se složením uvedeným v **Tab. 10** a vlastnostech uvedených v **Tab. 13** až **Tab. 15** byly připraveny kompozitní materiály obsahující pryžovou drť 3 různých frakcí lišících se distribucí částic (viz **Obr. 16** a **Tab. 8**). V případě 2 matric byly připraveny i kompozitní materiály obsahující anorganická plniva (distribuce možno nalézt na **Obr. 17**). Byly připraveny koncentrační sady od 20 do 90 obj. % pryžové drti (při zanedbání pórovitosti). V některých případech je horní hranice plnění nižší – to v případě, že vzniklá směs nebyla soudržná. Při plnění anorganickými mikroplnivými byly rozsahy plnění jiné – od 10 do 60 obj. % při zanedbání pórovitosti. Rozdíl v plnění jednotlivých vzorků byl vždy 10 obj. %. Soubor všech připravených vzorků je uveden v **Tab. 11**. Jedinou výjimkou v uvedených koncentracích jsou kompozitní materiály obsahující matici tvrzenou vodou. Zde byly vzorky připravovány dle hmotnostních poměrů a až následně byly hmotnostní poměry přepočítány na objemové %. Nicméně rozsah koncentrací se velmi podobá kompozitům založených na jiných maticích a vzhledem ke sledovaným parametrům kompozitů v sekci „Výsledky a diskuze“ jsou získané výsledky kompatibilní s ostatními, které už byly dělány podle metodiky založené na objemových %. Složení kompozitů obsahujících vodou tvrzenou matici je ukázáno v **Tab. 12**.

Některé sady vzorků byly připraveny 2x – vyztužené a bez výztuže. Ty vyztužené obsahovaly navíc PET monofily (**Obr. 15**) v množství 3 kusy na zkušební tělísko. Směr výztuže odpovídal směru tahu při zkoušení materiálu. Objemový zlomek výztuže byl 0,4-

0,5 obj. % při zohlednění pórovitosti a 0,5-0,9 obj. % při nezapočítání pórovitosti. Vzorky, které byly připraveny jako vyztužené, jsou v **Tab. 11** označeny dvěma hvězdičkami.

Tab. 10: Složení použitých matric, poměr funkčních skupin, a obsah akceleratoru (DBTDL) přepočtený na 1 g předpolymeru. (* poměr H_2O/NCO).

matrice	obj.% PU4223CS	složení (obj.%) (vyjma PU4223CS)	poměr OH / NCO	DBTDL [mg/g]
1	~99	voda (~1)	0,34*	1
2	95	glycerol (5)	1,22	0,3
3	80	glycerol (20)	5,79	0,3
4	85	glycerol (5), ricinový olej (10)	1,55	0,3
5	65	ricinový olej (35)	0,87	1
6	48,75	ricinový olej (26,25), lněný olej (25)	0,87	1
7	32,5	ricinový olej (17,5), SiO_2 (50)	0,87	1
8	32,5	ricinový olej (17,5), $CaCO_3$ (50)	0,87	1
9	32,5	ricinový olej (17,5), Fe (50)	0,87	1
10	80	glycerol (18,2), $CaCO_3$ (1,8)	5,79	0,3

Tab. 11: Rozmezí plnění v obj. % pro všechny použité kombinace matrice / plnivo. Rozdíl mezi jednotlivými koncentracemi plniva je vždy 10 obj.%. Obj. % jsou platná jen při zanedbání pórovitosti. Číslování matric odpovídá **Tab. 10**, *přibližně, viz. **Tab. 12**. ** připraveno i s PET monofily coby výztuži.

plnivo→ matrice↓	S_3	S_1	G_0	SiO_2	$CaCO_3$	Fe
1	20 - 90*	20 - 90*	20 - 90*	-	-	-
2	20 - 90	20 - 90**	20 - 90	-	-	-
3	20 - 90	20 - 90**	20 - 80	10 - 60	10 - 60	10 - 60
4	20 - 90	20 - 90**	20 - 90	-	-	-
5	20 - 90	20 - 90**	20 - 90	10 - 60	10 - 60	10 - 60
6	20 - 90	20 - 90**	20 - 90	-	-	-
7	20 - 80	20 - 80	20 - 70	-	-	-
8	20 - 90	20 - 80	20 - 80	-	-	-
9	20 - 80	20 - 80	20 - 80	-	-	-
10	20 - 90	20 - 90	20 - 80	-	-	-

Tab. 12: Složení kompozitů založených na matrici vzniklé z předpolymeru PU4223CS tvrzením vodou (matrice č.1 **Tab. 10**) a pryže frakcí S_3 , S_1 a G_0 . Obj. % jsou platná jen při zanedbání pórovitosti.

matrice[g]/100 g pryže	350	150	100	70	50	30	20	10
obj. % pryže	21,0	38,3	48,2	57,1	65,1	75,7	82,3	90,3

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Použité matrice

Všechny použité matrice jsou založeny na předpolymeru PU4223 CS s obsahem 6,9 hm. % NCO skupin. Výhodou tohoto předpolymeru je schopnost být přiměřeně rychle tvrzen za laboratorní teploty různými chemickými látkami s OH skupinami při použití dibutylcín dilaurátu (DBTDL) coby akceleratoru. Jako tvrdidla byly zvoleny voda, ricinový olej a glycerol kvůli dostupnosti a netoxičnosti (toxicita ricinového oleje se ztrácí tepelným zpracováním). Tato tvrdidla umožnila vytvořit s předpolymerem množství různých matric. Některé polyuretany byly dále adovány anorganickými plnivými za vzniku tzv. kompozitních matric. Z připravených materiálů byly vybrány matrice k použití do kompozitních materiálů tak, aby vždy daly dohromady rozumnou škálu hodnot u všech sledovaných vlastností. Seznam a chemické složení matric použitých pro tvorbu kompozitních materiálů je možno najít v *Tab. 10*. Strukturální parametry (teoretická hustota, pórovitost) jsou ukázány v *Tab. 13* a hodnoty T_g v *Tab. 14*, byly-li zjištěny.

V *Tab. 15* jsou ukázány hodnoty sledovaných vlastností pro jednotlivé matrice – modul pružnosti v tahu, napětí na mezi pevnosti v tahu s příslušným prodloužením a měrná energie spotřebovaná na protažení do meze pevnosti v tahu. Číslování matric je tu převzato z *Tab. 10*. Některé použité matrice mohou být zajímavými materiály samy o sobě a možná by si zasloužily hlubší studium (hlavně matrice s nadbytkem glycerolu s vysokým nepoměrem funkčních skupin). Mohla by se stanovovat např. hustota sítě apod. Toto však nebylo děláno, neboť studium polyuretanů není hlavní náplní této práce. Vzhledem k uvedení co největšího množství údajů o základních složkách (masticích) připravených kompozitů jsou zde alespoň uvedeny informace (příp. odhady), jež jde dovést ze znalosti chemického složení a z provedených měření mechanických vlastností a nízkomolekulárního podílu.

PU4223CS + voda

Voda se jako tvrdidlo používá pro použitý předpolymer PU4223CS běžně. Firma Lear, a.s. (nově sfúzovala s firmou Stachema s.r.o., název Lear už se tedy neužívá) dodává předpolymer s pryžovým granulátem, kdy se směs po smíchání nechá vytvrdit vzdušnou vlhkostí [49]. Tvrzení je možno urychlit přidáním malého množství vody. Dávkování vody v této práci odpovídalo doporučení dodavatele. Voda reaguje s NCO skupinami za vzniku aminu, který reaguje se zbylými NCO skupinami za vzniku močovinových funkčních skupin. Při reakci vzniká ještě plynný CO_2 . Matrice vzniklá tvrzením vodou je jediná v této práci, při jejímž tvrzení vznikal pěnový materiál. V případě ostatních použitých tvrdidel šlo o materiály jen více nebo méně pórovité (složení viz *Tab. 10*). Také je třeba dodat, že formálně šlo (na rozdíl od ostatních matric) o polyuretan-močovinu. Důvodem byl vznik močovinových skupin při tvrzení, ale zároveň předpoklad obsahu uretanových skupin v předpolymeru. Ten byl založen na MDI, a měl by tedy nějaké, už zreagované, skupiny obsahovat. Zde je třeba připomenout, že složení předpolymeru bylo obchodním tajemstvím.

PU4223CS + ricinový olej

Ricinový olej je přibližně 2,7-2,8 funkční monomer, který umožňoval přípravu PUR v různých molárních poměrech OH/NCO (0,54-1,32), což odpovídalo 25-45 obj. % ricinového oleje v PUR (obj. % jsou udána před smísením složek). V případě ekvivalence funkčních skupin se zřejmě vytvářela polymerní síť obsahující malá pružná oka, což vedlo

k pružnému materiálu (flexibilní řetězce), avšak s nízkou tažností (malá oka způsobená vysokou funkčností ric. oleje). Pokud bylo dávkování ricinového oleje takové, že došlo k neekvivalenci funkčních skupin, došlo zřejmě ke zřidnutí sítě, což vedlo k větší tažnosti, ale menšímu modulu pružnosti v tahu a menšímu napětí při dosažení mezi pevnosti v tahu (možno vidět na **Obr. 34**). Při neekvivalenci funkčních skupin zůstal víceméně veškerý ricinový olej vázaný v síti, jen se zvýšilo množství nezreagovaných funkčních skupin. Porovnání množství ricinového oleje v PUR s nízkomolekulárním podílem v PUR extrahovatelným v acetonu je možno porovnat na **Obr. 31**). Z matric polyuretanů založených na předpolymeru a ricinovém oleji byl jako matrice vybrán PUR obsahující 35 obj. % ricinového oleje (obj. % před smísením) s poměrem funkčních skupin OH/NCO o hodnotě 0,87.

PU4223CS + ricinový olej + nereaktivní oleje

Polyuretan obsahující ricinový olej coby tvrdidlo je možno změkčit přidavkem dalších olejů bez reaktivních OH skupin. Jako základ byl vybrán PUR obsahující 35 obj. % ricinového oleje. Konkrétně byly zkoušeny slunečnicový, řepkový, kukuřičný a lněný olej – plnění u všech dosáhlo až 30 obj. % (obj. % před smícháním složek). Přídavek nereaktivních olejů (změkčovadel) vedl zjednodušeně ke snížení T_g a úpravě mechanických vlastností – k poklesu modulu pružnosti (vyjma nízkého plnění) a navýšení protažení na mezi pevnosti v tahu, pouze napětí na mezi pevnosti v tahu se výrazněji neměnilo. Změny v mechanických vlastnostech v závislosti na obj. % lněného oleje je možno si prohlédnout na **Obr. 35**. Zároveň platí, že přidaný olej byl extrahovatelný acetonem. Rozdíl mezi extrahovatelným podílem a hmotnostním podílem změkčovadla se s rostoucím podílem oleje mírně zmenšoval (viz **Obr. 32**). To znamená, že se vyextrahoval všechny nereaktivní olej a všechny složky původního PUR, jež by byly extrahovatelné i bez přídavku změkčovadla. Jen podíl oněch ostatních složek se zmenšoval, neboť jich s přídavkem změkčovadla v materiálu ubývalo. Proto to mírné zmenšování rozdílu mezi hmotnostními podíly změkčovadla a extrahovatelného podílu. Je třeba dodat, že použité nereaktivní oleje nebyly dobrými změkčovadly, protože dobré změkčovadlo se nevypocuje, ale připravené vzorky byly na omak mírně mastné.

PU4223CS + glycerol

Glycerol je teoreticky 3-funkční monomer, avšak reaktivita sekundární OH skupiny je výrazně menší oproti primárním OH skupinám a její reaktivita se může podle podmínek lišit. Např. při reakci s MDI se udává funkčnost o hodnotě asi 2,1. Ekvivalence funkčních skupin není přesně známa, neboť není známa reaktivita sekundární OH skupiny glycerolu ve vztahu s předpolymerem PU4223CS (mohla by se navíc měnit v závislosti na molárním poměru).

Glycerol je malá molekula rigidnější než molekula ricinového oleje. Zároveň se tu dá předpokládat nižší funkčnost glycerolu ve srovnání s ricinovým olejem. To by mělo vést k řidší síti s většími oky a rigidnějšími řetězci (předpolymer byl stejný, avšak chyběly flexibilní řetězce jako u ricinového oleje). Vyšší rigidita by odpovídala vyšším naměřeným hodnotám modulu pružnosti a napětí na mezi pevnosti v tahu oproti PUR tvrzeným ricinovým olejem. Řidší síti by zase odpovídalo výrazně vyšší dosažitelné protažení. Na bázi glycerolu bylo připraveno několik různých polyuretanů lišících se výrazně koncentrací použitého glycerolu. Rozmezí bylo 5-35 obj. % glycerolu, resp. 1,22-12,79 OH skupin připadajících na 1 NCO skupinu.

Glycerol přidaný nad rámec stechiometrie s NCO skupinami zřejmě nereagoval. To je možné vidět na **Obr. 33**. Obrázek ukazuje, že nadbytečný glycerol se chová podobně jako přídavek např. lněného oleje do PUR tvrzeného ricinovým olejem (viz **Obr. 32**). Tj. při přidání glycerolu se extrahovatelný nízkomolekulární podíl zvedne o téměř stejné množství jako byl přídavek glycerolu.

Glycerol přidaný nad rámec stechiometrie se chová podobně jako změkčovadlo, byť u PUR tvrzených glycerolem nebyla nalezena hodnota T_g (měřeno pomocí DSC mezi -60 a $+150$ °C). Zvýšení obsahu glycerolu vedlo ke snížení modulu pružnosti a napětí na mezi pevnosti v tahu, naopak dosažitelné protažení vzorků výrazně narostlo (až téměř 3x oproti vzorku s nejnižším obsahem glycerolu). Vliv obsahu glycerolu na mechanické vlastnosti je možno shlédnout na **Obr. 36**. Nicméně, pokud je nadbytečný glycerol změkčovadlem, tak ne dobrým. To se z materiálu nevypocuje, ale připravené vzorky byly na omak mírně mastné.

PU4223CS + ricinový olej + glycerol

Bylo připraveno i mnoho polyuretanů obsahujících jak glycerol tak i ricinový olej. Šlo o objemovou náhradu předpolymeru PU4223CS ricinovým olejem v materiálech z minulé kapitoly, což vedlo k nárůstu poměru OH / NCO. Vzhledem k objemové dávkování se jedná o poměrně nesourodou skupinu polyuretanů, kterou se nemá smysl výrazně zabývat. Účelem bylo připravit polyuretany, které by v sobě kombinovaly chování PUR založených na glycerolu nebo ricinovém oleji. Přídavkem ricinového oleje (objemová náhrada předpolymeru) zpravidla docházelo k výraznému snížení modulu pružnosti v tahu i napětí a protažení na mezi pevnosti v tahu. Extrahovatelný (nízkomolekulární) podíl se výrazněji neměnil. Z těchto materiálů byl jako matrice do kompozitních materiálů vybrán polyuretan obsahující 5 obj. % glycerolu a 10 obj. % ricinového oleje (obj. % před smísením), což odpovídá 1,55 OH / NCO.

PUR + anorganická plniva (kompozitní matrice)

Poslední skupinou připravených matric jsou kompozitní matrice. Zde šlo o to získat matrice s novou kombinací vlastností, aniž by bylo třeba zkoušet nová tvrdidla. Jako polyuretany byly v těchto matricích použity PUR obsahující 35 obj. % ricinového oleje resp. PUR obsahující 20 obj. % glycerolu. Přídavkem anorganického plniva do polyuretanu se zvyšovala hustota matrice, rostl modul pružnosti v tahu i napětí na mezi pevnosti v tahu, naopak příslušné prodloužení na mezi pevnosti v tahu klesalo. Každé plnivo se pochopitelně projevovalo jinak. Chování kombinace křemenné moučky Millisil W12 s polyuretanem obsahujícím 35 obj. % ricinového oleje (obj. % před smícháním složek PUR) je ukázáno na **Obr. 37**. Materiály obsahující zmíněné polyuretany a různé koncentrace křemenné moučky, vápence či železa byly připraveny za účelem získání dalších matric. Ty posloužily díky své kompozitní povaze i při studiu kompozitních materiálů jako kontrolní skupina pro základní fitování dat (popsáno dále) ke kompozitům obsahujícím pryžovou drť coby plnivo. Dále tak umožnily studium vícesložkových kompozitních materiálů.

Tab. 13: Teoretická hustota použitých matic, uzavřená pórovitost matic n' (byla-li měřena) a celková pórovitost n . * varianty s rozdílnou pórovitostí) a nízkomolekulární podíl získaný extrakcí v acetonu. Číslování matic odpovídá **Tab. 10** ukazující jejich chemické složení.

matrice	1*	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ρ_t [g·cm ⁻³]	1,10	1,12	1,15	1,05	1,04	1,03	1,85	1,86	4,04	1,30
n' [%]	-	3±1	3±2	0,4±0,3	3±2	1±2	-	-	-	-
n [%]	57±7 16±2	9,5±0,7	10±1	2±2	4±1	1±2	16±1	32±2	22,6±0,5	16,3±0,6

Tab. 14: T_g použitých polyuretanů (druhý ohřev, 40°C/min) a nízkomolekulární podíl získaný extrakcí v acetonu. Hodnoty uvedeny pro obě provedená měření v různých řádcích. Pro kompozitní matrice nebylo měření provedeno. Číslování matic odpovídá **Tab. 10** ukazující jejich chemické složení. * T_g nenalezena

číslo matrice	1	2*	3*	4	5	6
T_g [°C]	+10, -2, -10 +11, -3, -19	-	-	+9, +1, -19 +7, -1, -17	-22 -25	-12, -44 -13, -45
extrakt [hm.%]	25,5±0,1	23,8±0,1	42,5±0,5	21,6±0,1	16,8±0,1	33,5±0,2

Tab. 15: Mechanické vlastnosti matic použitých v kompozitech podrobených tahovým zkouškám (* hodnoty pro více a méně pórovitou variantu). Číslování matic odpovídá **Tab. 10** ukazující jejich chemické složení.

vlastnost → matrice ↓	E [MPa]	σ_{Fmax} [MPa]	ϵ_{Fmax} [%]	A_{Fmax} [kJ·m ⁻³]
1*	1,4±0,3 4,1±0,1	0,56±0,05 2,7±0,3	94±9 82±12	321±14 1400±400
2	13±2	4,7±0,1	140±40	4100±700
3	4,8±0,3	1,75±0,08	340±20	3700±300
4	2,3±0,3	1,24±0,04	100±4	700±50
5	1,6±0,4	0,42±0,03	39±4	69±6
6	1,07±0,03	0,40±0,03	68±8	90±8
7	9±1	2,2±0,3	22±1	210±40
8	4,9±0,5	0,70±0,04	20±1	69±9
9	9,1±0,6	1,09±0,09	13±1	70±10
10	7,4±0,8	1,93±0,06	260±30	3700±300

5.2 Struktura pórovitých kompozitů v závislosti na složení

Hlavními sledovanými strukturálními parametry, z nichž se vychází při dalších výpočtech je pórovitost n a zaplnění meziprostoru mezi částicemi plniva maticí (n_p) (tyto parametry vedou dále k objemovému zlomku matrice v_m a objemovému zlomku meziprostoru $1-v_f$). Sledované strukturální parametry závisí na tom, jaké složky tvoří kompozitní materiál, jaký je jejich poměr a na přípravě materiálu. Míra pórovitosti, objemového zlomku matrice či meziprostoru a zaplnění meziprostoru je ovlivněna použitou maticí, jež může být sama pórovitá (vznik CO₂ při vzniku polyuretanů) a tím vnášet pórovitost i do plněných materiálů. Dále mohou pórovitost ovlivnit i použítá plniva. Jde o to, že prostor mezi částicemi plniva se bude lépe vyplňovat maticí, pokud budou mít plniva jednodušší tvary (budou klást menší odpor vůči pohybu bublin při tvrzení a zadržovat méně vzduchu či CO₂)

a plnění bude realizováno většími částicemi. Navíc mohou použítá plniva zadržovat v materiálu bubliny CO₂ vznikajícího při tvorbě PUR nebo tvorbu CO₂ aktivně podpořit, obsahují-li sama vlhkost.

Poměry složek mohou ovlivnit strukturu např. tím, že malé množství matrice nebude schopno vyplnit prostor mezi částicemi nebo nízké plnění dá matici větší prostor k tomu, aby při tvrzení vytvořila více CO₂, který ale bude menším množstvím plniva méně zachytáván v materiálu. Příprava vzorků souvisí se strukturou materiálu ve spojitosti se složením materiálu. Pórovitost tak může být snížena např. větším stlačením vzorku ve formě, má-li vznikající nebo zbytkový plyn jak uniknout. Nebo se může zohlednit zpracovatelnost matrice, kdy se matrice nechá částečně vytvrdnout za vývinu CO₂ a až po nějaké době je smíchána s ostatními složkami kompozitu. Omezí se tak zachytávání vznikajícího plynu částicemi. Vznik plynu by mohla ovlivnit i teplota tvrzení, kdy by vznikalo více plynu v kratší době, což by ovlivnilo jeho schopnost unikat z materiálu. Únik plynu by mohl být ovlivněn i tlakem, ve kterém by byl materiál připravován. Nicméně, materiály v této práci byly připravovány jen za laboratorní teploty a tlaku. Vliv teploty a tlaku tak byl minimální. Dalo by se trochu uvažovat o teplotě, protože vytvrzování je exotermní proces.

Závislosti strukturních parametrů připravených kompozitů na složení nezohledňujícím pórovitost se dají rozdělit podle použité matrice a použitých plniv. Použité matrice je možno rozdělit na pěnové, nepěnové a kompozitní. Použitá plniva je možno rozdělit na pryžovou drť a anorganická plniva. Veškeré údaje týkající se matic lze nalézt v **Tab. 10** a dále v **Tab. 13** až **Tab. 15**, seznam všech připravených vzorků potom v **Tab. 11**.

Pěnové matrice + pryž

Sem patří kompozitní materiály založené na matici č. 1 tvrzené vodou plněné různými frakcemi pryžové drti. Tato matrice sama o sobě vytváří pěnu s více než 50% pórovitostí. Přidáním hrubých částic pryže došlo k narušení struktury již při nízkém plnění (částice jsou větší než póry, **Obr. 22** - nahoře). Mezi částicemi si však pěna zachovává svou strukturu s rostoucím plněním až do určitého kritického bodu, kdy již pěna není schopná meziprostor mezi částicemi plně vyplnit. Do kritického bodu tak pórovitost klesá (pěnový materiál je nahrazován nepěnovým) a potom roste (matrice nevyplní prostor mezi částicemi). Toto chování je možno vidět na snímcích z mikroskopu (**Obr. 22**) a zjistit i z grafu (frakce S₃, **Obr. 38** nahoře a **Obr. 40** nahoře). Tam je vidět, že do určitého obsahu plniva pórovitost klesá a zaplnění meziprostoru se příliš nemění. Následně s rostoucím plněním dochází k růstu pórovitosti a poklesu zaplnění meziprostoru. U menších částic je jedna odlišnost. Částice jsou tak malé, že neruší strukturu pěny, ale zabudovávají se do ní. Struktura s rostoucím plněním přechází z pěny dopované pryží na pojenou pryž. Kritický bod zde nastane při nižším obsahu plnění. Snímky kompozitů obsahujících pryžovou frakci S₁ jsou vidět na **Obr. 23**. Grafy pro plnění drobnějšími frakcemi jsou stejné jako pro frakci S₃ (**Obr. 38** nahoře a **Obr. 40** nahoře).

Objemový zlomek matrice v_m (zohledňující pórovitost v materiálu) stejnoměrně klesá s rostoucím plněním pryží vyjma nízkých plnění, kde dochází k výkyvům (viz **Obr. 42** nahoře). Cílová hodnota je asi 5 obj. %. Objem meziprostoru $I-v_f$ klesá lineárně s rostoucím plněním, ale jen do 60 obj.% pryže (při zanedbání pórovitosti). Dále se jeho pokles zpomaluje až zastavuje a cílově dosahuje hodnot 50-60 obj.% materiálu. Ukázáno je na **Obr. 45** nahoře.

Nepěňivé matrice + pryž

Tato skupina obsahuje kompozitní materiály založené na polyuretanových maticích č.2-6 (dle **Tab. 10**) plněných různými frakcemi pryžové drti. Uvedené matrice vykazují samy o sobě jen malou uzavřenou pórovitost s hodnotami do 3 %, při zahrnutí povrchových defektů do cca 10 % při použitých rozměrech zkušebních těles (viz **Tab. 13**). Zdrojem pórovitosti daných kompozitů bude kombinace neschopnosti matrice vyplnit prostor mezi částicemi (hlavně při vyšším plnění, **Obr. 24**, uprostřed a dole) resp. snížená schopnost vznikajícího CO₂ unikát z materiálu vlivem přítomnosti plniva (spíše při nižším plnění, ukázáno na **Obr. 24**, nahoře). Pórovitost roste téměř lineárně s rostoucím objemovým zlomkem plniva nezohledňujícím pórovitost materiálu, naopak zaplnění meziprostoru n_p podobně klesá. Nárůst či pokles však není úplně rovnoměrný, jak je ukázáno na **Obr. 38** (dole) **Obr. 40** (dole). Stejně plněné vzorky obsahující frakce pryže s menšími částicemi vykazují větší hodnoty pórovitosti.

Objemový zlomek matrice v_m zohledňující pórovitost klesá lineárně s rostoucím plněním pryží (**Obr. 42** uprostřed) do podobných cílových hodnot (asi 5 obj. %) jako v případě napěněné matrice. Chování objemového zlomku meziprostoru $1-v_f$ odpovídá napěněné matici (**Obr. 45** nahoře).

Nepěňivé matrice + anorganická pojiva

Jedná se o podobný případ jako v předchozím případě, jen plniva se liší. Jako matrice byly použity jen matrice č.3 a 5. Plnivy byly křemenná moučka Millisil W12, mikromletý vápenec a práškové železo. Průběh závislosti pórovitosti i zaplnění meziprostoru na plnění je principiálně podobný případům, kde plnivem byla pryž – jen s malými odlišnostmi. Může docházet k zastavení růstu, případně i k mírnému poklesu pórovitosti v souvislosti s rostoucím plněním od určité koncentrace plniva. Platí, že i přes pokles či nenárůst pórovitosti neroste zaplnění meziprostoru n_p . Objem je tak zřejmě lépe vyplněn plnivem.

Plnění bylo na rozdíl od pryže jen do 60 obj. %, což se nebude výrazně lišit od maximálního možného plnění. Závislosti pórovitosti a zaplnění meziprostoru na objemových zlomcích plniv pro připravené koncentrační sady je možno shlédnout na **Obr. 39** (nahoře a uprostřed) a **Obr. 41** (nahoře a uprostřed).

Objemový zlomek matrice v_m zohledňující pórovitost materiálu klesá lineárně stejně jako v případě plnění pryží. Závislost je jen ukončena dříve při nižším plnění na cílové hodnotě v_m asi 30 obj. % (viz **Obr. 42** dole). Hodnota objemového zlomku meziprostoru $1-v_f$ se vyvíjí podobně jako v případě plnění pryží, jen je stejně jako v_m ukončena dříve nižší možností plnění. Cílová hodnota se však výrazně nemění, protože nedosažitelnou se stává ta část závislosti, kde $1-v_f$ klesá minimálně či vůbec (viz **Obr. 45** dole).

Kompozitní matrice + pryž

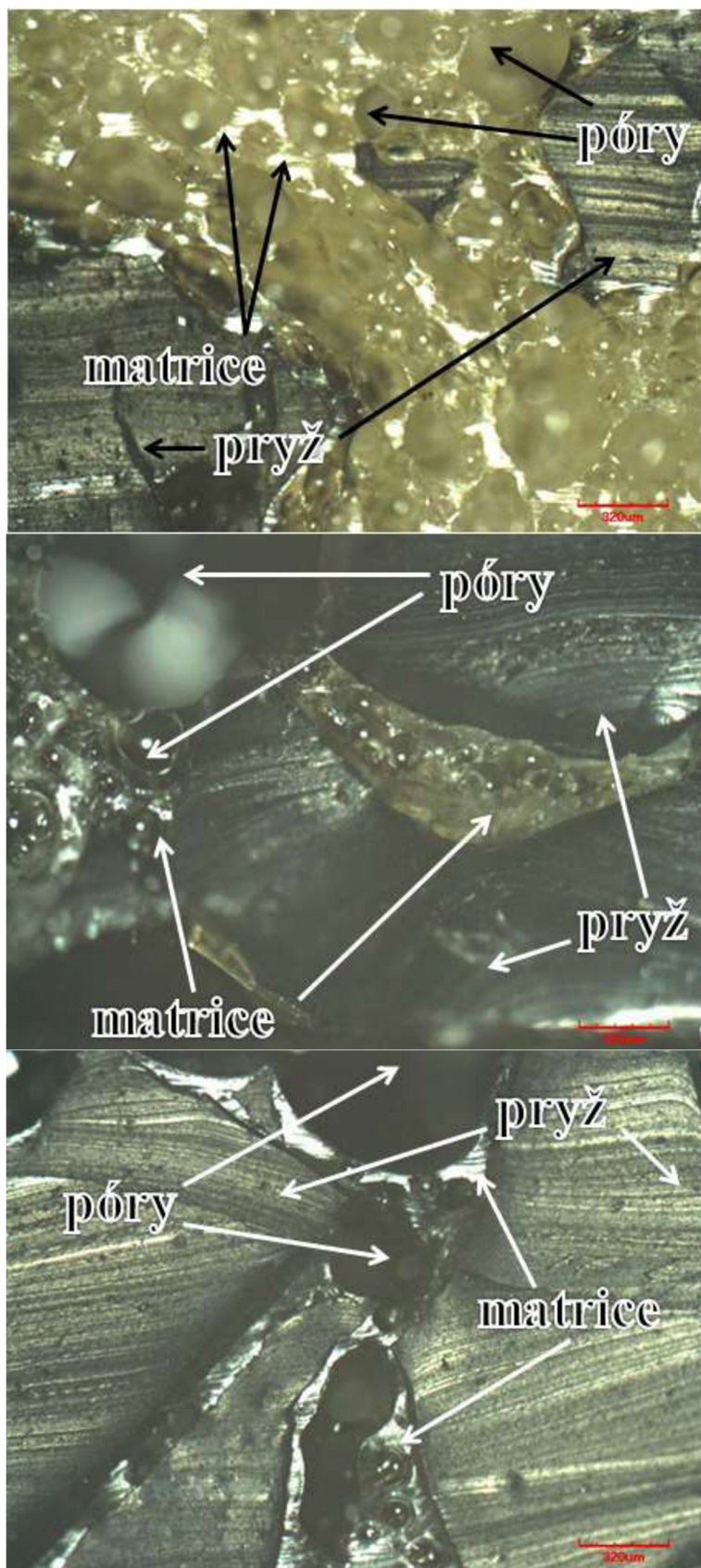
Tyto kompozitní materiály jsou tvořeny efektivními maticemi zahrnujícími polyuretan a anorganická plniva a různými frakcemi pryže coby plnivem. Kompozitní matrice zahrnují matrice č. 7, 8, 9 a 10 dle **Tab. 10**. Použité polyuretany odpovídají maticím č. 3 a 5 dle stejné tabulky.

Od nepěňivých, čistě polyuretanových, matic se tyto matrice liší ve větším vnášení pórovitosti do kompozitu (dáno kombinací PUR/anorganika). Ta však při nízkém plnění neroste, příp. i kolísá či klesá a až při vyšším plnění dochází k nárůstu pórovitosti (příklad na **Obr. 39**, dole). V případě zaplnění meziprostoru n_p dochází k poklesu až od určité

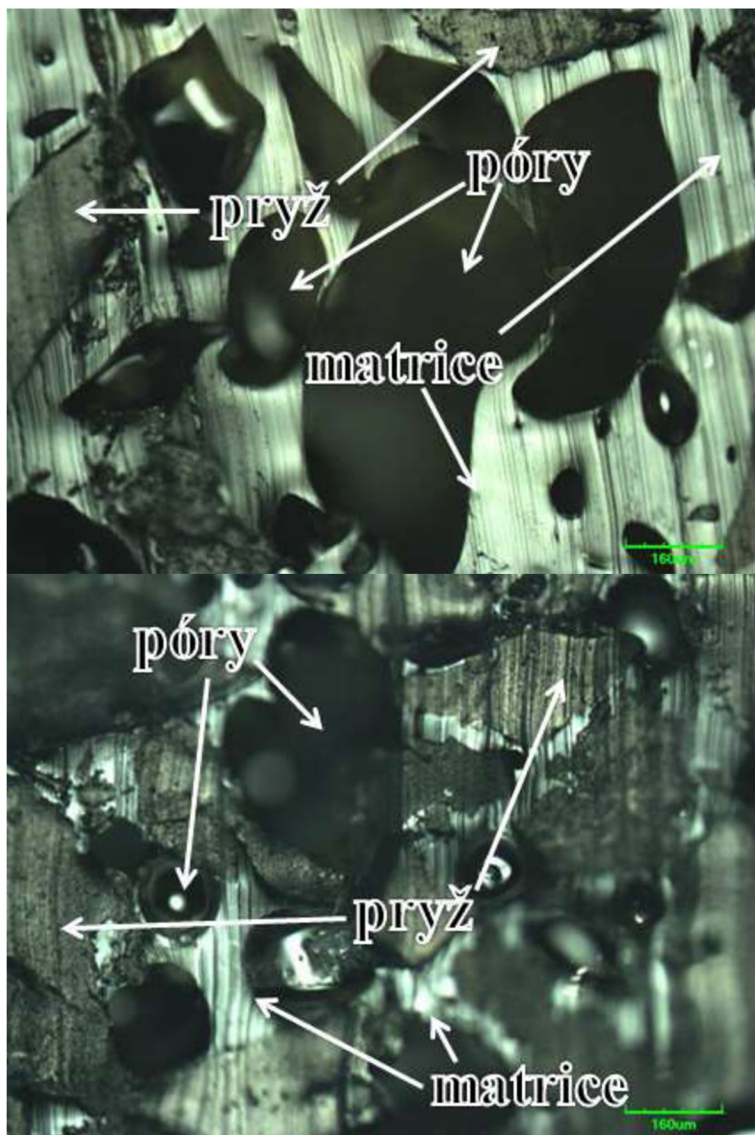
hodnoty plnění, při nízkém plnění nejsou zaznamenány výrazné trendy (hodnoty mohou kolísat). Jako příklad je ukázán **Obr. 41** (dole).

Přidáním pryže se pórovitý prostor vymění částečně za nepórovitý a pórovitost klesne, při vyšším plnění však kompozitní matrice není schopna vyplnit prostor mezi částicemi pryže a pórovitost narůstá. Tomu odpovídají trendy týkající se zaplnění meziprostoru. To se při nízkém plnění výrazněji nemění a až od určitého kritického bodu klesá. Snímky nízko a středně plněných kompozitů na bázi matrice obsahující 50 obj. % CaCO₃ jsou ukázány na **Obr. 25** a **Obr. 26**. Výše plněné vzorky se nepodařilo upravit pro snímání.

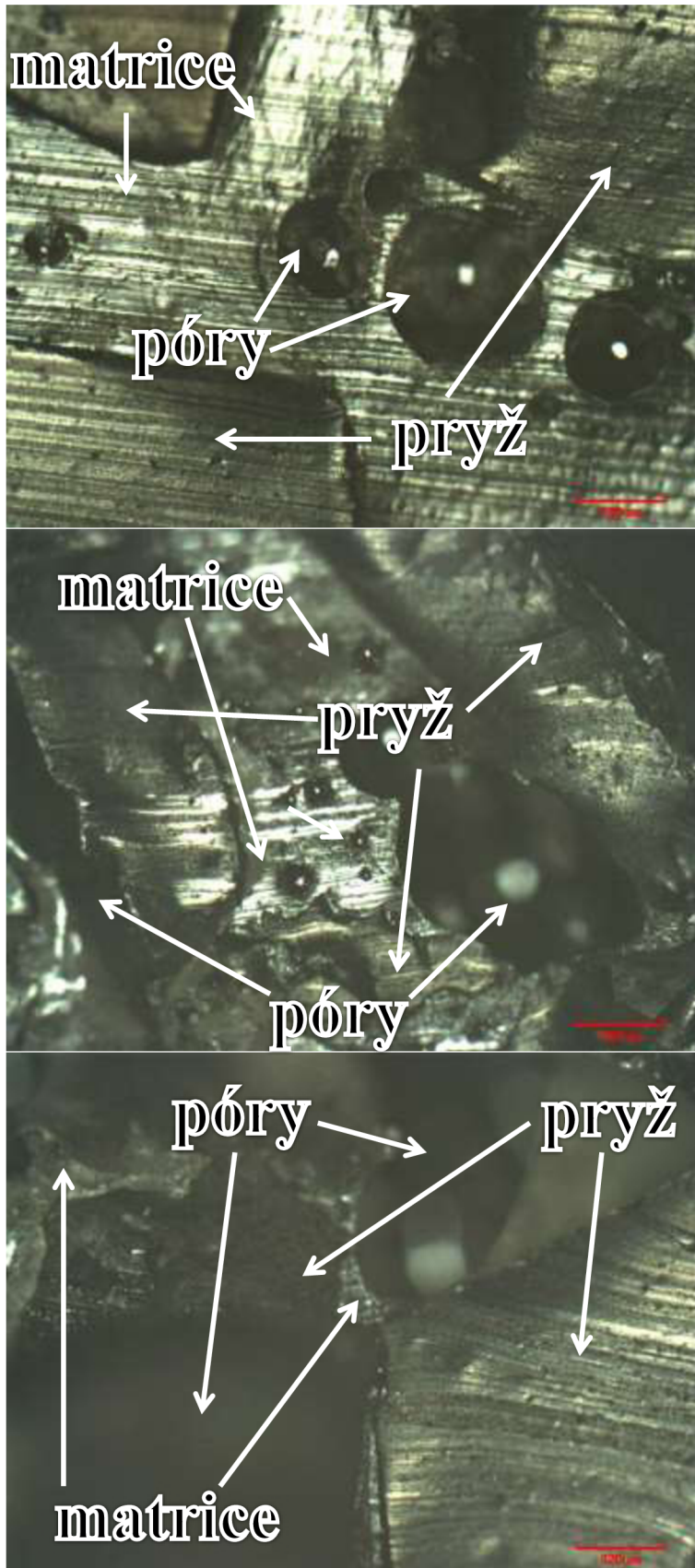
Závislosti hodnot v_m a $1-v_f$ na plnění pryží se výrazně neliší od případů s čistě polyuretanovou matricí, pouze počáteční hodnoty v_m jsou nižší vzhledem k vyšší pórovitosti samotných kompozitních matic.



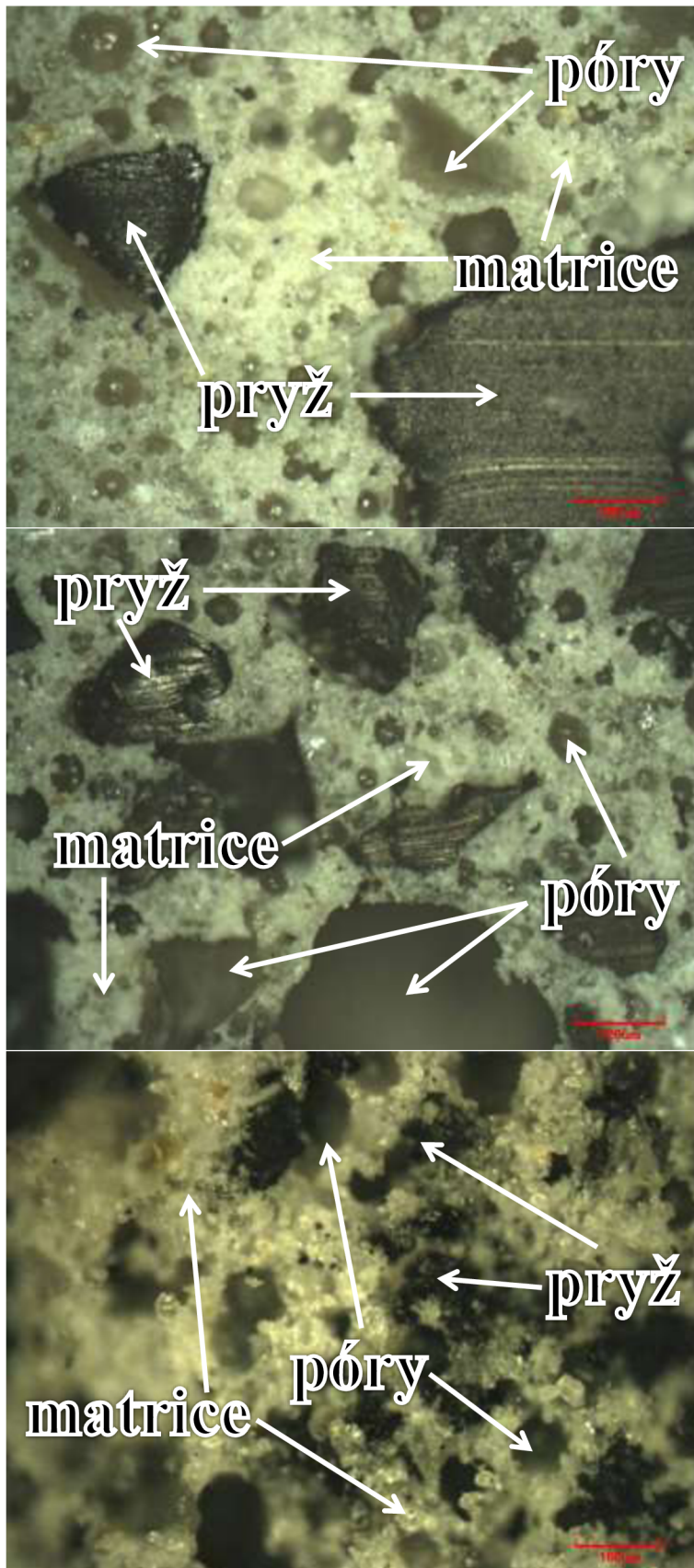
Obr. 22: Kompozit obsahující matrici č. 1 (vodou tvrzenou) a pryž (frakce S_3) v hmotnostních poměrech 100:350 (nahore), 100:50 a 100:30 (dole). To odpovídá 21,0 (nahore) 65,1 a 75,7 (dole) obj. % pryže při zanedbání pórovitosti. Rýhy na vzorcích jsou způsobeny řezem žiletkou.



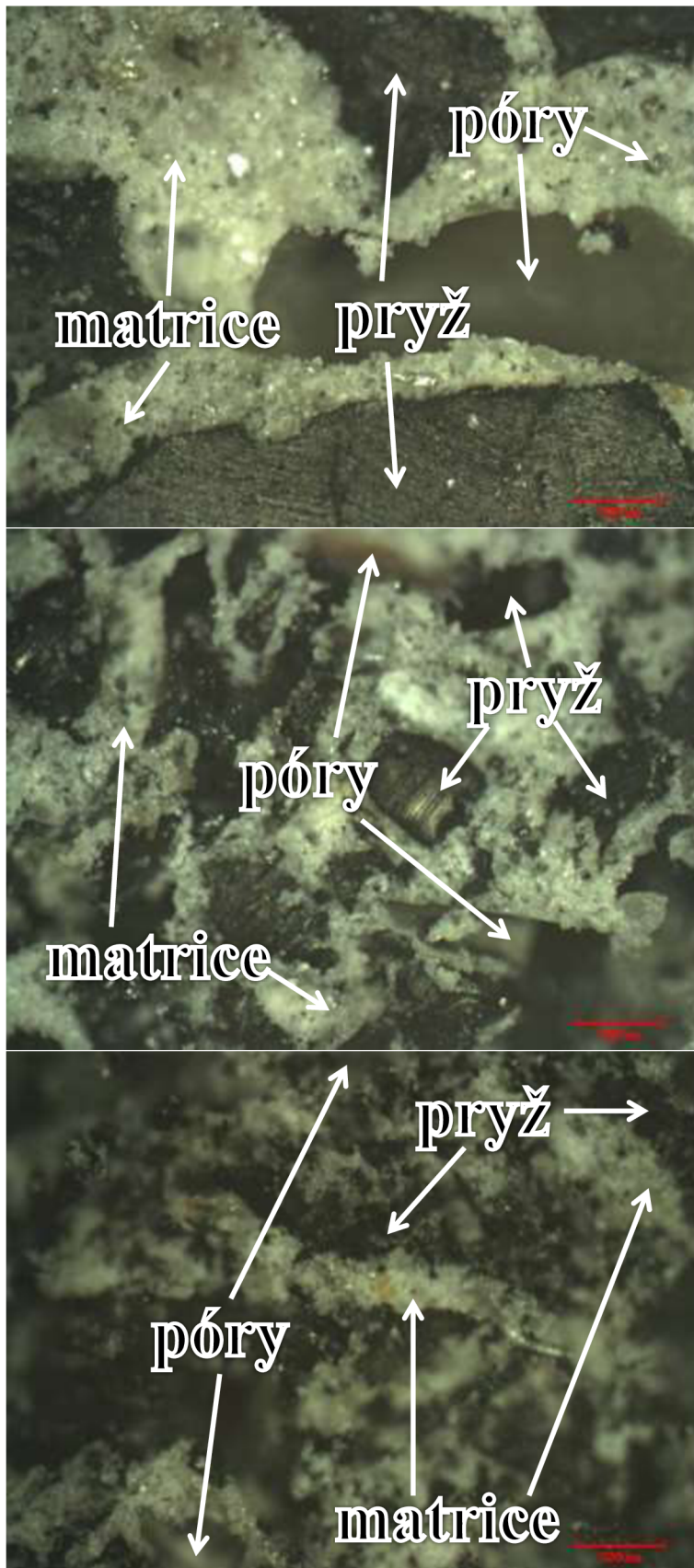
Obr. 23: Kompozit obsahující matrici č. 1 (vodou tvrzenou) a pryž (frakce S_1) v hmotnostním poměru 100:350 (nahore) a 100:70. To odpovídá 21 obj. % (nahore) a 57,1 obj. % pryže při zanedbání pórovitosti. Rýhy na vzorcích jsou způsobeny řezem žiletkou. Rozostřené části snímku leží mimo rovinu zaostření.



Obr. 24: Kompozit obsahující matrici č. 2 (glycerolem tvrzenou) a pryž (frakce S_3 , shora dolů 20, 60 a 70 obj. % při zanedbání pórovitosti). Rýhy na vzorku jsou způsobeny řezem žiletkou. Rozostřené části snímku leží mimo rovinu zaostření.



Obr. 25: Kompozit obsahující kompozitní matrici č. 8 (tvrzenou ricinovým olejem a obsahující 50 obj. % CaCO_3) a pryž (shora dolů frakce S_3 , S_1 a G_0 , vždy 20 obj. % při zanedbání pórovitosti). Rozostřené části snímku leží mimo rovinu zaostření.



Obr. 26: Kompozit obsahující kompozitní matrici č. 8 (tvrzenou ricinovým olejem a obsahující 50 obj. % CaCO_3) a pryž (shora dolů frakce S_3 , S_1 a G_0 , vždy 50 obj. % při zanedbání pórovitosti). Rozostřené části snímku leží mimo rovinu zaostření.

5.3 Mechanické vlastnosti pórovitých kompozitů v závislosti na složení

Mezi sledované mechanické vlastnosti patří modul pružnosti v tahu (E), dále napětí (σ_{Fmax}) a prodloužení (ε_{Fmax}) na mezi pevnosti v tahu a měrná energie potřebná na vytažení vzorku do meze pevnosti v tahu (A_{Fmax}). Hodnoty sledovaných vlastností se samozřejmě liší dle použitých komponent, jejich poměrů, chování či vzájemných interakcí, avšak i podle struktury, která ale je opět závislá na složení (např. míra pění použité matrice při vytvrzování a její objemový zlomek atd.) a která není v této kapitole zohledněna. Cílem je tedy ukázat, že bez znalostí pórovitosti a navazujících strukturních parametrů nejde jednotně popsat chování pórovitého částicového kompozitu. V příslušných obrázcích jsou ukázány různé případy chování s ohledem na složení napříč z celého spektra připravených materiálů. Kompletní seznam připravených vzorků je možno najít v **Tab. 11**.

Modul pružnosti v tahu

Ukázky, jakými směry se může vyvíjet modul pružnosti kompozitního materiálu s rostoucím plněním, jsou vyobrazeny na **Obr. 44**. Modul pružnosti může strmě padat, i poměrně strmě růst spolu s rostoucím plněním **Obr. 44** (uprostřed a dole). Trend poklesu může být přibližně lineární, u nárůstu se tvar závislosti podobá lineární či exponenciální závislosti. Chování zde bude záviset na poměru modulů pružnosti obou složek tvořících kompozit a na jejich adhezi. Promlouvat však do něj může i struktura vzešlá ze složení materiálu. V některých případech je však chování komplikovanější – viz. **Obr. 44** (nahore). V takovém případě nejdříve hodnoty modulu pružnosti rostou s plněním a následně klesají. To může být způsobeno 2 způsoby. Jedním je použití pěnové matrice, kdy se nejdříve nahrazuje pórovitá matrice plnivem, jež má vyšší modul pružnosti. Při vyšším plnění však vznikající pěna již není schopna vyplnit prostor mezi částicemi, ty jsou slaběji spojeny a modul pružnosti klesá.

Druhou možností je, že modul pružnosti plniva převyšuje modul pružnosti (nepěnové) matrice za předpokladu přiměřené adheze. Tady modul pružnosti také nejdříve roste, ale při vysokém plnění opět klesá, když matrice není schopna rozumně vyplnit prostor mezi částicemi, a tak je pospojovat.

Je třeba dodat, že moduly pružnosti plniv nebyly naměřeny (drť či prášek nelze vytáhnout). Uvedení vlivu poměrů modulu pružnosti pro matrici a plnivo vychází z pozorování. Např. v případě plnění pryží docházelo k nárůstu modulu pružnosti při plnění matric s nízkou hodnotou modulu pružnosti a k poklesu při plnění matric vykazujících vysoký modul pružnosti. Při plnění anorganickými pojivy je jasné, že ta měla výrazně vyšší modul pružnosti než použité matrice.

Napětí na mezi pevnosti v tahu

Ukázky, jakými směry se může vyvíjet napětí na mezi pevnosti kompozitního materiálu s rostoucím plněním, jsou vyobrazeny na **Obr. 45**. Podoby závislosti napětí na mezi pevnosti na složení kopírují případy uvedené v případě modulu pružnosti. Jen platí, že je třeba porovnávat napětí na mezi pevnosti obou komponent a uvažovat u toho neideálnost adheze na rozhraní matrice/plnivo.

Prodloužení na mezi pevnosti v tahu

Ukázky, jakými směry se může vyvíjet prodloužení na mezi pevnosti kompozitního materiálu s rostoucím plněním, jsou vyobrazeny na **Obr. 46**. Podoby závislosti prodloužení na mezi pevnosti na složení se podobají případům uvedeným v případě modulu pružnosti

a napětí na mezi pevnosti v tahu. Jen platí, že růst prodloužení je vzácný. Vyskytuje se jen při plnění málo tažných matric (převážně se jedná o kompozitní matrice) a nebývá vysoký.

Měrná energie spotřebovaná tahem do meze pevnosti v tahu

Ukázky, jakými směry se může vyvíjet měrná energie potřebná na dosažení meze pevnosti tahu pro kompozitní materiál s rostoucím plněním, jsou ukázány na **Obr. 47**. Základ chování odpovídá ostatním sledovaným vlastnostem. Zpravidla se jedná o více nebo méně výrazný růst hodnot spolu s plněním následovaný poklesem, pokud plnění překročí určitou mez. Druhou variantou je pokles hodnot spolu s rostoucím plněním.

5.4 Závislost mechanických vlastností pórovitých kompozitů na struktuře

Toto je vůbec nejdůležitější kapitola v této práci. Zahrnuje vše podstatné, k čemu se podařilo dojít (včetně příslušných částí v přílohách). Zahrnuje popis vztahu struktury a vybraných mechanických vlastností studovaných materiálů. K popisu daného vztahu však nebyly využity kompozitní modely (Kernerův apod.) popisující zpravidla modul pružnosti nepórovitých kompozitních materiálů. Tyto modely vycházejí z idealizovaných struktur na mikroskopické úrovni (např. kulová částice nebo vlákno v matici). Vytvořit však takovou idealizovanou modelovou strukturu v případě pórovitých materiálů, kde se pórovitost výrazně mění buď s přítomností různých složek v materiálu nebo se změnou jejich poměrů, je obtížné. Studium by asi vyžadovalo vytvoření mnoha idealizovaných struktur s ohledem na různorodost složení pórovitých kompozitů umocněnou přítomností pórovitosti vyznačující se různými objemovými zlomky a tvary či umístěním pórů v materiálu. Vždyť ani nepórovité kompozity (a jen modul pružnosti) nejsou popsány jedním vztahem. Proto padlo rozhodnutí zkusit zkoumat pórovité kompozity jiným způsobem. Zkusit najít závislosti zohledňující přítomnost pórovitosti. Určité vztahy se nalézt podařilo. Jak vše probíhalo, a jak na sebe různé úrovně výstavby nalezených vztahů navazují, je ukázáno v dalších podkapitolách této kapitoly.

5.4.1 Základ + Linearizace vztahů

Základem určení vztahu struktury a vlastností pórovitých kompozitních materiálů obsahujících pryžovou drť coby plnivo bylo uvědomění si, že závislosti mechanických vlastností na složení se v mnoha případech podobají závislostem zaplnění meziprostoru na složení. Hodnoty mechanických vlastností byly tedy vyneseny do grafu jako funkce zaplnění meziprostoru. Tvar získaných závislostí vykazoval tvar lineární, exponenciální či mocninné funkce.

Do základních závislostí sledovaných vlastností na zaplnění meziprostoru byla doplněna mocnina, aby se všechny závislosti linearizovaly a tím sjednotily ve svém grafickém i číselném (při obecném zápisu) tvaru. Jednalo se vlastně o fitování dat. Vztahy byly různě upravovány, a tak vzniklo mnoho různých variant pro popis vztahu mechanických vlastností a struktury pórovitých kompozitních materiálů obsahujících pryžovou drť coby plnivo. Uvedené vztahy vykazovaly různě velké shody mezi skutečností a proložením. Všechny ale měly stejný obecný tvar:

$$y = a \cdot x^b, \quad (76)$$

kde na osu x byly vynášeny hodnoty x^b . Stejný tvar vztahu je možno nalézt i v odborné literatuře pro pórovité 1-složkové materiály. Jedná se o vztah (13) pro modul pružnosti [52] a (33) pro pevnost [50].

$$E = E_0 \cdot (1-n)^x, \quad \text{viz (13)}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1-n)^x, \quad \text{viz (33)}$$

kde E a σ jsou modul pružnosti a pevnost pórovitého materiálu, E_0 a σ_0 jsou modul pružnosti a pevnost nepórovitého materiálu, n je pórovitost a x je empirická konstanta. Dále jsou ukázány vlastní zkoušené vztahy, které s těmi uvedenými z literatury sdílejí stejný tvar rovnice. Souhlasí i výraz $1-n$ ze vztahů (13) a (33), protože ten u 1-složkových materiálů odpovídá hodnotě zaplnění meziprostoru (n_p). Výsledky fitování vypadaly takto:

$$E_c = k \cdot (n_p \cdot \rho_{sk})^b, \quad (77)$$

$$E_c = E_m \cdot (n_p \cdot (1-n))^b, \quad (78)$$

$$E_c = k \cdot \left(\frac{n_p}{n} \right)^b, \quad (79)$$

$$\sigma_{c,Fmax} = \sigma_{m,Fmax} \cdot n_p^b, \quad (\text{obdoba vztahu (13)}) \quad (80)$$

$$\varepsilon_{c,Fmax} = k \cdot \left(\frac{n_p}{\rho_{sk}} \right)^b, \quad (81)$$

$$\varepsilon_{c,Fmax} = \varepsilon_{m,Fmax} \cdot \left(\frac{n_p}{1-n} \right)^b, \quad (82)$$

$$A_{c,Fmax} = A_{m,Fmax} \cdot (n_p)^b, \quad (83)$$

kde E je modul pružnosti v tahu, σ_{Fmax} je napětí na mezi pevnosti v tahu, ε_{Fmax} je prodloužení na mezi pevnosti v tahu, A_{Fmax} je měrná energie potřebná na vytažení vzorku o jednotkovém objemu do mezi pevnosti v tahu, indexy c , m značí hodnoty daných vlastností pro kompozity a pórovité matrice resp. hypotetické nepórovité matrice, n_p je zaplnění meziprostoru, ρ_{sk} je skutečná hustota materiálu, n je celková pórovitost a k je směrnice tam, kde směrnice neodpovídá hodnotě dané vlastnosti matrice. Mocnina b vykazovala přibližnou závislost na hodnotách E_m , $\sigma_{m,Fmax}$, $\varepsilon_{m,Fmax}$ a $A_{m,Fmax}$ (vlastnost dle vztahu, kde se b vyskytuje). Jednalo se tedy už o vznik vztahů popisujících chování určitého typu materiálu. Hodnoty k neodpovídají hodnotám dané vlastnosti pro čistou nepórovitou matrici, protože odpovídající hodnoty na ose x nejsou rovny 1, příp. je třeba takový případ vynechat (79), protože jmenovatel ve zlomku nemůže být roven nule.

Potom ale byly připraveny pro kontrolu i kompozitní materiály, které byly plněny anorganickými plnivými a tam už navržený tvar rovnic nebyl schopen zajistit fitování (proložení) dat. Cílem práce sice bylo primárně najít vztahy struktury a vlastností kompozitů tvořených polyuretanovou matricí a pryžovou drtí. Pokud by se však podařilo najít i vztah prokládající tyto závislosti u kompozitů obsahujících jiná plniva a mající tak více univerzální platnost, nemohlo by to být na škodu. Bylo tak třeba fitovací vztahy upravit, aby prokládaly data i při plnění jinými plnivými než pryží. A následně se pokusit interpretovat získané hodnoty fitovacích parametrů. Je třeba dodat, že nelze vyloučit obecnou platnost vztahů (77)-(83) v případech, kdy hustota plniva je menší nebo přibližně stejná oproti matrici. Muselo by se to ale vyzkoušet na širší škále matric a plniv.

5.4.2 7 požadavků na podobu a vlastnosti hledaného zobecněného vztahu

Dále tedy byly vymyšleny a zkoušeny nové varianty vztahů vycházející ze vztahů z literatury (13) [52] a (33) [50] i z vlastních vztahů (77)-(83). Postupně byla stanovena jasná kritéria, co by měl daný vztah ideálně splňovat a jak by měl vypadat. Šlo o to udržet výhody výchozích vztahů (jednoduchost, alespoň částečná interpretace parametrů) a odstranit jejich nevýhody (omezené použití).

Požadavky na zobecnění:

- 1) Vztah by měl být lineární pomocí vynášení vhodného výrazu na ose x.
- 2) Hledaná fitovací funkce by měla po linearizaci procházet počátkem.
- 3) Nemělo by docházet k přiřazení stejných hodnot na ose x pro systémy s různým počtem fází, vykazují-li různé hodnoty dané mechanické vlastnosti (hodnoty na ose y) Příkladem může být stejná hodnota x pro pórovitý kompozit a pórovitou matici, což se může lehce stát ve vztazích (80) a (83) v případě, že se hodnoty n_p neliší.
- 4) Hodnotě přiřazené nepórovité matici by měla na ose x odpovídat hodnota 1, aby směrnice odpovídala hodnotě dané vlastnosti v případě nepórovité matrice.
- 5) Vztah by měl vykazovat fitovací schopnost u kompozitů plněných pryží i neelastickými anorganickými plnivými s vyšší hustotou oproti matici (obecná proložitelnost dat).
- 6) Fitovací parametry (mocniny) ve vztahu by měly být alespoň přibližně interpretovatelné.
- 7) Vztah by měl umět matematicky vyjádřit chování systémů s různým počtem fází (nepórovitá matrice, pórovitá matrice, nepórovitý kompozit, pórovitý kompozit).

5.4.3 Úpravy vztahu vedoucí ke splnění požadavků na zobecněný vztah

Z matematického hlediska šlo o to zkoušet lineární závislosti procházející počátkem a splňující dále požadavky č. 3 a 4. Dále byla zkoušena proložitelnost naměřených dat, podoby daného vztahu pro zjednodušené systémy a možnosti interpretace mocnin(y).

Aby bylo učiněno požadavku č. 3 za dost, byl změněn tvar rovnice tak, aby vždy obsahovala 2 různé parametry, z nichž každý bude navázán na jinou složku materiálu. Požadavek č. 4 jasně zúžil výběr z vynášených parametrů na ty, které budou vykazovat hodnotu 1 pro nepórovitou matici, budou klesat s klesajícím obsahem matrice a alespoň jeden z dané dvojice zaujme nulovou hodnotu pro samotné plnivo (prášek či drť nelze vytáhnout). Zde je možno uvažovat jako vhodné parametry zaplnění meziprostoru (n_p), objemový zlomek matrice zohledňující pórovitost materiálu (v_m) a objemový zlomek prostoru mezi částicemi plniva ($I-v_f$) – zkráceně objem meziprostoru, přičemž poslední parametr je nenulový pro samotné plnivo.

Požadavek č. 5 sice na první pohled nenapovídá, že by měl obecně vliv na tvar hledané funkce, ale je to tak. Právě odtud vzešla potřeba přiřadit každému parametru svou mocninu, neboť v takových případech došlo obecně k výraznému zvýšení tzv. koeficientu determinace R^2 . Podoba výsledného vztahu tak obecně vypadá takto:

$$z = a \cdot x', \text{ kde } x' = x^b \cdot y^c \quad (84)$$

5.4.4 Nalezené zobecněné vztahy a jejich značení v práci

Nalezené fitovací funkce se tváří jako prostorové mocninné funkce, ale vzhledem k vynášení hodnot x' na osu x lze hovořit i o 2D lineární funkci procházející počátkem

(záleží na úhlu pohledu). Přesné tvary funkcí zahrnuje z uvažovaných parametrů n_p a $1-v_f$, resp. v_m a $1-v_f$ a nakonec v_m i a n_p . Rovnice vypadají takto:

$$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot (1-v_f)^{c(z)} \quad (85)$$

$$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot (1-v_f)^{c(z)} \quad (86)$$

$$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot n_p^{c(z)} \quad (87)$$

kde z_c a z_m jsou hodnoty popisované mechanické vlastnosti (obecně) pro kompozitní materiál resp. pro nepórovitou matici. Hodnoty mocnin $b(z)$ a $c(z)$ byly určovány tak, aby hodnota R^2 byla co nejvyšší (podle kapitoly 4.4.10). Označení mocnin b a c zde bylo rozšířeno o (z) , protože jde o rozlišení, pro kterou vlastnost mocnina platí. Zde (85)-(87) je univerzálně použit index (z) podle obecného označení sledované vlastnosti. Dále budou používány různé symboly podle užitých vlastností. Kromě značení mocnin je třeba rozlišit značení rozvitějších vztahů v práci, jež budou rozlišené podle základního tvaru příslušné fitovací funkce (85)-(87) čarou při levém okraji strany. Čára bude jednoduchá, dvojitá či trojitá podle ukázky u základních vztahů (85)-(87). Čáry se budou dále vyskytovat u rovnic a grafů i tabulek. Mnoho jevů bude vysvětleno jen na variantě vyznačené jednoduchou čarou (85), a v takových případech bude většinou dále užitá jen jednoduchá čára a platnost pro jiné varianty případně zmíněna. Může se vyskytnout i varianta kombinace výše zmíněných čar. Ojedinele nemusí být užitá žádná čára a to v případě nějaké obecné úpravy nepotřebující opis některého ze základních vztahů. Rozlišení základních mocnin b a c a očarování má sloužit jako rychlé vodítko při orientaci, k jakému typu vztahu patří daná rovnice (nemusí se tedy nutně vždy hledat základní parametry jako např. n_p ve změní symbolů) nebo graf (netřeba vždy složitě luštit odkazy v titulku, i když ty tam pro kontrolu samozřejmě budou). Práce je samozřejmě vystavěna tak, že smysl bude zachován i při absenci očarování. Jen je potom třeba více hledat v odkazech.

Hodnocením nalezených zobecněných vztahů (85)-(87) se myslí míra splnění uvedených 7 požadavků na zobecněný vztah. Platí, že nalezené vztahy přibližně splňují všech 7 požadavků kladených na hledané vztahy. Nezávisí výrazněji ani na tom, pro kterou ze sledovaných vlastností je vztah použit.

5.4.5 Nalezené vztahy a základní požadavky (č. 1-4)

Požadavky kladené na vztahy č. 1, 2, 3 a 4 jsou splněny automaticky tvarem vztahu a dosazenými parametry. Jedná se o lineární funkce procházející počátkem. Vynášení 2 umocněných parametrů na osu x by mělo vyloučit přiřazení jedné hodnoty na ose x při různých hodnotách na ose y . Přiřazení stejných hodnot na ose x různým hodnotám na ose y se může přihodit vlivem nepřesnosti měření zvláště při malém počtu vstupních dat, což ovlivní zpracování (bude tedy chybně platit $b(z) = c(z)$). Nepórovité matrici odpovídá hodnota 1 na ose x vlivem vybraných strukturních parametrů. Splnění dalších požadavků je třeba více rozebrat.

5.4.6 Nalezené vztahy a proložitelnost dat (požadavek č. 5)

Proložitelnost dat (schopnost fitovat data), uvedenou jako požadavek č. 5, nalezené vztahy splňují a je doložena na mnoha grafech věnujícím se různým vlastnostem (E a σ_{Fmax} - *Obr. 48*, ε_{Fmax} a A_{Fmax} - *Obr. 49*, oba obrázky jsou umístěny v přílohách). 1 vybraný graf věnovaný E je ukázán i jako *Obr. 27*. Získané vztahy (85)-(87) jsou tak předběžně vhodné

pro popis všech sledovaných mechanických vlastností. Na obrázcích jsou z prostorového důvodu ukázána data týkající se kompozitů obsahujících jen matrice č.1 a 8. Na obrázcích (**Obr. 48** a **Obr. 49**) není ukázána proložitelnost pro případy vztahu (87), nicméně hodnoty R^2 jsou téměř identické s ostatními dvěma vztahy. Proložitelnost je možno určit jednoduše kombinací hodnoty R^2 a rozložením naměřených dat. Pokud je hodnota R^2 vysoká, není třeba se o rozložení dat zajímat. Tak je tomu při prokládání dat týkajících se E , σ_{Fmax} a A_{Fmax} , kde zpravidla platí, že R^2 je větší než 0,9. V případě ε_{Fmax} však bývají hodnoty R^2 často výrazně nižší. Třeba i jen 0,1. Toto není vada vztahů, ale je třeba se podívat na chování materiálu, kde fitování zdánlivě selhává. Tzn. sledovat rozložení naměřených dat. V takových případech bývají všechny body v grafu blízko sebe. Jedná se zpravidla o kompozity s málo tažnou maticí, kde se zvyšující plnění na tažnosti podepíše jen minimálně či nezatelně. Hodnoty x' ze vztahu (84) upravených podle (85)-(87) bývají také podobné. Na ose x se tak hodnoty zpravidla blíží hodnotě 1 nebo ji přesahují vlivem hodnot mocnin $b(z)$ a $c(z)$ ve vztahu. Zároveň není možno připravit kompozity takového složení, aby se hodnota na ose x výrazně přiblížila 0 a hodnota na ose y úměrně poklesla. Vzorky takového složení by totiž byly nesoudržné, a tak je třeba přijmout, že určitá (i významná) část závislosti je v praktické podobě nedostupná. Takový případ je ukázán na **Obr. 49** vlevo dole.

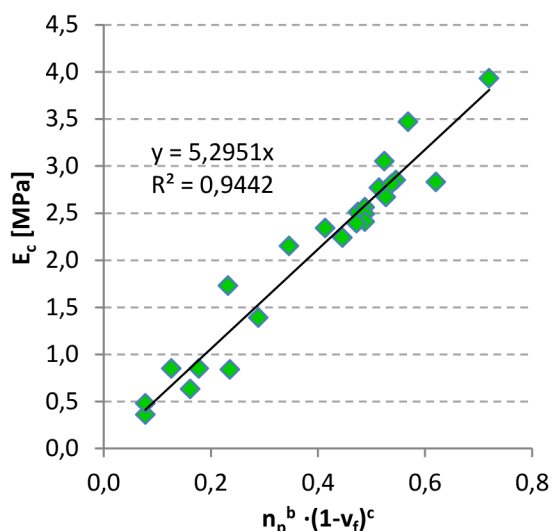
Proložitelnost dat ukázaná na příkladech (**Obr. 48** a **Obr. 49**) umožňuje konkretizovat rovnice podle jednotlivých sledovaných vlastností. Z rovnice (85) se tak stávají rovnice (88)-(91), z rovnice (86) vznikají vztahy (161)-(164) a z rovnice (87) vztahy (165)-(168). Zde jsou ukázány jen vztahy (88)-(91). Celý přehled vztahů z předchozího řádku je ukázán v přílohách jako **Tab. 18**. Proložení dat v případě plnění anorganickými plnivými není v práci ukázáno, avšak vhodnost proložení v tomto případě odpovídá případu kompozitů plněných pryží. V následujících vztazích jsou mocniny $b(z)$ a $c(z)$ již zapsány konkrétně – v závorkách jsou vždy symboly sledovaných vlastností. Zde jsou závorky mírnou komplikací, ale pomůžou dále. Hodnoty $b(z)$ a $c(z)$ totiž budou vynášeny v grafech (např. **Obr. 50-Obr. 56**) a závorky umožní jejich rozlišení podle příslušnosti k dané popisované vlastnosti.

$$E_c = E_m \cdot n_p^{b(E)} \cdot (1 - v_f)^{c(E)} \quad (88)$$

$$\sigma_{c,Fmax} = \sigma_{m,Fmax} \cdot n_p^{b(\sigma_{Fmax})} \cdot (1 - v_f)^{c(\sigma_{Fmax})} \quad (89)$$

$$\varepsilon_{c,Fmax} = \varepsilon_{m,Fmax} \cdot n_p^{b(\varepsilon_{Fmax})} \cdot (1 - v_f)^{c(\varepsilon_{Fmax})} \quad (90)$$

$$A_{c,Fmax} = A_{m,Fmax} \cdot n_p^{b(A_{Fmax})} \cdot (1 - v_f)^{c(A_{Fmax})} \quad (91)$$



Obr. 27: Závislost vycházející z rovnice (85) resp. (88) platná pro modul pružnosti v tahu kompozitů obsahujících matrici č. 1 (tvrzena vodou) a pryž jako plnivo. Chybové úsečky nejsou zobrazeny. Mocniny $b(E)$ a $c(E)$ jsou na ose x kvůli přehlednosti popsány jen jako b a c .

5.4.7 Nalezené vztahy a interpretovatelnosti mocnin (požadavek č. 6)

Vztahy (88)-(91) a jejich obdoby ukázané v **Tab. 18** (v přílohách) obsahují vždy po 2 mocninách. Tyto mocniny je třeba interpretovat. Platí, že pro jednotlivé body v grafech ukazujících ony interpretace (**Obr. 50 - Obr. 55:**, v přílohách) se liší matrice, ale plnivo je jen jedno – pryž. Mocniny by tedy měly být funkcí vlastností matrice a ve vztazích by tak měly po proložení dat zůstat jen konstanty typické pro systém obsahující pryž, pórovitost a jakoukoliv matrici. Po proložení mocnin $b(z)$ a $c(z)$ funkcemi se vztahy (88)-(91) změní (92)-(95) (pořadí je stejné). Vztahy v **Tab. 18** obsahující kromě (88)-(91) i obdobné vztahy založené na jiných kombinacích základních strukturních parametrů (tedy n_p , $1-v_f$ a v_m) se interpretací mocnin změnila na vztahy ukázané v **Tab. 19**. (v přílohách, včetně opakování (92)-(95)). Interpretace mocnin rovnice (92) je jako ukázka zobrazena na **Obr. 28**.

$$E_c = E_m \cdot n_p^{d+e \cdot \ln E_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln(E_m \cdot \delta^\pm) \quad (92)$$

$$\sigma_{c,F \max} = \sigma_{m,F \max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F \max}}{S_{m,rel}} \right)} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F \max} \cdot \delta^\pm}{S_{m,rel}} \right) \quad (93)$$

$$\varepsilon_{c,F \max} = \varepsilon_{m,F \max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln \varepsilon_{m,F \max}} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F \max} \quad (94)$$

$$A_{c,F \max} = A_{m,F \max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln(\sigma_{m,F \max})} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F \max} \quad (95)$$

kde d , e , f a g jsou konstanty typické vždy pro určitý vztah (hodnoty ukázané v grafech na **Obr. 50 - Obr. 55:**), δ^\pm je vyjádření polarity pojivé složky matrice (v grafech jí odpovídá poměr OH/NCO v polyuretanech před vytvrzením, přídavek plniva v tzv. kompozitních

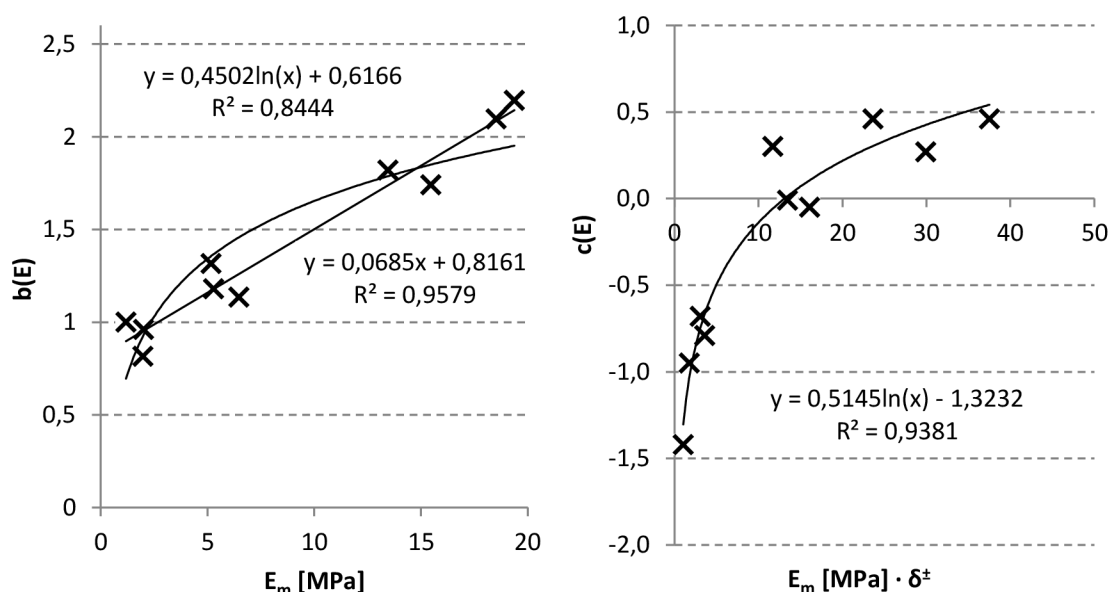
maticích se tedy nijak nezohledňuje) a $S_{m,rel}$ je relativní plocha pod tahovou křivkou matrice. Teoretické rozmezí hodnot $S_{m,rel}$ je mezi 0 a 1 a je ji možné spočítat podle vztahu:

$$S_{m,rel} = \frac{A_{m,Fmax}}{\sigma_{m,Fmax} \cdot \varepsilon_{m,Fmax}} = \sum \frac{\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}}{\varepsilon_{m,Fmax}} \cdot \frac{\sigma_n + \sigma_{n-1}}{2 \cdot \sigma_{m,Fmax}}; n \in \langle 1; n_{Fmax} \rangle, \quad (96)$$

kde σ_n , ε_n a σ_{n-1} , ε_{n-1} vyjadřují hodnoty napětí a prodloužení ve 2 sousedících bodech tahové křivky, n vyjadřuje pořadí bodu na tahové křivce a patří mezi přirozená čísla, n_{Fmax} je bod na tahové křivce náležející mezi pevnosti tahu. Je tak možné upravit vztahy (95), (172) a (176) do podoby kde:

$$A_{m,Fmax} = S_{m,rel} \cdot \sigma_{m,Fmax} \cdot \varepsilon_{m,Fmax} \quad (97)$$

V rovnicích (95), (172) a (176), resp. jejich variantám dle (97) je možno v exponentech nahradit $\varepsilon_{m,Fmax}$ za $A_{m,Fmax}$. Avšak proložení hodnot mocnin oproti $A_{m,Fmax}$ vychází hůře než oproti $\varepsilon_{m,Fmax}$ (vysoká odchylnost bodů platných pro matrice č.1 a 2 dle **Tab. 10**). Příslušné závislosti jsou ukázány na **Obr. 56**.



Obr. 28: Proložení hodnot mocnin $b(z)$ a $c(z)$ (vpravo) ze vztahu (92) platného pro popis E_c pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty modulu pružnosti hypotetických nepórovitých matric vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (88).

5.4.8 Změna vztahů se změnami jednotek

Logaritmické závislosti popisující chování připravených pórovitých kompozitů (ukázány na **Obr. 50** - **Obr. 56**) se pochopitelně budou číselně měnit podle toho, v jakých jednotkách budou příslušné vlastnosti vynášeny. Proto byly jednotky pro všechny vlastnosti při fitování a prokládání zafixovány. Modul pružnosti je uváděn jen v MPa, σ_{Fmax} v MPa (v kPa při výpočtu A_{Fmax}), ε_{Fmax} je bezrozměrná a A_{Fmax} v $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-3}$.

Pokud by se jednotky měnily, neměnil by se tvar závislosti, ale konstanty v exponentu ano. Příkladem jak se závislost změní, může být modul pružnosti počítaný dle obecného vztahu (88), resp. (92). Pokud vezmeme jako příklad vodou tvrzenou maticí v kombinaci s pórovitostí a pryží, získáme z obecného vztahu konkrétní rovnice (98) a (99).

$$E_c [\text{MPa}] = 5,295 \text{ MPa} \cdot n_p^{1,18} \cdot (1 - \nu_f)^{-0,79}, \quad (98)$$

$$E_c [kPa] = 5295 \text{ kPa} \cdot n_p^{1,18} \cdot (1 - \nu_f)^{-0,79}, \quad (99)$$

Rovnice se liší vynášenými jednotkami modulu pružnosti, avšak mocniny se neliší. Podle vztahu (88) resp. (92) se však mocniny vynášejí oproti E_m (resp. součinu s poměrem funkčních skupin v matici v případě mocniny $c(E)$). Hodnoty E_m se však číselně liší podle zvolené jednotky. Navíc je samozřejmě možné měnit základ logaritmu v rovnici (jedná se o logaritmické závislosti).

Jak se budou promítat různé jednotky E_m a základy logaritmu na proložení mocnin je možno si ukázat na mocnině $b(E)$ rozepsané dle vztahu (92) na konkrétních příkladech v **Tab. 16**. Zobecnění vycházející z příkladů v **Tab. 16** je ukázáno ve vztazích (100)-(103).

Tab. 16: Změny závislosti mocniny $b(E)$ na E_m ve vztahu (88), resp. (92) dle vynesení jednotek a základu logaritmu – příklady a ukázky vedoucí ke zobecnění (spodní 3 řádky).

logaritmus → jednotka ↓	ln	log
obecně	$b(E) = e \cdot \ln E_m + d$	$b(E) = e \cdot \log E_m + d$
MPa	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln E_m + 0,6166$	$b(E) = 1,0367 \cdot \log E_m + 0,6166$
$10^2 \cdot \text{kPa}$	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln E_m - 0,4200$	$b(E) = 1,0367 \cdot \log E_m - 0,4200$
$10^1 \cdot \text{kPa}$	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln E_m - 1,4567$	$b(E) = 1,0367 \cdot \log E_m - 1,4567$
$10^0 \cdot \text{kPa}$	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln E_m - 2,4934$	$b(E) = 1,0367 \cdot \log E_m - 2,4934$
$10^{-1} \cdot \text{kPa}$	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln E_m - 2,4934$ $- 2,303 \cdot 0,4502$	$b(E) = 1,0367 \cdot \log E_m - 2,4934$ $- 1 \cdot 1,0367$
	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln E_m - 2,4934$ $- \ln 10 \cdot 0,4502$	$b(E) = 1,0367 \cdot \log E_m - 2,4934$ $- \lg 10 \cdot 1,0367$
	$b(E) = \frac{1,0367}{\ln 10} \cdot \ln E_m - 2,4934$ $- \ln 10 \cdot \frac{1,0367}{\ln 10}$	$b(E) = 0,4502 \cdot \ln 10 \cdot \log E_m - 2,4934$ $- \log 10 \cdot 0,4502 \cdot \ln 10$

Pokud se zmenší vynášená jednotka x_1 x_2 -krát, dojde ke změně vztahu pro výpočet exponentu $b(z)$ ve vztahu (88), resp. (92) změnou posunutí:

$$b(z) = e \cdot \log_y (E_m [x_1]) + d = e \cdot \log_y \left(E_m \left[\frac{x_1}{x_2} \right] \right) + d - \log_y x_2 \cdot e, \quad (100)$$

Pokud by se jednotka x -krát zvýšila, změnilo by se $-$ ve výrazu na $+$ a lomeno na krát.:

$$b(z) = e \cdot \log_y (E_m [x_1]) + d = e \cdot \log_y (E_m [x_1 \cdot x_2]) + d + \log_y x_2 \cdot e, \quad (101)$$

Pokud se vynášená jednotka nemění, ale mění se základ logaritmu ve vztahu z y na z , dojde ke změně čísla e podle výrazu:

$$b(z) = e \cdot \log_y E_m + d \rightarrow b(z) = e \cdot \log_y w \cdot \log_w E_m + d, \text{ kde } w > y \quad (102)$$

$$b(z) = e \cdot \log_y E_m + d \rightarrow b(z) = \frac{e}{\log_w y} \cdot \log_w E_m + d, \text{ kde } y > w \quad (103)$$

5.4.9 Nalezené vztahy a platnost pro zjednodušené systémy (požadavek č. 7)

K doložení splnění posledního požadavku č. 7 je třeba ukázat schopnost obecných vztahů (85)-(87) popsat systémy obsahující různé počty a typy fází (matrice, plnivo, pórovitost). Tj. vztah by měl umět reflektovat, že se jedná o pórovitý kompozit, nepórovitý kompozit, pórovitou matici, nepórovitou matici a samostatné plnivo (to jen dohromady s pórovitostí, nasypáný prášek či drť nezaplňuje plně prostor). Obecné fitovací vztahy (85)-(87) řeší požadavek tak, že některé z částí vztahu jsou rovny 1, pokud se určitá fáze v systému nevyskytuje (jen $v_m = n_p = 0$ pro samotné plnivo bez matrice). Dále některé parametry vykazují stejné hodnoty při zjednodušení systému. Lze tak různé části vynechat nebo sloučit, což je ukázáno v **Tab. 17**.

Tab. 17: Podoby obecných vztahů (85)-(87) pro materiály s různým počtem fází. Podtržené části vztahů jsou rozebírány v textu za tabulkou.

materiál	základní podoby vztahu (85)	přepisy pomocí v_m	vztah
pórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	nelze	viz (85)
nepórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	$z_m \cdot \frac{v_m^{c(z)}}{v_m}$	(104)
pórovitá matrice	$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)}$	$z_m \cdot \frac{v_m^{b(z)}}{v_m}$	(105)
nepórovitá matrice	$z_c = z_m$	-	(106)
plnivo	$z_c = 0$	-	(107)
materiál	základní podoby vztahu (85)(86)	přepisy pomocí v_m	vztah
pórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	nelze	viz (86)
nepórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	$z_m \cdot \frac{v_m^{b(z)} + c(z)}{v_m}$	(108)
pórovitá matrice	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)}$	$z_m \cdot \frac{v_m^{b(z)}}{v_m}$	(109)
nepórovitá matrice	$z_c = z_m$	-	(110)
plnivo	$z_c = 0$	-	(111)
materiál	základní podoby vztahu (87)	přepisy pomocí v_m	vztah
pórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot n_p^{c(z)}$	nelze	viz (87)
nepórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot \frac{v_m^{b(z)}}{v_m}$	$z_m \cdot \frac{v_m^{b(z)}}{v_m}$	(112)
pórovitá matrice	$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot v_m^{c(z)}$	$z_m \cdot \frac{v_m^{b(z)} + c(z)}{v_m}$	(113)
nepórovitá matrice	$z_c = z_m$	-	(114)
plnivo	$z_c = 0$	-	(115)

Z **Tab. 17** vyplývá rovnost některých částí vztahů. To je možné ukázat převedením základů mocnin na v_m (není možné převést vztahy platné pro pórovité kompozity). Jedná se

o podtržené části vztahů pro nepórovité kompozity (podtrženo jednoduše) a pórovité matrice (podtrženo dvojitě). Nepórovité kompozity nebyly připraveny a pórovité matrice jen v omezeném množství (1-2 hodnoty pórovitosti pro každou matici). Na rovnosti příslušných mocnin ze složitějších vztahů pro pórovité kompozity by však měl jít ilustrovat předpoklad platnosti navržených vztahů pro zjednodušené systémy. Hodnoty mocnin by se zjednodušením totiž neměly měnit. Základ mocniny je možno zapsat jako v_m , protože u nepórovitých kompozitů platí $1-v_f = v_m$ a $n_p = 1$, takže se zanedbá, a v případě pórovitých matic platí $n_p = v_m$ a $1-v_f = 1$, takže se zanedbá. Podle **Tab. 17** by tedy měly platit vztahy (čísla u symbolů odpovídají vztahům z tabulky):

$$c(104) = b(108) + c(108) = b(112), \quad (116)$$

$$b(105) = b(109) = b(113) + c(113), \quad (117)$$

Navržené rovnosti je samozřejmě možno jednoduše ověřit – nejlépe na příkladu. Jako příklad bylo zvoleno napětí na mezi pevnosti v tahu, maticí v kompozitu bude matrice č.2. (dle **Tab. 10**) Rovnice vypadají takto:

$$\sigma_{c,F \max} [MPa] = 5,168 MPa \cdot n_p^{1,78} \cdot (1-v_f)^{1,60}, \quad (118)$$

$$\sigma_{c,F \max} [MPa] = 5,212 MPa \cdot v_m^{1,78} \cdot (1-v_f)^{-0,17}, \quad (119)$$

$$\sigma_{c,F \max} [MPa] = 5,215 MPa \cdot v_m^{1,57} \cdot n_p^{0,24}, \quad (120)$$

Rovnosti ve vztazích (116) a (117) po dosažení z příkladů (118)-(120) budou vypadat takto:

$$1,60 \approx 1,78 + (-0,17) \approx 1,57 \rightarrow 1,60 \approx 1,61 \approx 1,57, \quad (121)$$

$$1,78 = 1,78 \approx 1,57 + 0,24 \rightarrow 1,78 = 1,78 \approx 1,81, \quad (122)$$

Dále platí, že ve vztazích (108) a (113) v **Tab. 17** je v mocnině umocňující společný základ v_m znaménko +. Zde platí, že je třeba dílčí části složené mocniny $b(z) + c(z)$ získat fitováním dat týkajících se pórovitých kompozitů, kde dílčí koeficienty $b(z)$ a $c(z)$ umocňují různé základy (v_m a $1-v_f$, resp. v_m a n_p). Tato nectnost se netýká fitování dle vztahu (85), kde nedochází ke sčítání mocnin při použití vztahu na materiál s jednodušším složením.

5.4.10 Podobnost získaných vztahů v případě E a σ_{Fmax}

Nápadná je podobnost vztahů (92) a (93) patřící závislostem popisujícím modul pružnosti v tahu a příslušné napětí na mezi pevnosti v tahu. Dochází pouze k záměně E_m za $\sigma_{m,F \max} / S_{m,rel}$ v exponentu. Ukázkou budiž následující 2 vztahy:

$$E_c = E_m \cdot n_p^{d+e \cdot \ln E_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln(E_m \cdot \delta^\pm) \quad \text{viz (92)}$$

$$\sigma_{c,F \max} = \sigma_{m,F \max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F \max}}{S_{m,rel}} \right)} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F \max} \cdot \delta^\pm}{S_{m,rel}} \right) \quad \text{viz (93)}$$

Obdobně to platí ve vztazích (169) a (170) resp. (173) a (174) v **Tab. 19**. Tato podobnost nebude náhodná. Modul pružnosti však přímo se σ_{Fmax} dávat do souvislosti nelze. Modul pružnosti však půjde dát do souvislosti s příslušným napětím dle Hookova zákona (58) tj. s napětím na konci úseku tahové křivky, jež slouží ke zjištění modulu pružnosti. Předpokladem je, že pro takové napětí bude platit analogický vztah jako pro σ_{Fmax} . Pouze

bude ve vztahu chybět člen $S_{m,rel}$, neboť se zde nemusí brát ohled na plochu pod příslušnou částí tahové křivky. Bude se totiž jednat o přímku a ne o křivku a relativní plocha pod příslušnou částí tahové křivky bude vždy rovna 0,5 podle vztahu:

$$\left| \begin{array}{l} \left| \left| \left| S_{m,rel} = \frac{A}{\sigma \cdot \varepsilon} = \frac{\sigma \cdot \varepsilon}{2 \cdot \sigma \cdot \varepsilon} = \frac{1}{2} = 0,5 \right. \right. \right. \end{array} \right. \quad (123)$$

protože A (měrná energie pod tahovou křivkou) se tu bude počítat obdobně jako modul statické resilience ve vztahu (59).

Vztah (93) po zmíněných úpravách vypadá obdobně jako vztah pro E (92):

$$\left| \begin{array}{l} \left| \left| \left| \sigma_c = \sigma_m \cdot n_p^{d+e \cdot \ln \sigma_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln(\sigma_m \cdot \delta^\pm) \right. \right. \right. \end{array} \right. \quad (124)$$

Obdobně by se mělo dít pracovat i se vztahy (169) a (170) resp. (173) a (174). Vzhledem k tomu, že ε bude vždy stejnou hodnotou, budou hodnoty σ_c a σ_m vždy přímo úměrné hodnotám E_c a E_m přes ε . Vztah popisující E a σ se tak bude lišit stejně jako by se v případě výpočtu modulu pružnosti změnila jednotka. Jen nedojde ke změně jednotky samotné (zůstane stejná), ale k číselné změně vzhledem k úměře s ε . Z hlediska vztahu to však bude číselně vypadat, jako by se jednotka změnila. Matematický mechanismus je popsán kapitole 5.4.8. Tam jsou sice změny ukázány jen po desítkách (změna jednotky o řád), avšak násobit a dělit je možno jakýmkoliv číslem a mechanismus bude stejný. Zavedení $S_{m,rel}$ do výpočtu vylepšilo proložení mocniny $b(\sigma_{Fmax})$ v případě plnění pryží. To však není záruka, že tato úprava bude vhodná univerzálně. Může jít i o náhodu.

5.4.11 Pórovitá matrice jako součást kompozitu

Matrice použité v této práci jsou přirozeně více nebo méně pórovité (viz **Tab. 13**). U některých (zde matrice č.1 dle **Tab. 10**) je možno matici připravit i s větší nebo menší mírou pórovitosti. Je možné zahrnout do matrice její pórovitost a prohlásit $n(\text{matrice}) = 0$. Tím se formálně zmenší pórovitost všech navazujících pórovitých materiálů (matrič a hlavně kompozitů) respektive dojde k rozdělení původu pórovitosti v kompozitech na tu s původem v matici a na tu vzniklou přidáním plniva. Je tak možné do vztahů (92)-(95) a (169)-(176) zadat hodnoty směrnic odpovídající naměřeným hodnotám dané sledované vlastnosti pro pórovitou matici. Vztah je pochopitelně potřeba upravit i jinak. Formální zmenšení pórovitosti kompozitu se provede změnou vztahu (ukázáno pro modul pružnosti). Napřed je však vhodné ukázat zdrojové vztahy:

$$\left| \begin{array}{l} \left| \left| \left| E_c = E_m \cdot n_p^{d+e \cdot \ln E_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln(E_m \cdot \delta^\pm) \right. \right. \right. \end{array} \right. \quad \text{viz (92)}$$

$$\left| \begin{array}{l} \left| \left| \left| E_c = E_m \cdot v_m^{d+e \cdot \ln E_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \delta^\pm \right. \right. \right. \end{array} \right. \quad \text{viz (169)}$$

$$\left| \begin{array}{l} \left| \left| \left| E_c = E_m \cdot v_m^{d+e \cdot \ln(E_m \cdot \delta^\pm)} \cdot n_p^f + g \cdot \ln \delta^\pm \right. \right. \right. \end{array} \right. \quad \text{viz (173)}$$

Následně se všechny členy v_m a n_p ve vztazích podělí výrazem $1-n_m$, kde n_m je pórovitost matrice (bezrozměrná). Je třeba dodat, že hodnota $1-n_m$ číselně odpovídá hodnotám v_m a n_p pro pórovitou matici. U hodnoty E pro matici byl dolní index m doplněn indexem n (matrice se započtenou pórovitostí). Vztahy potom vypadají takto:

$$\left| \begin{array}{l} \left| \left| \left| E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{n_p}{1-n_m} \right)^{d+e \cdot \ln E_{mn}} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln(E_{mn} \cdot \delta^\pm) \right. \right. \right. \end{array} \right. \quad (125)$$

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{v_m}{1-n_m} \right)^{d+e \cdot \ln E_{mn}} \cdot (1-v_f)^{f+g \cdot \ln \delta^\pm} \quad (126)$$

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{v_m}{1-n_m} \right)^{d+e \cdot \ln(E_{mn} \cdot \delta^\pm)} \cdot \left(\frac{n_p}{1-n_m} \right)^{f+g \cdot \ln \delta^\pm} \quad (127)$$

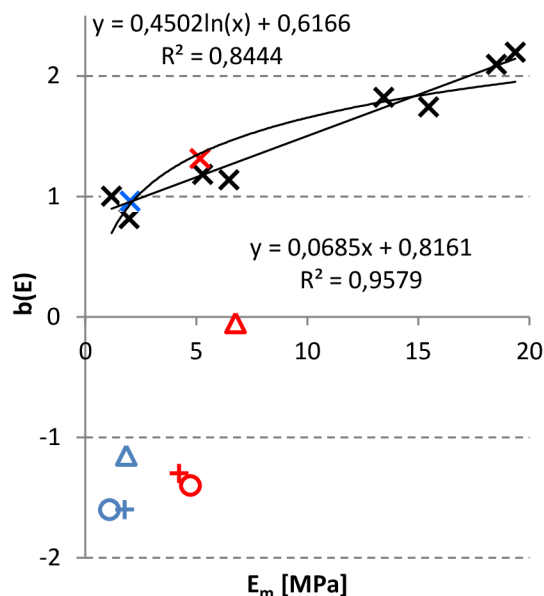
Stejným stylem byly upraveny i všechny ostatní vztahy ze skupiny (92)-(95) a (169)-(176) uvedené souhrnně v **Tab. 19**. Hodnoty pro koeficienty d , e , f a g byly vzaty ze vztahů na obrázcích (**Obr. 50-Obr. 55**, v přílohách). Mocniny $b(z)$ a $c(z)$ byly proloženy logaritmickými funkcemi (v někt. případech je možno prokládat i lineárně, avšak to je ukázáno jen na **Obr. 50** a **Obr. 51**, oboje vlevo nahoře, v navazujících výpočtech je lineární proložení nevyužito). Následně byly pro všechny naměřené případy znovu vypočítány hodnoty E_c , $\sigma_{c,Fmax}$, $\varepsilon_{c,Fmax}$ a $A_{c,Fmax}$ a porovnány s naměřenými. Vždy byl vytvořen graf pro jednu vlastnost a kompozity s jednou maticí. Na osu y byly vyneseny naměřené hodnoty a na osu x hodnoty vypočítané. V ideálním případě by se směrnice závislosti naměřených dat na zpětně vypočítaných měla rovnat jedné, avšak ve skutečnosti docházelo k větším či menším odchylkám. Naměřené hodnoty dané vlastnosti pro danou pórovitou matici pochopitelně byla změřena s určitou odchylkou. Dále závislosti, ze kterých vycházejí koeficienty d , e , f a g , přesně neodpovídaly vneseným bodům (viz **Obr. 50-Obr. 55**, v přílohách). Vynášeny byly tzv. „černé“ závislosti, ze kterých již byly některé body vyloučeny pro odchylnost. Naproti tomu tzv. „červené“ závislosti zahrnující všechny body použity nebyly. Vycházelo se z 10 připravených matic, avšak získaných hodnot je 11 neboť matrice č.1 (označení dle **Tab. 10**) byla připravena se 2 hodnotami pórovitosti. Výsledky jsou ukázány v **Tab. 20** (v přílohách). Je tu i ukázka, jaké by bylo rozmezí získaných směrnic po vyloučení 2 krajních hodnot (při hledání závislosti mocnin $b(z)$ a $c(z)$ se také vylučovaly zpravidla 2-3 odchylné body – viz **Obr. 50-Obr. 55**). Shoda při porovnání naměřených a vypočítaných hodnot je menší v případě A_{Fmax} . V ostatních případech se skoro všechny směrnice vešly do rozmezí 0,75-1,25.

5.4.12 Zobecnění vztahů pro všechna plniva

Všechny doteď uvedené vztahy reflektující na jedné straně strukturu či složení a na druhé mechanické vlastnosti připravených kompozitních materiálů byly prezentovány jen na vzorcích obsahujících polyuretanové matrice (někdy zahrnující i další plniva – tedy s kompozitním charakterem) a pryž coby plnivo. Podle **Tab. 11**, jež obsahuje seznam připravených vzorků, byly připraveny i materiály obsahující vybrané 2 matrice (č. 3 a 5 dle **Tab. 10**) v kombinaci s různými anorganickými plnivými (křemen, vápenec, železo, více v kapitole 4.2). I zde je možno data proložit (fitovat) vztahy odpovídajícími rovnicím (85)-(87), jež jsou nejbližší ukázány v **Tab. 17**. Možné je samozřejmě použít všechny mutace pro popis E , σ_{Fmax} , ε_{Fmax} a A_{Fmax} dle zjednodušených vztahů (88)-(91) a (161)-(168) uvedených souhrnně v **Tab. 18** (v přílohách). Fungování rozvitějších vztahů s interpretacemi mocnin (92)-(95) a (169)-(176) uvedených souhrnně v **Tab. 19** (v přílohách) je tu pouze předpokladem. Vzhledem k malému množství připravených vzorků (použity jen 2 matrice) nelze mocniny proložit závislostmi jako v případě pryže (použito 10 různých matic). Je však možno doložit hodnoty směrnice podobné hodnotám směrnic získaných při prokládání dat týkajících se kompozitů plněných pryží.

Ukázky závislosti mocniny $b(z)$ ze vztahu (85) na hodnotě směrnice (což by měla být hodnota sledované vlastnosti pro hypotetickou nepórovitou matici) jsou ukázány na **Obr. 57** (v přílohách) a modul pružnosti i na **Obr. 29**. Z obrázků je zřejmé, že hodnoty mocnin pro různá plniva se liší. Tj. hodnoty získané pro anorganická plniva leží mimo závislosti získané pro pryž. To říká, že závislosti mocniny $b(z)$ na směrnici se budou lišit podle použitého plniva. Předpokladem, který za dané situace nelze dokázat, je, že závislosti zůstanou logaritmické a budou se lišit hodnoty dílčích parametrů d a e , příp. f a g tam, kde je částečná nebo plná závislost na směrnici i pro mocninu $c(z)$. Je pochopitelně třeba si dávat pozor na vynášené jednotky a základ použitého logaritmu – viz kapitola 5.4.8.

Rozdílnost závislostí (tj. parametrů d a e , příp. f a g) pro různá plniva vede k potřebě vyčlenit ze vztahů část zabývající se jen pórovitou maticí, kde pórovitost nesouvisí s přítomností plniva a oddělit tak v kompozitech pórovitost, kterou vnesla matrice a která se vznikla s přidáním plniva. Všechny dříve uvedené vztahy (vyjma předchozí kapitoly 5.4.11 zahrnující vztahy obsahující směrnicí patřící pórovité matici) vlastně předpokládají, že se pórovitost objevila až s přidáním plniva (pryže) do matrice, což není pravda.



Obr. 29: Doplnění levého grafu z **Obr. 28**. Do grafu byly přidány i body platné pro matrice č.3 a 5 dle **Tab. 10** v kombinaci s anorganickými plnivy bez zahrnutí do závislostí. Barvy: modře - matrice č.5, červeně - matrice č.3, černě – ostatní matrice. Znaky reflektují plniva: x – pryž, o – $CaCO_3$, Δ - Fe, + - SiO_2 . Graf vychází ze vztahů: (92).

Je zde třeba doplnit informaci, jež nemohla být uvedena dříve z důvodu potřebného zjednodušení. Ve všech dřívějších kapitolách a v grafech či tabulkách k nim patřících (většinou umístěných v přílohách, od **Obr. 48**) a v příslušných vztazích byla právě kvůli okolnostem patrným z **Obr. 57** (v přílohách) a **Obr. 29** vyloučena ze surových dat data týkající se připravených pórovitých matic. Rozdíly ve výsledcích byly nepatrné, neboť matrice tvořila jen 1-2 body z 21-26 získaných pro materiály obsahující danou matici (viz **Obr. 48** a **Obr. 49**, ukázka i na **Obr. 32**). Její vyloučení se tak na hodnotách směrnic či mocnin významněji neprojevovalo. Toto vyloučení platí i pro **Obr. 57**. Naopak do koncentračních řad obsahujících anorganická plniva byla data neplněných matic včleněna. Jedná se vždy jen o 6 (s maticí 7) bodů, a tak je každý přidávaný bod statisticky významný. Je třeba si uvědomit, že každý bod je naměřen vytažením 5 zkušebních tělísek. Je tedy

zatížen určitou chybou. I jeden mírně odlišný bod tak může potenciálně výrazně ovlivnit hodnoty získané směrnice a mocnin ve vztahu pro danou matici a plnivo. V závislostech obsahujících anorganická plniva dochází k výraznějším změnám vlastností i s nižším plněním, avšak bylo připraveno jen málo různých koncentrací, mezi nimiž ty nízké chybějí (primárním cílem bylo najít kompozitní matrice, ne využít tyto vzorky v popisu vlastností, na to by jich muselo být připraveno mnohem více). Přidaná matrice tedy nízké koncentrace plniva jakoby supluje a zajišťuje zisk hodnot směrníc odpovídajících hodnotám zjištěným při plnění pryží (byť to není úplně korektní, ale v dané situaci snad nejlepší řešení). Hodnoty směrníc pro vztahy popisující sledované vlastnosti s obsahem různých plniv je možno porovnat v grafech **Obr. 57** (v přílohách). Zde např. vychází jen zhruba poloviční hodnota $\varepsilon_{m,Fmax}$ pro matici při výpočtu $\varepsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole), či nižší hodnoty $A_{m,Fmax}$ (neukázáno), což vede k výpočtu nižších hodnot $S_{m,rel}$. Ty se projevují při výpočtu $\sigma_{c,Fmax} / S_{m,rel}$ (vpravo nahoře, samotná $\sigma_{c,Fmax}$ není problémová – viz vpravo dole). Nejlépe vychází porovnání v případě modulu pružnosti (vlevo nahoře). Na hodnoty směrodatných odchylek pro jednotlivé naměřené body jsou ukázány pro různé případy v grafech věnovaných závislostem sledovaných vlastností na důležitých strukturních parametrech a na složení (viz **Obr. 38-Obr. 47**, v přílohách).

Po poznámce týkající se zařazení vlastních pórovitých matic do zpracování dat je možné se vrátit k původu pórovitosti v kompozitních materiálech. Základem jsou opět rovnice (85)-(87), jež jsou nejbližší ukázkou v **Tab. 17**. Rovnici (87) bude dobré vyloučit kvůli znaménku + v mocnině (vzniká mocnina $b(z)+c(z)$). Rovnice (86) bude též pro zjednodušení vyloučena, dává pro pórovité matrice obdobné výsledky jako rovnice (85). Zjednodušením rovnice (85) pro nepórovité matrice je obecný vztah (105) uvedený v **Tab. 17**, který je možno rozepsat pro jednotlivé sledované vlastnosti podle vztahů (128)-(131). Je předpoklad, že všechny dílčí koeficienty (d a e) budou nabývat jiných hodnot než při přidávání pryže vzhledem k jinému původu pórovitosti. Pro pórovité matrice platí $n_p = v_m$, hodnoty n_p jsou tak zapsány jako objemový zlomek matrice v pórovitém materiálu. Pozor, na levých stranách rovnic jsou hodnoty daných vlastností pro pórovité matrice, proto jsou užity dolní indexy mn . Značení tak navazuje na rovnice (125)-(127).

$$E_{mn} = E_m \cdot v_m^{d+e \cdot \ln E_m} \quad (128)$$

$$\sigma_{mn,Fmax} = \sigma_{m,Fmax} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,Fmax}}{S_{m,rel}} \right)} \quad (129)$$

$$\varepsilon_{mn,Fmax} = \varepsilon_{m,Fmax} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \varepsilon_{m,Fmax}} \quad (130)$$

$$A_{mn,Fmax} = A_{m,Fmax} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln(\sigma_{Fmax})} \quad (131)$$

Dané vztahy jsou vlastně obdoby vztahů z literatury platných pro 1-složkové materiály, jež je dobré vzpomenout. Jen zřejmě platí, že mocnina x (v experimentální části práce vedená jako $b(z)$) není konstantou typickou pro daný materiál, ale vlastně závislostí.

$$E = E_0 \cdot (1-n)^x \quad [52], \quad \text{viz (13)}$$

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1-n)^x \quad [50], \quad \text{viz (33)}$$

kde index 0 značí hodnotu dané vlastnosti pro nepórovitý materiál. Nicméně, k zisku mocnin $b(z)$ do rovnic (128)-(131), a tedy k zisku závislosti mocnin $b(z)$ na parametrech nepórovitých matic, není dostatek dat. Alespoň pokud by se využil stejný způsob zisku

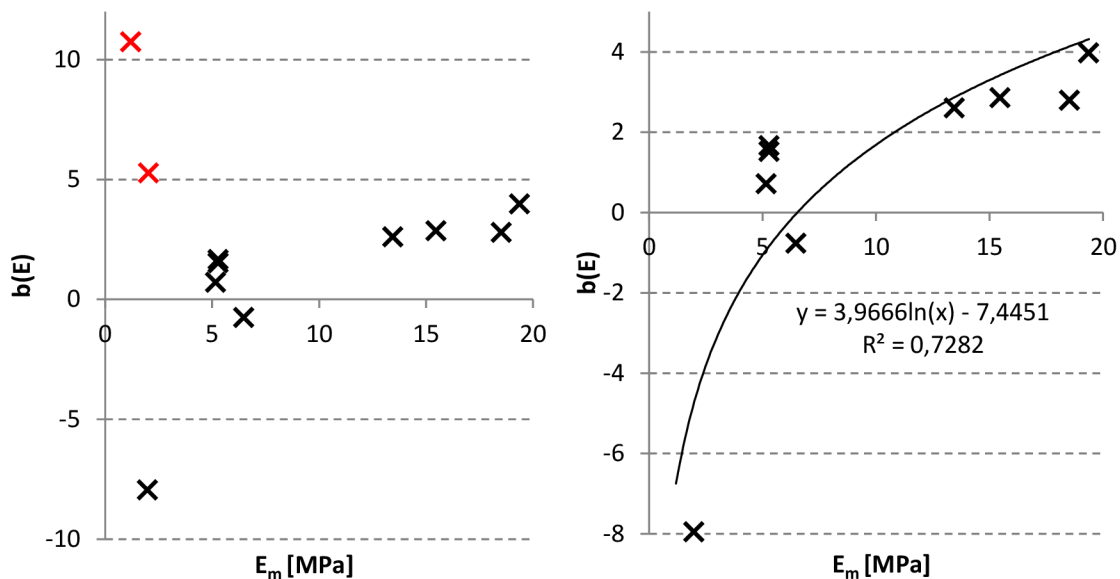
mocnin, jako je zobrazený v kapitole 4.4.10 a využitý v případě kompozitních materiálů. Pro každou matici je totiž typická jedna hodnota pórovitosti, ve které byla i připravena. Je samozřejmě třeba připustit i odchylky v hodnotách pórovitosti vlivem prostředí přípravy a chybami v měření. Pouze matrice tvrzená vodou (z těch připravených) je připravená v různém rozmezí hodnot pórovitosti (konkrétně byly připraveny vzorky o hodnotě 16 a 55 % pórů). Daný postup zpracování dat je však možné v tomto případě obejít. Je možné vzít rovnice (13) a (33) a obdobně vytvořit i rovnice pro jiné vlastnosti. Tak vznikne obecná rovnice odpovídající rovnicím (128)-(131), jen bez závislosti v mocnině. Obecný tvar rovnice vypadá takto (a je stejný pro všechny styly fitování):

$$z_{mn} = z_m \cdot (1 - n_m)^{b(z)} \quad (132)$$

Písmeno z značí sledovanou vlastnost a indexy m a mn hodnotu sledované vlastnosti pro nepórovitou a pórovitou matici. n_m znamená pórovitost matrice. Za hodnotu z_{mn} je možno dosadit naměřenou hodnotu. Hodnotu z_m je možno získat z obecného fitovacího vztahu (85) pro pórovitý kompozit resp. jeho variant pro jednotlivé vlastnosti (88)-(91). Použit je možné pochopitelně i obecné fitovací vztahy (86) a (87) a z nich odvozené rovnice (161)-(168). Zde se však zůstane u varianty fitování pomocí n_p a $1-v_f$ (85). Hodnota pórovitosti matrice n_m je rovněž známá (v úvahu se bere celková pórovitost včetně povrchových defektů). Nyní je hodnota $b(z)$ jedinou neznámou. Vztah je možno upravit zlogaritmováním do podoby:

$$b(z) = \frac{\ln\left(\frac{z_{mn}}{z_m}\right)}{\ln(1 - n_m)} \quad (133)$$

a vypočítat hodnotu $b(z)$. Získané hodnoty $b(z)$ jsou ukázány pro všechny sledované vlastnosti včetně proložení závislostmi na **Obr. 58** a **Obr. 59** (v přílohách). Nejlépe vychází proložení pro modul pružnosti – ten je ukázán i na **Obr. 30**. Vždy jsou pro danou vlastnost ukázány všechny body (11, protože vodou tvrzená matrice poskytla 2 body) – vlevo. Vpravo jsou vyloučeny odchylné body, jež jsou vlevo ukázány červeně. Zbytek bodů je vždy proloženo závislostí. Důvodem výrazné odchylnosti bodů (až kolem poloviny, v případě A_{Fmax} více) může být příprava a nekorigovanost bodů (hodnota $b(z)$ nevychází z množiny měření, ale jen z jediného). Přípravou se myslí zejména vliv vlhkosti. Např. daná matrice má nějaké dané hodnoty sledovaných vlastností. Přídavek plniva s vlhkostí může změnit vlastnosti matrice směrem k matrici tvrzené vodou. Hodnota z_m ze vztahu (85) tak vztazích (132) a (133) neodpovídá nepórovité variantě k reálně připravené matrici. Je třeba dodat, že vlhkost plniv nebyla měřena a k danému závěru se dospělo nepřímo až na základě naměřených dat. Důležitým vodítkem zde může být, že z vyloučených bodů byly téměř všechny příslušné k čistě polymerním matricím, zatímco body patřící tzv. kompozitním matricím téměř vylučovány nebyly (není přímo ukázáno). Zde totiž bylo vždy přítomno nějaké anorganické plnivo. Dá se předpokládat, že ze svého okolí absorbovalo nějakou vlhkost a další přídavek – tentokrát pryže – už k větším změnám nevedl. Proto hodnoty z_m od kompozitních matic jsou zřejmě méně zatíženy chybami.



Obr. 30: Vynesení hodnot mocnin $b(E)$ získaných z výpočtu dle obecného vztahu (133) oproti hodnotám E_m získaným dle vztahu (88). Vlevo jsou zobrazeny všechny získané body. Vpravo je zobrazena získaná závislost po vyloučení odchylných bodů (vlevo znázorněny červeně).

Grafy v přílohách (**Obr. 58** a **Obr. 59**) resp. **Obr. 30** naznačují platnost vztahů (128)-(131). K dalšímu postupu se bude jejich platnost předpokládat. Tyto vztahy je tak následně možné zkombinovat se vztahy typově odpovídající vztahu (125) uvedenému pro výpočet modulu pružnosti pórovitého kompozitu s pomocí znalosti pórovitosti a mechanických vlastností pórovité matrice. Kombinací vznikne vztah pro pórovitý kompozit založený na pórovité matrici (tj. se nepředpokládá, že se veškerá pórovitost v materiálu objeví až s přidávkou plniva). Ukázka vztahů pro modul pružnosti – pro pórovitý kompozit s pórovitou matricí (125), pro pórovitou matricí (128). Druhý vztah může doplnit ten první.

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{n_p}{1 - n_m} \right)^{d' + e' \cdot \ln E_{mn}} \cdot (1 - v_f)^f + g \cdot \ln(E_{mn} \cdot \delta^\pm), \quad \text{viz (125)}$$

$$\text{kde } E_{mn} = E_m \cdot (1 - n_m)^{d + e \cdot \ln E_m}, \quad \text{viz (128)}$$

Dále bude vhodné upravit či přidat spodní indexy, aby bylo možné vztah upravit do podoby vztahu pro 3- či vícesložkový systém. Vždyť v práci byly použity i kompozitní matrice a dá se tedy předpokládat řetězení vztahu. Všude budou dosazeny čísla značící, pro kolika-složkový systém je ten či onen člen platný (a n pro n -složkový systém). Dále bude přidáváno písmeno n tam, kde bude systém pórovitý, ale jen u sledovaných mechanických vlastností a analogům $S_{m,rel}$). Modul pružnosti pórovitého n -složkového kompozitu se tak bude značit E_{1n} . Naopak písmena c a m se v indexech již nebudou objevovat. Vztahy (125) a (128) převedené na nové indexy budou vypadat takto:

$$E_{2n} = E_{1n} \cdot \left(\frac{n_{p,2}}{1 - n_1} \right)^{d_2 + e_2 \cdot \ln E_{1n}} \cdot (1 - v_{f,2})^{f_2} + g_2 \cdot \ln(E_{1n} \cdot \delta^\pm)^\pm, \quad (134)$$

$$\text{kde } E_{1n} = E_1 \cdot (1 - n_1)^{d_1 + e_1 \cdot \ln E_1}, \quad (135)$$

Pro modul pružnosti 3-složkového kompozitu bude vztah vypadat takto:

$$E_{3n} = E_{2n} \cdot \left(\frac{n_{p3}}{1-n_2} \right) d_3 + e_3 \cdot \ln E_{2n} \cdot (1-\nu_{f3}) f_3 + g_3 \cdot \ln(E_{2n} \cdot \delta^\pm) \quad (136)$$

případně se zavede předpoklad, že se pórovitost objevila až při přidání poslední (zde třetí) složky:

$$E_{3n} = E_2 \cdot n_{p,3} d_3 + e_3 \cdot \ln E_2 \cdot (1-\nu_{f,3}) f_3 + g_3 \cdot \ln(E_2 \cdot \delta^\pm) \quad (137)$$

Z hlediska výsledku by vlastně mělo být jedno, kde se v rovnici objeví člen zahrnující vliv pórovitosti (n_p), protože výsledný materiál má strukturu danou bez ohledu na to, ve které fázi složitosti (přidávání složek) se pórovitost objevila. Všechny výskyty zaplnění meziprostoru n_p vztahu pro n-složkový kompozit je tak možné sjednotit až do finální části rovnice, čímž se rovnice výrazně zjednoduší, protože všechny členy $\left(\frac{n_{pn}}{1-n_{n-1}} \right)$ vyjma

posledního s nejvyšší hodnotou indexu n jsou rovny 1. Pro n-složkový kompozit tak bude rovnice vypadat takto (pro všechny uvažované vlastnosti):

$$E_{nn} = E_{n-1} \cdot n_{pn} d_n + e_n \cdot \ln E_{n-1} \cdot (1-\nu_{fn}) f_n + g_n \cdot \ln(E_{n-1} \cdot \delta^\pm) \quad (138)$$

$$\sigma_{nn, F \max} = \sigma_{n-1, F \max} \cdot n_{pn} d_n + e_n \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{n-1, F \max}}{S_{n-1, rel}} \right) \cdot (1-\nu_{fn}) f_n + g_n \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{n-1, F \max} \cdot \delta^\pm}{S_{n-1, rel}} \right) \quad (139)$$

$$\varepsilon_{nn, F \max} = \varepsilon_{n-1, F \max} \cdot n_{pn} d_n + e_n \cdot \ln \varepsilon_{n-1, F \max} \cdot (1-\nu_{fn}) f_n + g_n \cdot \ln \varepsilon_{n-1, F \max} \quad (140)$$

$$A_{nn, F \max} = A_{n-1, F \max} \cdot n_{pn} d_n + e_n \cdot \ln \sigma_{n-1, F \max} \cdot (1-\nu_{f,n}) f_n + g_n \cdot \ln \varepsilon_{n-1, F \max} \quad (141)$$

5.4.13 Vyztužené pórovité kompozity

Hybridní směsi na bázi PUR a pryže je možno i vyztužit. Nabízí se myšlenka, že by se vztahy struktury a vlastností systémů složitějších o přítomnost výztuže daly popsat rovnicemi vycházejícími z rovnic popisujících chování plněných systémů bez přítomnosti výztuže. Vzhledem ke složení a počtů připravených vyztužených vzorků se jedná spíše jen zkoušku, zda by se chování materiálu vzhledem k jeho složení a struktuře nedalo proložit nějakým typem vztahu reflektujícího složení a strukturu připravených materiálů.

Základem byly pochopitelně materiály připravené již dříve jako nevyztužené. Matricemi byly matrice č.2-6 dle **Tab. 10**. Použití pryže bylo zredukováno jen na frakci S_1 (distribuce částic na **Obr. 16**, snímky částic zobrazeny na **Obr. 18**). Jako výztuž byly použity PET monofily (viz **Obr. 15**) vždy v počtu 3 kusy na zkušební tělíčko. To představuje objemové zastoupení o hodnotě 0,4-0,5 obj.% při zohlednění pórovitosti a 0,5-0,9 obj.% při zanedbání pórovitosti. Vždy docházelo ke koncentračním změnám v poměru pryže a polyuretanu, obsah výztuže zůstával stejný (počet monofilů). Rozdíly v obj. % výztuže jsou dány nejen pórovitostí, ale i odchylkami v rozměrech, a tedy objemu zkušebních těles. Seznam všech

připravených vzorků zobrazený v **Tab. 11** zobrazuje i to, které vzorky byly připraveny i ve vyztužené formě.

Vztah umožňující proložení získaných dat vychází (nebo se inspiroje) od několika vztahů. Jedná se směšovací pravidlo pro modul pružnosti kompozitních materiálů:

$$E_c = E_m \cdot v_m + \eta \cdot (E_r \cdot v_r), \quad (142)$$

kde E je modul pružnosti v tahu (E_c pro kompozit, E_m pro matici a E_r pro výztuž), v je objemový zlomek matrice (v_m) či výztuže (v_r), η je efektivnost výztuže. Index r je tu používán pro výztuž v rozporu se zvyklostmi. Důvodem je využití indexu f v této práci v souvislosti s plnivý. Dalšími vztahy jsou vztahy (85)-(87) popisující chování částicových pórovitých kompozitů, jež jsou nově stavěny do pozice matrice vyztuženého systému, např.

$$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}, \quad \text{viz (85)}$$

kde z je obecně sledovaná vlastnost. Nakonec jsou využity i mutace vztahů (85)-(87) zohledňující v případě částicových pórovitých kompozitů pórovitost matrice a naměřené vlastnosti této pórovité matrice. Jedná se o vztahy (125)-(127). Ty jsou platné pro modul pružnosti v tahu. Pro další sledované vlastnosti (σ_{Fmax} , ε_{Fmax} a A_{Fmax}) samozřejmě platí obdobné vztahy, jen nejsou z důvodu rozsahu práce ukázány. Všechny tyto vztahy vychází ze vztahů vycházejících z nepórovitých matic (92)-(95) a (169)-(176). Vztah (125) vypadá takto:

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{n_p}{1 - n_m} \right)^{d + e \cdot \ln E_{mn}} \cdot (1 - v_f)^f + g \cdot \ln(E_{mn} \cdot \delta^\pm), \quad \text{viz (125)}$$

Indexy ve vztazích jsou dále podřízeny systému ukázanému na vztazích (134)-(141). V připravených vzorcích se vyskytují jen 3 složky – PUR, pryž a PET – tedy bude platit 1 pro PUR, 2 pro pryž a r pro PET. Dále bude platit n pro pórovité materiály – ale jen pro sledované vlastnosti a relativní plochy pod tahovou křivkou S_{rel} . Samostatně r jako index říká, že hodnota veličiny je platná pro výztuž (v_r je objemový zlomek výztuže). V kombinaci s jinými čísly či n bude r značit hodnotu dané veličiny v materiálu obsahujícím výztuž. E_{2nr} tak bude modul pružnosti materiálu obsahujícího pórovitou 2-složkovou (kompozitní) matici a výztuž.

Všechny sledované vlastnosti je možno proložit vztahem založeným na směšovacím pravidlu pro vyztužené kompozity, avšak člen pro efektivnost výztuže je z hlediska proložení dat dle vztahu (85)-(87) vhodné vyměnit za rozdíl mezi skutečnou (naměřenou) a vypočítanou hodnotou vlastnosti (ne jen modulu pružnosti). Vztah, který se uvažuje pro všechny v této práci sledované vlastnosti na rozdíl od klasického směšovacího pravidla tak bude v nejobecnější podobě vypadat takto:

$$z_c = \eta(z) \cdot (z_m \cdot v_{m(nep)} + z_r \cdot v_{r(nep)}), \quad (143)$$

kde z je sledovaná vlastnost, indexy c , m a r značí kompozit, matici a výztuž a $\eta(z)$ je korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou sledované vlastnosti pro kompozit při předpokladu ideální adheze mezi výztuží a zbytkem materiálu. Objemové zlomky jsou platné při nezahrnutí pórovitosti ((nep) v indexu) Konkrétní zápis předchozího vztahu uvažující 3-složkový materiál bude vypadat takto:

$$z_{2nr} = \eta(z) \cdot (z_{2n} \cdot (1 - v_{r(nep)}) + z_r \cdot v_{r(nep)}), \quad (144)$$

kde hodnota z_{2nr} je naměřená (skutečná) hodnota pro pórovitý kompozit. Hodnota z_{2n} byla počítána ze vztahů (92)-(95) a (169)-(176). upravených do podoby zohledňující pórovitou matici ukázané pro případ modulu pružnosti ve vztazích (125)-(127). Nebylo

zde možné použít hodnot získaných v případě nevyztužených vzorků, protože nemusela být např. dodržena stejná hodnota pórovitosti. Do výpočtu z_{2n} byly tedy dosazeny naměřené hodnoty mechanických vlastností PUR matric a zároveň uvažována jejich pórovitost. Nicméně v objemových zlomcích výztuže a pórovité kompozitní matrice není pórovitost zohledněna. Rovnice se tedy tváří jakoby pórovitost neměla rozměr a byla jen mírou výskytu defektů v materiálu. Hodnoty korekce $\eta(z)$ mezi naměřenou a vypočítanou hodnotou sledovaných vlastností byly vyjádřeny ze vztahu (144). Hodnoty $\eta(z)$ byly následně proloženy stejným způsobem jako hodnoty sledovaných vlastností v případě plněných kompozitů. Tam byla na směrnicích, mocniny a parametry závislosti popisujících mocniny použita písmena a-g. Zde se tedy bude pokračovat písmenem h. Platí tedy, že hodnoty $\eta(z)$ je možno proložit vztahy obdobnými s těmi už dříve uvedenými pro popis vztahu vlastností a struktury částicových kompozitů (85)-(87): Vztahy budou vypadat takto:

$$\eta(z) = h(z) \cdot n_p^{i(z)} \cdot (1-v_f)^{j(z)} \quad (145)$$

$$\eta(z) = h(z) \cdot v_m^{i(z)} \cdot (1-v_f)^{j(z)} \quad (146)$$

$$\eta(z) = h(z) \cdot v_m^{i(z)} \cdot n_p^{j(z)} \quad (147)$$

kde n_p je zaplnění meziprostoru v kompozitní matrici obalující výztuž, v_m je objemový zlomek základní matrice v kompozitní matrici a v_f je objemový zlomek plniva v kompozitní matrici. Podobně jako u vztahů (85)-(87) platí i zde zjednodušení v případě, že v kompozitu chybí pórovitost, plnivo anebo oboje. Vztahy jsou analogické s těmi uvedenými v **Tab. 17**. Hodnota $h(z)$ by měla vyjadřovat rozdíl mezi vypočítanou a skutečnou hodnotou sledované vlastnosti v případě, kdy výztuž je doplněna jen nepórovitou homogenní matricí. Mocniny $i(z)$ a $j(z)$ ve vztazích (145)-(147) mají spolu stejné vztahy jako mocniny $b(z)$ a $c(z)$, ve vztazích (85)-(87). Platí tedy i zde to, co je ukázáno v případě částicových kompozitů ve vztazích (116)-(122).

Mocniny $i(z)$ a $j(z)$ je možno proložit závislostmi na vlastnostech souvisejících s vlastnostmi použitých PUR matric (tedy stejnými hodnotami jako se prokládají mocniny $b(z)$ a $c(z)$) – platí vztahy (153)-(156) a (180)-(187), případně i hodnotami $h(z)$. Ty mohou patřit popisu stejné vlastnosti, jaká je zrovna popisována nebo i jiné vlastnosti. Závislostmi je možné proložit i samotné hodnoty $h(z)$. Ty jsou závislé na hodnotách příslušné vlastnosti u nepórovitých PUR matric. Závislosti jsou opět logaritmické. Často (zejména mocnina $j(z)$ v případě E a σ_{Fmax}) netvoří body funkci, ale jen náznak funkce. Tj. z 5 bodů v grafu jsou 2 odchýlné a jen 3 by se daly proložit logaritmickou funkcí. Tyto neschopnosti získat v některých případech funkci mají zřejmě 2 důvody. Jedním je malé množství bodů související s použitím jen 5 PUR matric. Když se potom vyloučí 2 body, funkce už není jasně viditelná, jen náznakem. Navíc, co když není třeba vyloučit ony 2 body, ale ty 3 zbývající? Poměr již nedává jasné vodítko, jak se zachovat. Druhým faktorem je pevná poloha bodů související s hodnotou mocniny. Hodnota mocniny je méně pevná kvůli nižšímu počtu bodů v koncentrační závislosti matrice a plniva, kdy byla použita jen jedna frakce pryže (S_1) místo 3 obvyklých v případě částicových kompozitů. Váha bodů (což jsou vlastně průměry z 5 měření) je tak 3x vyšší a každý mírně odchýlný bod více pohne s mocninou a tedy s bodem v odvozené závislosti. Bez rozpisu mocnin vypadají vztahy takto:

$$z_{2nr} = h(z) \cdot n_{p2}^{i(z)} \cdot (1-v_{f2})^{j(z)} \cdot \left(z_1 \cdot n_{p2}^{b(z)} \cdot (1-v_{f2})^{c(z)} \cdot (1-v_{r(nep)}) + z_r \cdot v_{r(nep)} \right), \quad (148)$$

$$z_{2nr} = h(z) \cdot v_{m2}^{i(z)} \cdot (1 - v_{f2}) \cdot j(z) \cdot \left(z_1 \cdot v_{m2}^{b(z)} \cdot (1 - v_{f2}) \cdot c(z) \cdot (1 - v_{r(nep)}) + z_r \cdot v_{r(nep)} \right), \quad (149)$$

$$z_{2nr} = h(z) \cdot v_{m2}^{i(z)} \cdot n_{p2} \cdot j(z) \cdot \left(z_1 \cdot v_{m2}^{b(z)} \cdot n_{p2} \cdot c(z) \cdot (1 - v_{r(nep)}) + z_r \cdot v_{r(nep)} \right), \quad (150)$$

Coby předpoklad lze vzít, že dvojice strukturních parametrů sloužících k fitování dat by se nutně nemusely opakovat jako ve vztazích (148)-(150). Například při výpočtu určité vlastnosti částicové části (z_{2n}) by se použila kombinace n_p a $1-v_f$ a při výpočtu by se získané hodnoty vložily do vztahu pro výpočet z_{2nr} , kde by v části rovnice přidané vlivem přítomnosti výztuže byly použity parametry např. v_m a $1-v_f$ pro kompozitní matici (výpočet korekce $\eta(z)$). Počet možných kombinací strukturních parametrů ve vztazích (148)-(150) by tak navýšil počet těchto vztahů pro každou jednotlivou sledovanou vlastnost ze 3 na 9.

Spekulativně by se dalo uvažovat, že by se v případě přídavku 2D či 3D výztuže (mřížky s 1 směrem shodným s tahem, či sítě) rovnice opět zesložila, opět by se objevila nová dvojice umocněných strukturních parametrů (z výběru n_p , v_m a $1-v_f$) a počet vztahů tím opět 3x narostl. Tj. pokud materiál obsahuje plnivo nebo pórovitost, lze nějakou jeho vlastnost popsat jedním vztahem, kombinace plniva a pórovitosti vyžaduje 3 vztahy (do této složitosti lze nalézt v **Tab. 17**), přídavek 1-směrné výztuže zvýší počet možných vztahů na 9 a zřejmě vícesměrná (propojená do mřížky či sítě) výztuž na 27.

Vztahy pro korekci $\eta(z)$ mezi naměřenými a vypočítanými ideálními hodnotami sledovaných vlastností je možno proložit vlastnostmi PUR matic (n v mocninách není pórovitost!), dále platí ve všech prokládajících vztazích (153)-(156) a (180)-(187) uvedených souhrnně v **Tab. 21** dílčí vztah:

$$h(z) = k + l \cdot \ln(z_1), \quad (151)$$

Jen v případě σ_{Fmax} je změna zavedením $S_{1,rel}$:

$$h(\sigma_{Fmax}) = k + l \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{1,Fmax}}{S_{1,rel}}\right), \quad (152)$$

Proložení hodnot $h(z)$ je ukázáno pro všechny sledované vlastnosti na **Obr. 60** (v přílohách). Grafy jsou z důvodu rozsahu práce ukázány jen pro proložení pomocí strukturních parametrů n_p a $1-v_f$. Stejně omezení platí i pro ukázkou proložení mocnin $i(z)$ a $j(z)$ pomocí hodnot sledovaných vlastností přisouzených hypotetickým nepórovitým maticím (tj. ukázáno je jen proložení popsané v symbolech vztahů (153)-(156), viz **Obr. 61** a **Obr. 62** v přílohách).

$$\eta(E) = h(E) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2 \cdot \ln E_1} \cdot (1 - v_{f2})^{p_2} + p_2 \cdot \ln(E_1 \cdot \delta^\pm) \quad (153)$$

$$\eta(\sigma_{Fmax}) = h(\sigma_{Fmax}) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2 \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{1,Fmax}}{S_{1,rel}}\right)} \cdot (1 - v_{f,2})^{p_2} + p_2 \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{1,Fmax} \cdot \delta^\pm}{S_{1,rel}}\right) \quad (154)$$

$$\eta(\varepsilon_{Fmax}) = h(\varepsilon_{Fmax}) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,Fmax}} \cdot (1 - v_{f2})^{p_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,Fmax} \quad (155)$$

$$\eta(A_{Fmax}) = h(A_{Fmax}) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2 \cdot \ln \sigma_{1,Fmax}} \cdot (1 - v_{f2})^{p_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,Fmax} \quad (156)$$

Každý ze vztahů (153)-(156) a (180)-(187) má ještě 1 variantu, kde jsou mocniny $i(z)$ a $j(z)$ proloženy nikoliv hodnotami vlastnosti z , ale hodnotami $h(z)$ pro tu vlastnost, která předtím v závislosti figurovala coby popisující $i(z)$ a $j(z)$. Pozor. V případě výpočtu A_{Fmax} se $\sigma_{1,Fmax}$ v mocninách $i(A_{Fmax})$ ve vztazích (156) a (183) mění na $h(\sigma_{Fmax})$. Tento způsob proložení je ukázán na **Obr. 63** a **Obr. 64** (v přílohách) ale jen pro obdoby vztahů (153)-(156) obsahující v proložení mocnin $h(z)$.

Všechny závislosti obsahují ve svých mocninách dílčí logaritmické závislosti. Bude tedy třeba stejně jako v případě částicových kompozitů zařizovat používanou jednotku a základ logaritmu. Zvolené jednotky pro stejné vlastnosti při prokládání dat týkajících se vyztužených kompozitů odpovídají těm použitým už u částicových kompozitů. Jak se mění vztahy při změně jednotek a základu logaritmů je možné se podívat zpět na **Tab. 16** a vztahy (100)-(103). Při zjednodušení na systém výztuž + pórovitá 1-složková matrice nebo výztuž + nepórovitý částicový kompozit se bude s mocninami ve vztazích (153)-(156) a (180)-(187) pracovat zřejmě obdobně jako je ukázáno v **Tab. 17** (tj. včetně problému součtu mocnin v některých variantách vztahů). Z důvodu nestability závislostí dané malým množstvím dat, je pouze předpokladem, že by se do rovnic (153)-(156) a (180)-(187) daly dosadit naměřené parametry skutečných (pórovitých) matic včetně zohlednění pórovitosti daných matic. Příkladem při zavedení tohoto předpokladu je např. upravený vztah (153) (člen $h(E)$ je rozepsán):

$$\eta(E) = k + l \cdot \ln E_{1n} \cdot \left(\frac{n_{p2}}{1 - n_1} \right)^{m_2 + n_2 \cdot \ln E_{1n}} \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln(E_{1n} \cdot \delta^\pm), \quad (157)$$

Vztah (157) tedy umožňuje podobně jako u plněných kompozitů rozdělit pórovitost v kompozitu na tu, která je vlastní matici a na tu vzniklou přidáním plniva či výztuže. Členy k a l nemají dolní indexy, protože hodnota $h(E)$ by měla vyjadřovat vztah výztuže a pojivé složky matrice (zde PUR) a nebude tedy záviset na přídatku dalších plniv do vyztuženého materiálu. Na tomto místě je třeba zdůraznit, že použití více druhů výztuže se v této práci pomocí vztahů neuvažuje. Případně by bylo možné různé typy výztuží zprůměrovat a tvářit se, že v materiálu je jen 1 typ výztuže. Vztah (157) je možno rozepsat rovnicí popisující hodnoty E_{1n} :

$$E_{1n} = E_1 \cdot (1 - n_1)^{d_1} + e_1 \cdot \ln E_1, \quad (158)$$

což je jen trochu jinak napsaný vztah (128).

Výpočet $\eta(E)$ v případě modulu pružnosti vyztuženého kompozitu, jehož matici tvoří n-složkový částicový pórovitý kompozit, bude mít tuto podobu:

$$\eta(E) = h(E) \cdot n_{p,n}^{m_n} + n_n \cdot \ln E_{n-1} \cdot (1 - v_{f,n})^{o_n} + p_n \cdot \ln(E_{n-1} \cdot \delta^\pm) \quad (159)$$

Při nahrazení E_{1-n} hodnotou $h(E)$ by se rovnice změnila na:

$$\eta(E) = h(E) \cdot n_{p,n}^{m_n} + n_n \cdot \ln h(E) \cdot (1 - v_{f,n})^{o_n} + p_n \cdot \ln(h(E) \cdot \delta^\pm), \quad (160)$$

přičemž se změní hodnoty parametrů m_n , n_n , o_n a p_n , což se dá pro kompozit obsahující pryž frakce S_1 jako plnivo a PET monofily coby výztuž ukázat na **Obr. 61-Obr. 64** (v přílohách) ukazujících právě oba typy proložení mocnin $i(z)$ a $j(z)$.

6 ZÁVĚR

Studovanými materiály v této dizertační práci byly kompozitní materiály složené z pryžové drti, polyuretanových (jedné polyuretan-močovinné a několika kompozitních) matric. Některé připravené vzorky navíc obsahovaly i PET monofily coby výztuž. Jedná se o pórovité materiály a s tím souvisí i sestavený popis vztahu mezi jejich strukturou a mechanickým chováním. Nebylo pro něj možno využít modelů pro popis mechanického chování kompozitních materiálů. Důvodem je pórovitost, se kterou modely nepočítají a změna struktury se složením – nebylo by tedy jednoduché vycházet z idealizované struktury i při změně nebo doplnění modelů. Dalším důvodem byla nepravidelnost struktury připravených materiálů na mikroskopické úrovni daná použitými komponentami. Nicméně, z makroskopického hlediska byly připravené vzorky stejnorodé. To umožnilo popis jejich mechanického chování (vybraných vlastností) pomocí strukturálních parametrů spjatých jen s makroskopickou úrovní – jednalo se o zaplnění a objem meziprostoru mezi částicemi plniva a o objemový zlomek matrice. Tyto parametry vychází ze znalosti pórovitosti vzorků, jež může být sama chápána jako strukturální parametr (v makroskopickém měřítku) či coby součást složení. Pomocí uvedených strukturálních parametrů bylo možno nafitovat data platná pro plněné pórovité systémy. Fitování probíhalo pomocí dosazování mocnin. Následovala snaha přiřadit získaným mocninám nějaký význam vycházející z vlastností či interakce jednotlivých složek. Toto přiřazení se nakonec pro připravené systémy obsahující pryžovou drť podařilo provést. Následně tedy byly připraveny i vyztužené vzorky obsahující kromě výztuže tvořené PET monofily i plnivo (pryž). I tady se podařilo nafitovat data a alespoň náznakem určit význam fitovacích parametrů. Je třeba dodat, že vztahy získané pro plněné a vyztužené systémy lze kombinovat s předpokladem přítomnosti jedné pojivé složky (mohla by být i vícekomponentní, avšak na makroskopické úrovni stejnorodá), nekonečným množstvím druhů plniv a jedním typem výztuže (zde by šlo asi taky různé složení výztuže průměrovat do jedné efektivní). Získaných vztahů pro plněné i vyztužené systémy je vícero. Důvodem je nalezení a využití 3 možností jak fitovat data pro 4 různé vlastnosti. Přičemž všude bylo možno fitovací parametry převést na závislosti. Toto platí pro plněné i vyztužené systémy. Sledované vlastnosti zahrnovaly kromě obligátního modulu pružnosti v tahu ještě napětí na mezi pevnosti v tahu s příslušným prodloužením a měrnou energií potřebnou na vytažení vzorků na mez pevnosti. Toto platí i pro vyztužené materiály. Mez kluzu studována nebyla, protože studované materiály zpravidla nevykazovaly zřetelnou mez kluzu. Studování i jiných vlastností než modulu pružnosti bylo zřejmě umožněno přibližně rovnoměrným rozložením pórovitosti ve vzorcích. Hodnoty těchto tzv. stochastických (náhodných) vlastností se v případě nepórovitých kompozitů jeví jako závislé na defektech (tedy vlastně nahodilostech ve struktuře). Pokud jsou však defekty (pórovitost) součástí složení s alespoň přibližně rovnoměrným rozložením, náhodnost se vytrácí a je možnost tyto vlastnosti popsat. Odtud by se snad nepřímou daly stanovit i hodnoty stochastických vlastností pro nepórovité materiály – samozřejmě v ideální bezdefektní, a tedy vlastně nedosažitelné formě (získané vztahy se hodí i pro nepórovité materiály – alespoň teoreticky).

Navržené vztahy se liší od vztahů v současnosti používaných a představují jiný pohled na věc. S užívanými modely pro částicové nepórovité kompozity v konfliktu nejsou. Oproti modelům zaměřeným na modul pružnosti nepórovitých kompozitů mají (potenciálně) širší využití, co se popisovaných materiálů i vlastností týká. Na druhou stranu u nich chybí základ v nějaké nosné myšlence vycházející ze základních struktur materiálu. Vycházejí

totiž ze strukturálních parametrů popisujících materiály na makroskopické úrovni. Naopak v případě vyztužených vzorků vztahy nekorespondují s používanou podobou směšovacího pravidla pro modul pružnosti, protože podoba tohoto vztahu neumožnila fitování dat. Vztahy pro plněné i vyztužené systémy stojí na popisech fitovacích parametrů, avšak při popisování byly nalezeny i odchylné body. V práci jsou uváděny možné důvody odchylnosti těchto bodů (obecně). Dalším důvodem však může být i nevhodnost navržených vztahů. Také je možné, že navržené vztahy nebudou nabývat fyzikálního významu, avšak mohou mít určitý význam v technické praxi.

Co se týká množství připravených vzorků – nebylo zanedbatelné, avšak je to stále málo pro definitivní platnost a úplnost vztahů. Ve vzorcích byl např. použit převážně jeden druh plniva a pouze jeden typ výtzuže v malých objemových zlomcích. Použití více různých typů plniva (ne nutně naráz v jednom materiálu) např. může vést ke změně popisu parametrů v mocninách a tím vztahy zesložitit nebo jinak změnit. Pro další studium (a tedy kontrolu obecné platnosti) by bylo dobré znát i chování složek tvořících pórovitý systém jako samostatných objemných nepórovitých materiálů. Tedy mít k dispozici i nepórovitou matici a plnivo v jiné formě než jen prášek či drť. To však může být obtížné, protože přirozeně pórovité materiály se jen těžko připravují bez pórovitosti a do těch nepórovitých by se musela pórovitost uměle dodávat. Je otázkou, jestli by šlo rovnoměrně napěňovat přirozeně nepórovitý kompozit v rámci celého dostupného složení.

Pevně doufám, že Vás při čtení neodradila délka práce. Uznávám, že desítky grafů, tabulek a zejména rovnic nejsou zrovna tím, co si člověk představí pod pojmy „čtivé“ nebo „jednoduché“. Nicméně složitost a šíře problematiky, a také snaha vše dobře a do podrobností popsat si vyžádaly složitou práci.

Snad Vás práce i tak zaujala.

7 SEZNAM LITERATURY

1. **WIRPSZA Z.** *POLYURETHANES Chemistry, Technology and Applications.* Chichester : Ellis Horwood Limited, 1993. 0-13-683186-9.
2. **OERTEL G., et al.** *Polyurethane Handbook.* Munich : Hanser Publishers, 1993. 1-56990-157-0.
3. **J.A., BRYDSON.** *PLASTICS MATERIALS.* Oxford : Butterworth-Heinemann, 1999. 0 7506 4132 0.
4. **WYPYCH G.** *HANDBOOK of Plasticizers.* Toronto : ChemTec Publishing, 2004. 1-895198-29-1.
5. **M., SZYCHER.** *Szycher's Handbook of Polyurethanes.* místo neznámé : CRC Press, 2013. 13: 978-1-4398-6313-8.
6. **KYLMÄ J., SEPPÄLÄ J.** Ternary-Phase Poly(ester-urethane)/Elastomer/Filler Composites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2001, Sv. 79, 8.
7. **TAN J.H., et al.** Novel blends of acrylonitrile butadiene rubber and polyurethane-silica hybrid networks. *EXPRESS POLYMER LETTERS.* 2012, Sv. 6, 7.
8. **BRENO N.M., VÂNYA M.D.P.** Thermal and Morphological Study of Polyurethanes Based on Eucalyptus Tar Pitch and Castor Oil. *Journal of Applied Polymer Science.* 2004, Sv. 92.
9. **ZHANG C., FENG S.** Effect of glycols on the properties of polyester polyols and of room-temperature-curable casting polyurethanes. *POLYMER INTERNATIONAL.* 2004, Sv. 53, 12.
10. **JIANG H., et al.** Preparation and properties of polyurethane/montmorillonite nanocomposites cured under room temperature. *POLYMER COMPOSITES.* 2006, Sv. 27, 5.
11. **MUSSATTI E., et al.** Evaluation of the Properties of Iron Oxide-Filled Castor Oil Polyurethane. *Materials Research.* 2012, Sv. 16, 1.
12. **MONTESANO L.** ROOM TEMPERATURE-CURING POLYURETHANE CASTING COMPOUNDS. *INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT.* 1964, Sv. 3, 2.
13. **SONG Y.** Effect of isocyanates on the crystallinity and thermal stability of polyurethanes. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE.* 1996, Sv. 62, 5.
14. **KARGER-KOCSIS J., MESZAROS L., BARANY T.** Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.* 2013, Sv. 48, 1.
15. **KLIMÁNEK J., SÁHOVÁ V.** *Technologie pro 1. a 2. ročník oboru gumař - plastikář.* Praha : SNTL, 1983.
16. **CHOUDHURY N.R., De P.P., DUTTA N.K.** *Thermal Analysis of Rubbers and Rubbery Material.* Shawbury : iSmithers, 2010. 978-1-84735-104-2.
17. **G., WYPYCH.** *Handbook of Fillers.* Toronto : ChemTec Publishing, 2000. 1-895198-19-4.
18. **DANCH A., et al.** Structural Relaxation and Morphology of Rubber-Urethane Composites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2004, Sv. 94, 3.
19. **SULKOWSKI, W.W., et al.** Thermogravimetric Study of Rubber Waste-Polyurethane Composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2004, Sv. 78, 3.

20. **KARGER-KOCSIS J., FELHÖS D., XU D.** Mechanical and tribological properties of rubber blends composed of HNBR and in situ produced polyurethane. *Wear*. 2010, Sv. 268, 3-4.
21. **SULKOWSKI W.W., et al.** Properties of rubber granulate-polyurethane composites obtained from waste material. *World Journal of Engineering*. 2008, Sv. 5, 4.
22. **DANCH A., et al.** DMTA Study of the Urethane Network in Rubber Waste-Urethane Composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005, Sv. 79.
23. **Sulkowski W.W., et al.** Thermogravimetric Analysis of Composites Obtained from Polyurethane and Rubber Waste. *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS*. 2012, Sv. 556, SI.
24. **CORRÊA A.R.A., et al.** The effects of fillers on polyurethane resin-based electrical insulators. *Materials Research*. 2003-6, Sv. 6, 2.
25. **SERGEEVA E.A., et al.** Structure of castable polyurethanes filled with aluminum oxide. *RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY*. 2006, Sv. 79, 7.
26. **DING J.J., YE L.** Structure and Property of Polyurethane/SiO₂ Composite Elastomer Prepared via In Situ Polymerization. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. 2013, Sv. 127, 4.
27. **SHAHZAMANI M., et al.** Effects of BaSO₄, CaCO₃, kaolin and quartz fillers on mechanical, chemical and morphological properties of cast polyurethane. *PLASTICS RUBBER AND COMPOSITES*. 2012, Sv. 41, 6.
28. **NUNES R.C.R., FONSECA J.L.C., PEREIRA M.R.** Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer. *POLYMER TESTING*. 2000, Sv. 19, 1.
29. **ZHANG X., et al.** Mechanochemical Devulcanization of Ground Tire Rubber and Its Application in Acoustic Absorbent Polyurethane Foamed Composites. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. 2012, Sv. 127, 5.
30. **Li H., et al.** Preparation of Thermoplastic Polyurethane Composites Based on Reclaimed Polyurethane Foam and Ground Fluoroelastomer: Effect of Pretreatment of Fluoroelastomer through Solid-State Mechanochemical Milling. *PROGRESS IN RUBBER PLASTICS AND RECYCLING TECHNOLOGY*. 2012, Sv. 28, 2.
31. **ZHANG X., LU C., LIANG M.** Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *JOURNAL OF POLYMER RESEARCH*. 2009, Sv. 16, 4.
32. **CZUPRYŃSKI B., PACIOREK-SADOWSKA J., LISZKOWSKA J.** Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified with the Selected Fillers. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE*. 2010, Sv. 115, 4.
33. **al., THIRUMAL M. et.** Mechanical, morphological and thermal properties of rigid polyurethane foam: Effect of the fillers. *CELLULAR POLYMERS*. 2007, Sv. 26, 4.
34. **M., DULIKOVÁ.** PROBLEMATIKA RECYKLACE PET LAHVÍ: SOUCASNÝ STAV A PERSPEKTIVY (bakalářská práce). Brno : VUT v Brně, 2011.
35. **OCHI T., OKUBO S., FUKUI K.** Development of recycled PET fiber and its application as concrete-reinforcing fiber. *CEMENT & CONCRETE COMPOSITES*. 2007, Sv. 29, 6.
36. **RANDALL D., et al.** *The polyurethanes book, 3rd printing*. Everberg (Belgium) : Huntsman International LLC, 2002. 0 470 85041 8.

37. **BOWER D.K. et al.** *COMPOSITE PAVEMENT STRUCTURES*. WO2011084807 mezinárodní, 07 14, 2011. chemie.
38. **POTTER G.D., SHIMIZU F.** *ROAD SURFACING COMPOSITION AND PROCESS*. WO9525076 mezinárodní, 21. 09 1995. chemie.
39. **HICKS, S. et al.** *METHOD OF PRODUCING A COMPOSITE MATERIAL USING A MIXING SYSTEM*. US2012189389 USA, 26. 07 2012. chemie, stavebnictví.
40. **BOWER D.K., et al.** *COMPOSITE MATERIALS COMPRISING AGGREGATE AND AN ELASTOMERIC COMPOSITION*. CA2785008 Kanada, 14. 07 2011. chemie.
41. **HUGHES A.H., PENNINGTON S.** *Bonding of rubber particles*. EP1400561 Evropa, 24. 03 2004. chemie.
42. *SILANE-TERMINATED POLYURETHANE AND RUBBER COMPOSITE MATERIALS*. WO2014031568 mezinárodní, 27. 02 2014. chemie.
43. **BAATZ, G.** *FORMULATION AND METHOD FOR PRODUCING RUBBER VEHICULAR IMPACT BARRIERS*. CA2179145 Kanada, 15. 12 1997. chemie, stavebnictví.
44. **CIALONE A.M., WAZNYS P., GRUBB M.** *Thermoset composite made from engineered recycled rubber powder*. WO2011153399 mezinárodní, 8. 12 2011. Chemie.
45. *Regutec*. [Online] Regutec s.r.o., 2013. [Citace: 19. 03 2014.] www.regutec.cz.
46. *Pragoelast*. [Online] Pragoelast a.s. [Citace: 19. 03 2014.] www.pragoelast.cz.
47. *BRENS, rychlost s tichostí*. [Online] Prokop Rail a.s., 13. 01 2014. [Citace: 19. 03 2014.] www.brens.cz.
48. *MONTSTAV CZ, s.r.o.* [Online] MONTSTAV CZ, s.r.o., c2008. [Citace: 20. 03 2014.] www.montstav.cz.
49. *LEAR Tradiční český výrobce lepidel a stavební chemie*. [Online] LEAR, a.s., c2010. [Citace: 13. 11 2012.] www.lear.cz.
50. **CHOREN J.A., HEINRICH S.M., SILVER-THORN M.B.** Young's modulus and volume porosity relationships for additive manufacturing applications. *JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE*. 2013, Sv. 48.
51. *The Influence of Porosity on the Elasticity and Strength of Alumina and Zirconia Ceramics*. **SAVCHENKO, N. a et al.** Tomsk : AMER INST PHYSICS, 2014. 978-0-7354-1260-6.
52. *Brittle Porous Material Mesovolume Structure Models and Simulations of their Mechanical Properties*. **SMOLIN I.Y., EREMIN M.O., MAKAROV P.V., EVTUSHENKO E.P., KULKOV S.N., BUYAKOVA S.P.** TOMSK : AIP Conf. Proc., 2014.
53. **WERNER, J., ANEZIRIS, CH. G. a ACHAFÖNER, S.** Influence of porosity on Young's modulus of carbon-bonded alumina from room temperature up to 1450 °C. *Ceramics International*. 2014, Sv. 40, 9.
54. **KOVÁČIK, J.** Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials. *Journal of materials science letters*. 1999, Sv. 18, 13.
55. —. Correlation between shear modulus and porosity in porous materials. *Journal of materials science letters*. 2001, Sv. 20, 21.
56. **RUBSTEIN, A. P. a et al.** Porous material based on spongy titanium granules: Structure, mechanical properties, and osseointegration. *Materials Science and Engineering C*. 2014, Sv. 35.

57. **GIBSON, L. J. a ASHBY, M. F.** STRUCTURE AND MECHANICS OF THE IRIS LEAF. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE*. 1988, Sv. 23, 9.
58. **NIELSEN, L. F.** ELASTICITY AND DAMPING OF POROUS MATERIALS AND IMPREGNATED MATERIALS. *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY*. 1984, Sv. 67, 2.
59. **KRISHNA, B. V., BOSE, S. a BANDYOPADHYAY, A.** Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants. *ACTA BIOMATERIALIA*. 2007, Sv. 3, 6.
60. **ZHANG, L. a et al.** Porosity dependence of elastic modulus of porous Cr₃C₂ ceramics. *Ceramics International*. 2014, Sv. 40, 1.
61. **KARTHIKEYAN S., BALASUBRAMANIAN, V. a RAJENDRAN, R.** Developing empirical relationships to estimate porosity and Young's modulus of plasma sprayed YSZ coatings. *Applied Surface Science*. 2014, Sv. 296.
62. **FAN, X. a et al.** Part II: Fracture strength and elastic modulus as a function of porosity for hydroxyapatite and other brittle materials. *Journal of the mechanical behavior of biomedical material*. 2012, Sv. 8.
63. **PALCHIK, V.** Influence of porosity and elastic modulus on uniaxial compressive strength in soft brittle porous sandstones. *Rocks mechanics and rock engineering*. 1999, Sv. 32, 4.
64. **SAPOZHNIKOV, S. B., KUDRYAVTSEV, O. A. a DOLGANINA, N. Y.** Experimental and numerical estimation of strength and fragmentation of different porosity alumina ceramics. *MATERIALS & DESIGN*. 2015, Sv. 88.
65. **BUYAKOVA, S. P. a et al.** Mechanical Instability of a Porous Material. *Technical Physics Letters*. 2001, Sv. 27, 12.
66. **SONNENSCHN, M. F.** Porosity-Dependent Young's Modulus of Membranes from Polyetherether Ketone. *Journal of Polymer Science part B-Polymer Physics*. 2003, Sv. 41, 11.
67. **HONG-LIANG, D., CHAO, M. a YAN-NI, R.** Anisotropy of the elastic modulus for hybrid composites reinforced by short fibers and particles with respect to material porosity. *Journal of applied polymer science*. 2016, Sv. 133, 31.
68. **CONSOLI, N. C. a et al.** Porosity-Cement Ratio Controlling Strength of Artificially Cemented Clays. *Journal of materials in civil engineering*. 2011, Sv. 23, 8.
69. **WU, Z., SUN, L. C. a WANG, J.** Synthesis and characterization of porous Y₂SiO₅ with low linear shrinkage, high porosity and high strength. *Ceramics International*. 2016, Sv. 42, 13.
70. **LIAN, C., ZHUGE, Y. a BEECHAM, S.** The relationship between porosity and strength for porous concrete. *Construction and building materials*. 2011, Sv. 25, 11.
71. **CHEN, X., WU, S. a ZHOU, J.** Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials*. 2013, Sv. 40.
72. *Likvidace pneumatik, recyklace pneumatik, gumový granulát SBR-RPG Recycling, s.r.o.* [Online] RPG Recycling, s.r.o., 2012. [Citace: 18. 09 2012.] www.rpgrecycling.cz.
73. *pkchemie.* [Online] Lenka Vrbová, 2017. [Citace: 14. 02 2017.] www.kovyachemie.cz.
74. **J., WASSERBAUER.** Vidět znamená vědět - elektronová mikroskopie. *Chempoint - Vědci pro průmysl a praxi.* [Online] Fakulta chemická, VUT v Brně, 2014. [Citace: 19. 03 2014.] <http://www.chempoint.cz/videt-znamenava-vedet>.

75. **BÁLKOVÁ R.** Konfokální laserová rasovací mikroskopie (CLSM). *Chempoint - Vědci pro průmysl a praxi*. [Online] Fakulta chemická, VUT v Brně, c2012. [Citace: 10. 12 2012.] www.chempoint.cz/konfokalni-laserova-rastrovaci-mikroskopie-clsm.

76. **BÁLKOVÁ, R.** Diferenční kompenzační kalorimetrie. *Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy*. Brno : autor neznámý, 2010.

77. ANALYTICAL METHOD NCO CONTENT DETERMINATION. *Chemtura*. [Online] [Citace: 15. 02 2017.] <http://adiprene.com/AdipreneLibrary/NCO%20Determination.pdf>.

78. **SCHÄTZ M., VONDRÁČEK P.** *Zkoušení polymerů*. Praha : VŠCHT, 1988.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

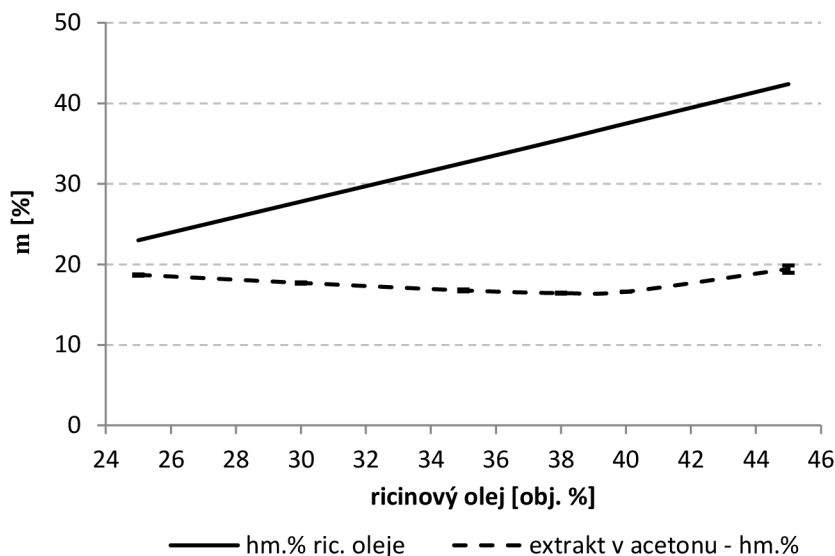
- δ^{\pm} - polarita pojivé složky matrice vyjádřená poměrem skupin OH/NCO před vytvrzením
- ε – prodloužení, deformace
- $\varepsilon_{1,Fmax}, \varepsilon_{2,Fmax}, \varepsilon_{3,Fmax} \dots \varepsilon_{n-1,Fmax}, \varepsilon_{n,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
- $\varepsilon_{1n,Fmax}, \varepsilon_{2n,Fmax}, \varepsilon_{3n,Fmax} \dots \varepsilon_{n-1,n,Fmax}, \varepsilon_{nn,Fmax}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
- ε_{Fmax} – prodloužení na mezi pevnosti v tahu
- $\varepsilon_{c,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu kompozitu
- $\varepsilon_{m,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu matrice
- η – adheze vláken k matrici ve vláknovém kompozitu (jen pro modul pružnosti)
- $\eta(A_{Fmax})$ – korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou měrné energie potřebné na vytažení materiálu do meze pevnosti v tahu pro vyztužený kompozit
- $\eta(E)$ – korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou modulu pružnosti v tahu pro vyztužený kompozit
- $\eta(\varepsilon_{Fmax})$ – korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou prodloužení na mezi pevnosti v tahu pro vyztužený kompozit
- $\eta(\sigma_{Fmax})$ – korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou napětí na mezi pevnosti v tahu pro vyztužený kompozit
- $\eta(z)$ – korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou sledované vlastnosti (obecně) pro vyztužený kompozit
- ρ - hustota
- ρ_t – teoretická hustota (hustota nepórovitého materiálu)
- ρ'_{sk} - skutečná hustota (hustota pórovitého materiálu s uzavřenou pórovitostí)
- ρ_{sk} - skutečná hustota (hustota pórovitého materiálu se zahrnutím celkové pórovitosti)
- ρ_{PUR} – hustota polyuretanu
- ρ_f – hustota plniva
- ρ_i – hustota i-té složky v kompozitním materiálu
- σ – tečné napětí, napětí, pevnost
- σ^* - vrubové napětí
- σ_0 –pevnost nepórovitého materiálu (tam, kde je převzato z literatury)
- σ_{Fmax} – napětí na mezi pevnosti v tahu
- $\sigma_{1,Fmax}, \sigma_{2,Fmax}, \sigma_{3,Fmax} \dots \sigma_{n-1,Fmax}, \sigma_{n,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
- $\sigma_{1n,Fmax}, \sigma_{2n,Fmax}, \sigma_{3n,Fmax} \dots \sigma_{n-1,n,Fmax}, \sigma_{nn,Fmax}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
- $\sigma_{c,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu kompozitu
- $\sigma_{m,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu matrice
- γ – povrchová energie trhliny
- γ_0 – povrchová energie trhliny pro nepórovitý materiál
- $I-v_f$ – objemový zlomek meziprostoru
- 2D – dvourozměrný
- 3D – trojrozměrný
- $A_{1,Fmax}, A_{2,Fmax}, A_{3,Fmax} \dots A_{n-1,Fmax}, A_{n,Fmax}$ – A_{Fmax} (o 2 řádky níže) pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)

$A_{1n,Fmax}$, $A_{2n,Fmax}$, $A_{3n,Fmax}$... $A_{n-1,n,Fmax}$, $A_{nn,Fmax}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
 A_{Fmax} – měrná energie potřebná na vytažení vzorku o jednotkovém objemu do meze pevnosti
 $A_{c,Fmax}$ – A_{Fmax} pro kompozitní materiál
 $A_{m,Fmax}$ – A_{Fmax} pro matici
BR – butadienový kaučuk
 c – molární koncentrace v mol · dm⁻³
DABCO – 1,4-diazabicyclo[2.2.2]oktan
DBTDL – dibutylcín dilaurát
DMA – dynamicko-mechanická analýza
DMTA – dynamicko-mechanická termální analýza
DSC – diferenční kompenzační kalorimetrie
 E – modul pružnosti v tahu
 E_0 – modul pružnosti v tahu nepórovitého materiálu (tam, kde je převzato z literatury)
 E_1 , E_2 , E_3 ... E_{n-1} , E_n – modul pružnosti v tahu pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevztyžený)
 E_{1n} , E_{2n} , E_{3n} ... $E_{n-1,n}$, E_{nn} – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
 E_{2nr} – modul pružnosti v tahu pro pórovitý kompozit obsahující plnivo a výztuž
 E_c – modul pružnosti v tahu kompozitu
 E_m – modul pružnosti v tahu matrice
 E_{mn} – modul pružnosti v tahu pórovité matrice
 E_r – modul pružnosti v tahu výztuže
 F – síla
FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
hm. % - hmotnostní procenta
 $h(A_{Fmax})$ – směrnice při výpočtu korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou měrné energie potřebné na vytažení materiálu do meze pevnosti v tahu pro vztyžený kompozit
 $h(E)$ – směrnice při výpočtu korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou modulu pružnosti v tahu pro vztyžený kompozit
 $h(\varepsilon_{Fmax})$ – směrnice při výpočtu korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou prodloužení na mezi pevnosti v tahu pro vztyžený kompozit
 $h(\sigma_{Fmax})$ – směrnice při výpočtu korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou napětí na mezi pevnosti v tahu pro vztyžený kompozit
 $h(z)$ – směrnice při výpočtu korekce mezi skutečnou a vypočítanou hodnotou sledované vlastnosti (obecně) pro vztyžený kompozit
HNBR – hydrogenovaný nitrilový kaučuk
 K_{Ic} – rázová houževnatost
 K_{Ic0} – rázová houževnatost pro materiál bez pórovitosti
 l – délka
 m – hmotnost
M – molekulová hmotnost
 M_c – molekulová hmotnost mezi uzly sítě
MDI (methylendifenyl-diisokyanát)
 M_n – číselně střední molekulová hmotnost
 M_w – hmotnostně střední molekulová hmotnost
 n – celková pórovitost

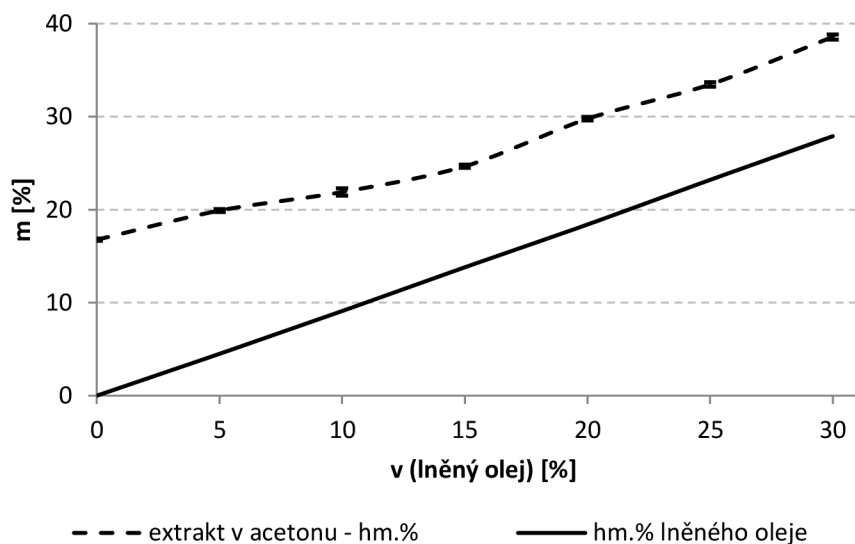
$n_1, n_2, n_3 \dots n_{n-1} n_n$ – celková pórovitost 1, 2, 3 až n-složkového materiálu
 n' – uzavřená pórovitost
 n_m – pórovitost matrice
 n_p – zaplnění meziprostoru
 $n_{p1}, n_{p2}, n_{p3} \dots n_{p,n-1} n_{pn}$ – zaplnění meziprostoru v 1, 2, 3 až n-složkovém materiálu
 NBR – nitrilový kaučuk
 NR – přírodní kaučuk
 obj. % – objemová procenta
 p.a. – čistota chemikálií „pro analýzu“
 PET – poly(ethyltereftalát)
 PUR – polyuretan
 r – poloměr
 R^2 – koeficient determinace
 Re – modul statické resilience
 S – plocha
 SBR – styren-butadienový kaučuk
 SEM – skenovací elektronová mikroskopie
 $S_{1,rel}, S_{2,rel}, S_{3,rel} \dots S_{n-1,rel}, S_{n,rel}$ – relativní plocha pod tahovou křivkou do meze pevnosti pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevztužený)
 $S_{1n,rel}, S_{2n,rel}, S_{3n,rel} \dots S_{n-1,n,rel}, S_{nn,rel}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
 $S_{m,rel}$ – relativní plocha pod tahovou křivkou při tahu matrice do meze pevnosti
 TEM – transmisní elektronová mikroskopie
 TDI – toluendiisokyanát
 T_g – teplota skelného přechodu
 TGA – termogravimetrie
 V – objem
 v – objemový zlomek
 v_f – objemový zlomek plniva
 $v_{f1}, v_{f2}, v_{f3} \dots v_{f,n-1} v_{fn}$ – objemový zlomek plniva v 1, 2, 3 až n-složkovém materiálu
 $v_{f(nep)}$ – objemový zlomek plniva při zanedbání pórovitosti materiálu
 v_i – objemový zlomek i-té složky v kompozitním materiálu
 v_m – objemový zlomek matrice
 v_{m2} – objemový zlomek matrice v 2-složkovém materiálu
 $v_{m(nep)}$ – objemový zlomek matrice při zanedbání pórovitosti materiálu
 $v_{PUR(nep)}$ – objemový zlomek polyuretanu při zanedbání pórovitosti materiálu
 v_r – objemový zlomek výztuže
 $v_{r(nep)}$ – objemový zlomek výztuže při zanedbání pórovitosti materiálu
 z – sledovaná vlastnost (obecně)
 $z_1, z_2, z_3 \dots z_{n-1}, z_n$ – sledovaná vlastnost (obecně) pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevztužený)
 $z_{1n}, z_{2n}, z_{3n} \dots z_{n-1,n} z_{nn}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
 z_{2nr} – sledovaná vlastnost (obecně) pro pórovitý kompozit obsahující plnivo a výztuž
 z_c – hodnota sledované vlastnosti pro kompozitní materiál
 z_m – hodnota sledované vlastnosti pro matrici
 z_{mm} – hodnota sledované vlastnosti pro pórovitou matrici
 z_r – hodnota sledované vlastnosti pro výztuž

9 PŘÍLOHY

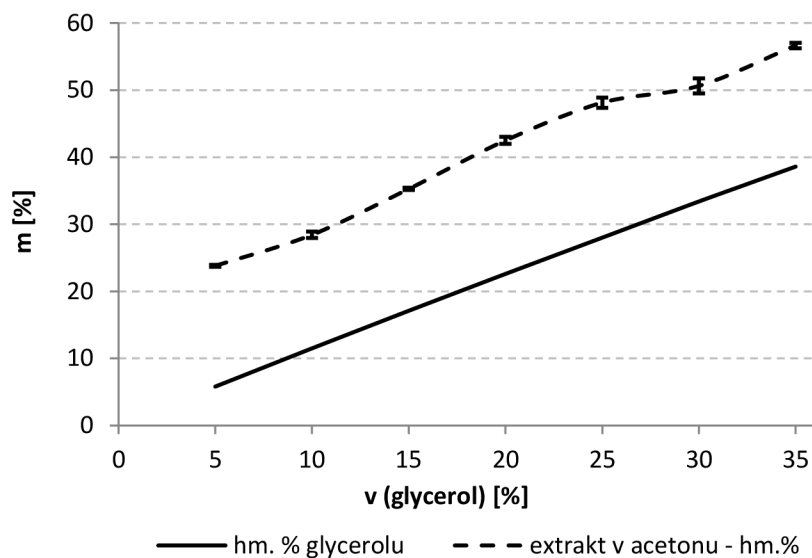
9.1 Doplněk kapitoly 5.1



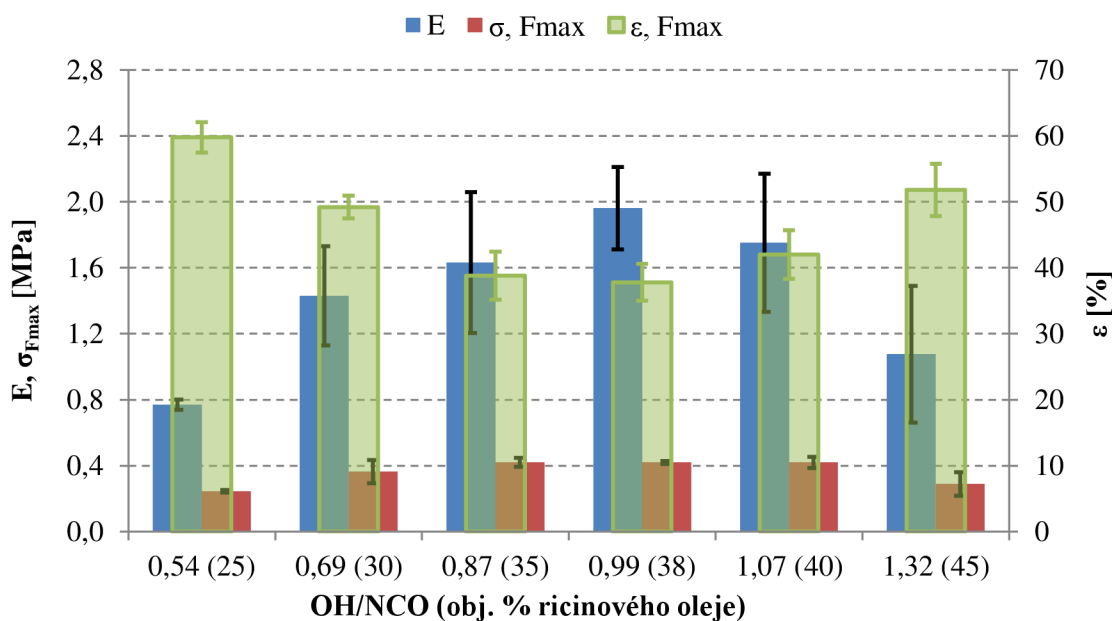
Obr. 31: Porovnání hm. % ricinového oleje a nízkomolekulárního podílu extrahovatelného acetonem v PUR v závislosti na obj. % ricinového oleje v PUR (obj. % jsou platná pro stav před smícháním jednotlivých složek PUR). Odpovídající molární podíly OH/NCO se pohybují od 0,54 do 1,32, ekvivalence funkčních nastává při přibližně 38 obj. % ricinového oleje v PUR.



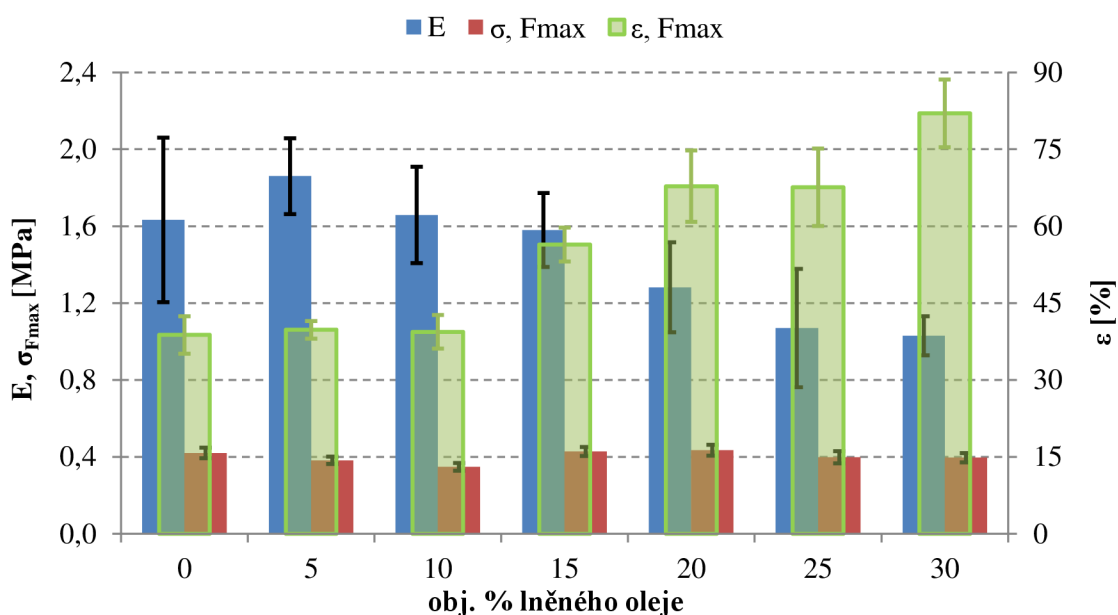
Obr. 32: Porovnání hm. % lněného oleje a nízkomolekulárního podílu extrahovatelného acetonem v PUR obsahujícím 35 obj.% ricinového oleje (0,87 OH/NCO) v závislosti na obj. % lněného oleje v daném PUR (obj. % jsou platná pro stav před smícháním jednotlivých složek PUR).



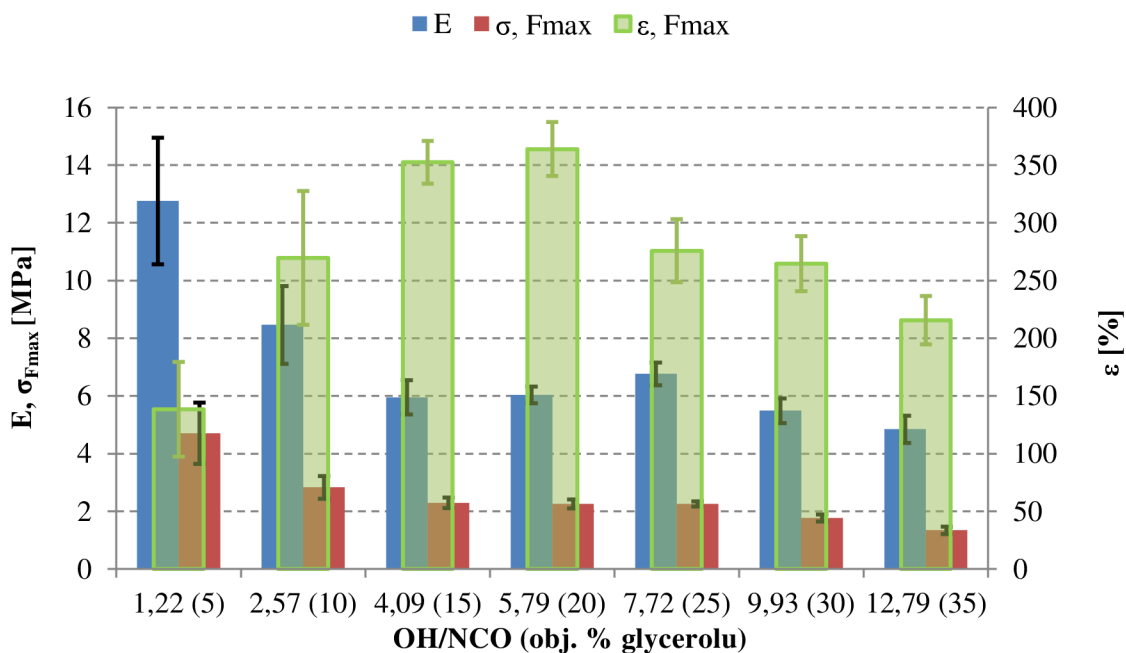
Obr. 33: Porovnání hm. % glycerolu a nízkomolekulárního podílu extrahovatelného acetonem v PUR v závislosti na obj. % glycerolu v PUR (obj. % jsou platná pro stav před smícháním jednotlivých složek PUR). Odpovídající molární podíly OH/NCO se pohybují od 1,22 do 12,79, ekvivalence funkčních skupin je mimo data zobrazená v grafu.



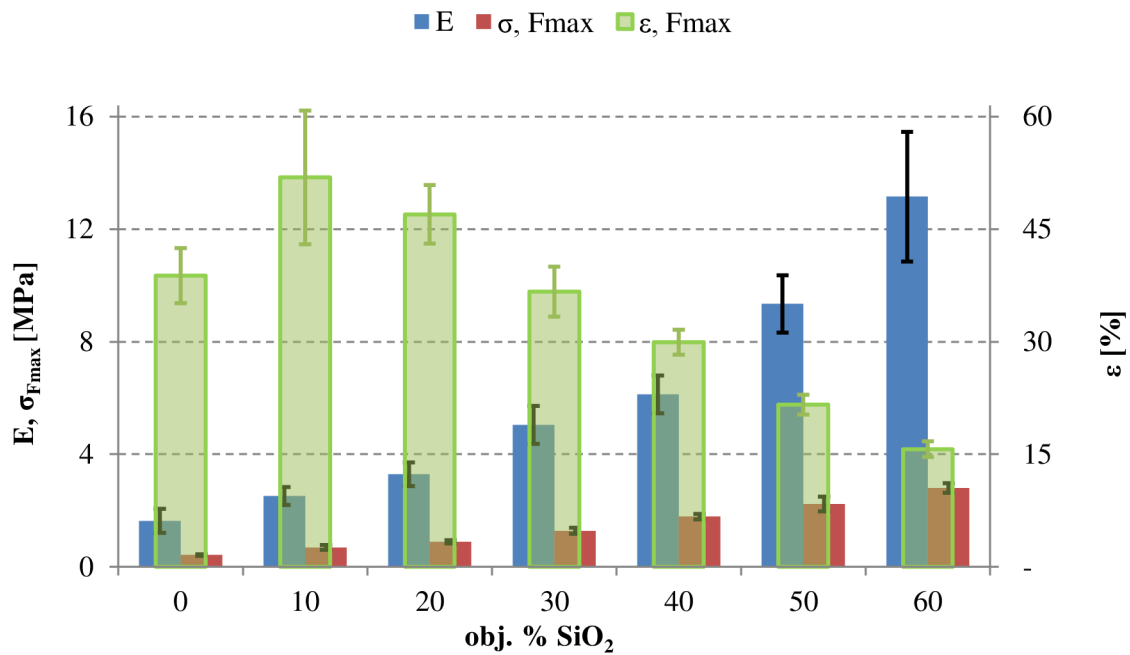
Obr. 34: Hodnoty modulu pružnosti v tahu, napětí a protažení na mezi pevnosti v tahu pro různé molární poměry OH/NCO resp. obj. % ricinového oleje v PUR. Obj. % odpovídají stavu před smícháním složek PUR.



Obr. 35: Hodnoty modulu pružnosti v tahu, napětí a protažení na mezi pevnosti v tahu – efekt přidavku lněného oleje do PUR obsahujícího 35 obj. % ricinového oleje. Obj. % odpovídají stavu před smícháním složek PUR.

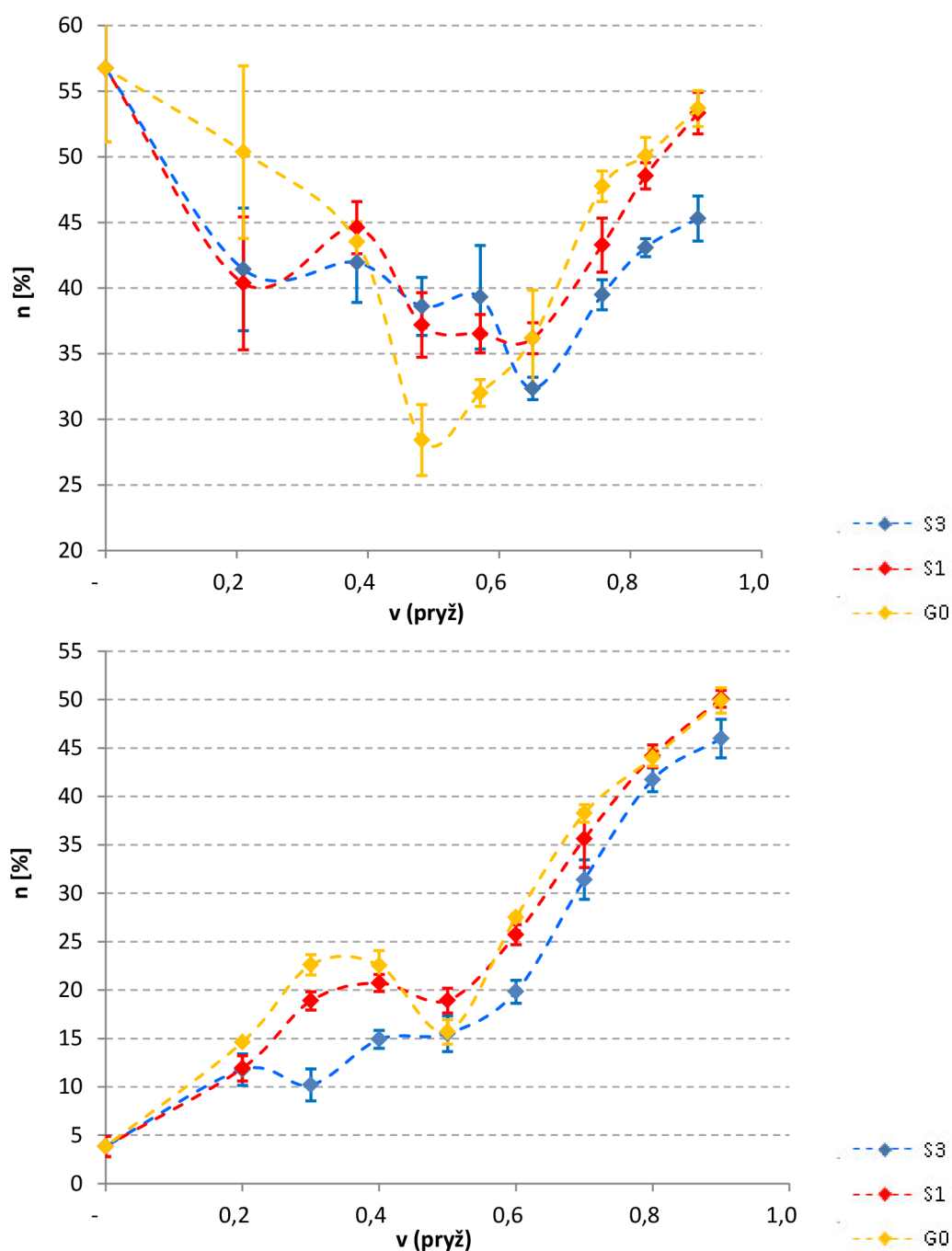


Obr. 36: Hodnoty modulu pružnosti v tahu, napětí a protažení na mezi pevnosti v tahu pro různé molární poměry OH/NCO resp. obj. % glycerolu v PUR. Obj. % odpovídají stavu před smícháním složek PUR.

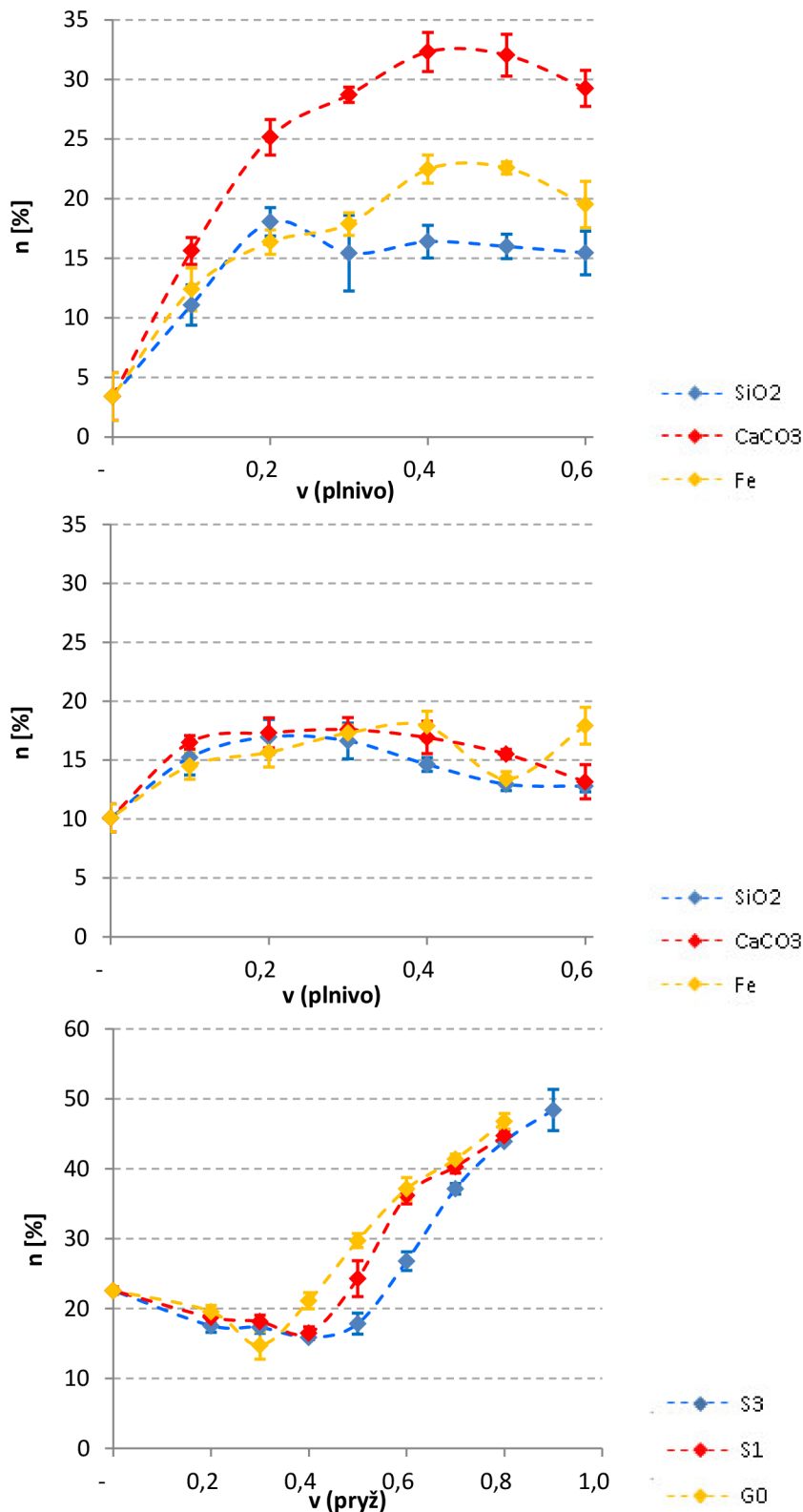


Obr. 37: Hodnoty modulu pružnosti v tahu, napětí a protažení na mezi pevnosti v tahu – efekt přidavku mikromleté křemenné moučky Millisil W12 do PUR obsahujícího 35 obj. % ricinového oleje. Obj. % ricinového oleje odpovídají stavu před smícháním složek PUR. Obj. % SiO₂ odpovídají stavu po vytvrzení.

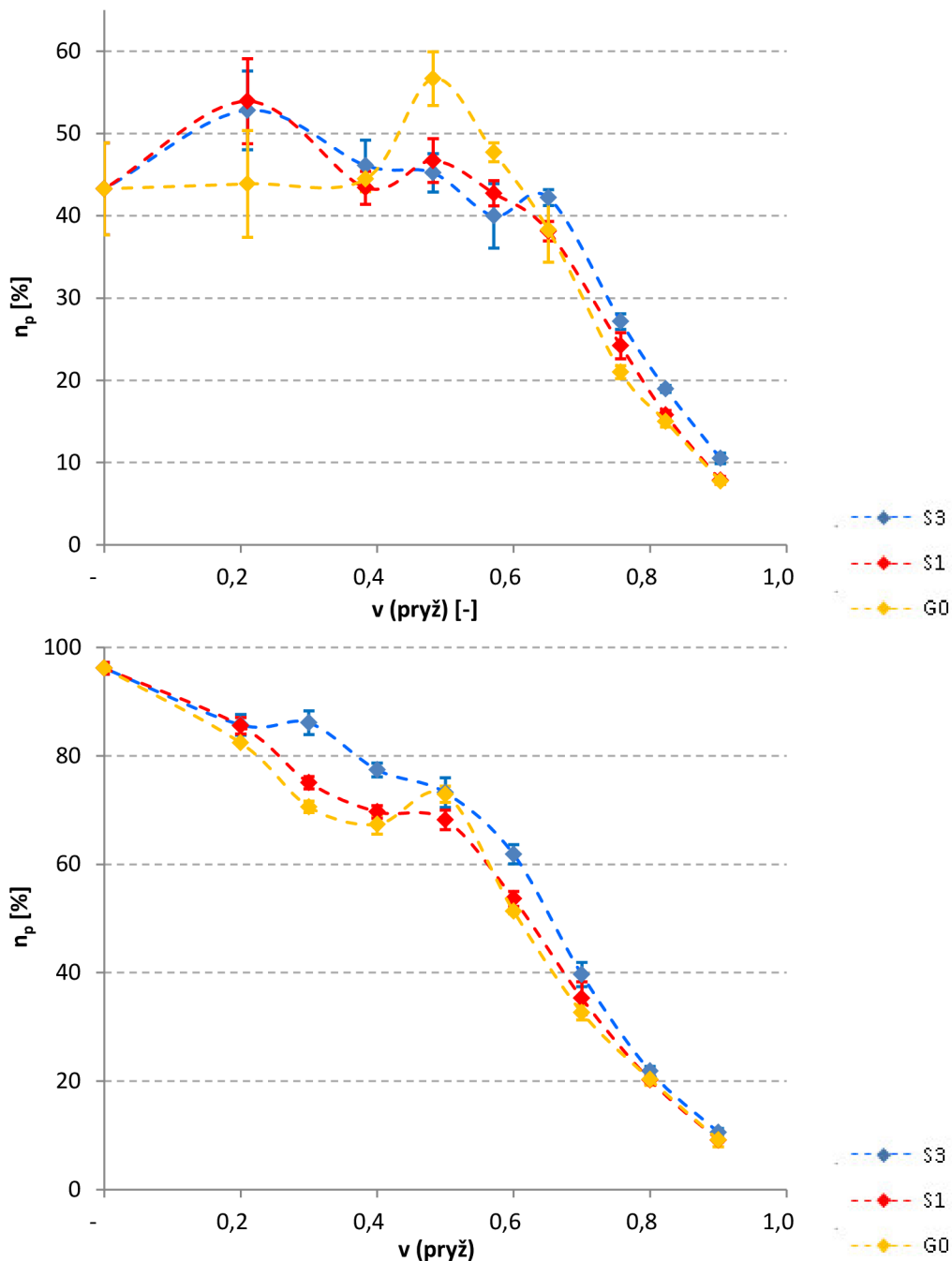
9.2 Doplněk kapitoly 5.2



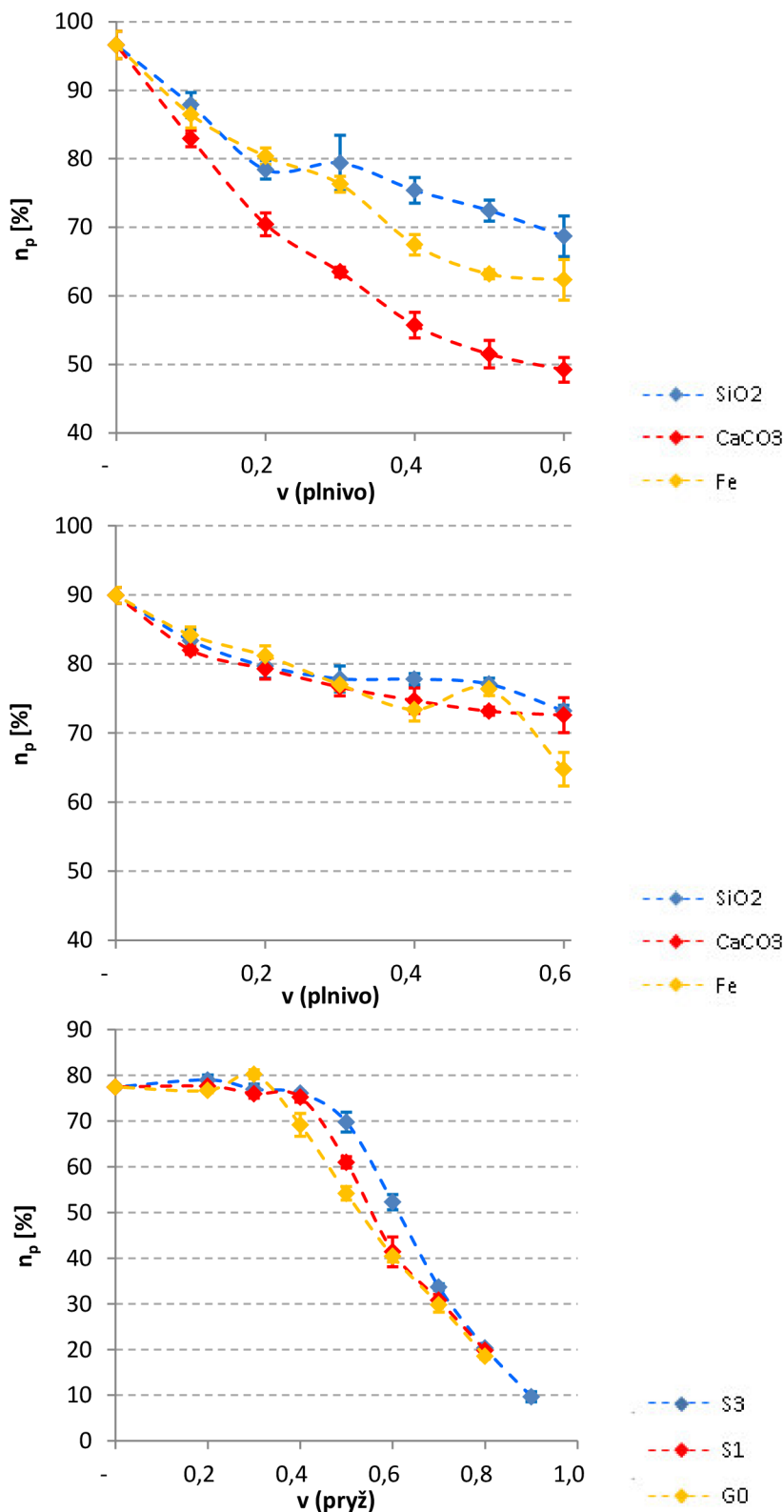
Obr. 38: Hodnoty pórovitosti pro kompozity obsahující matrici č. 1 (tvrzené vodou, nahoře) a č. 5 (tvrzené ricinovým olejem, dole) a plniva dle legendy vpravo. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čárami, nejsou proložena funkcemi.



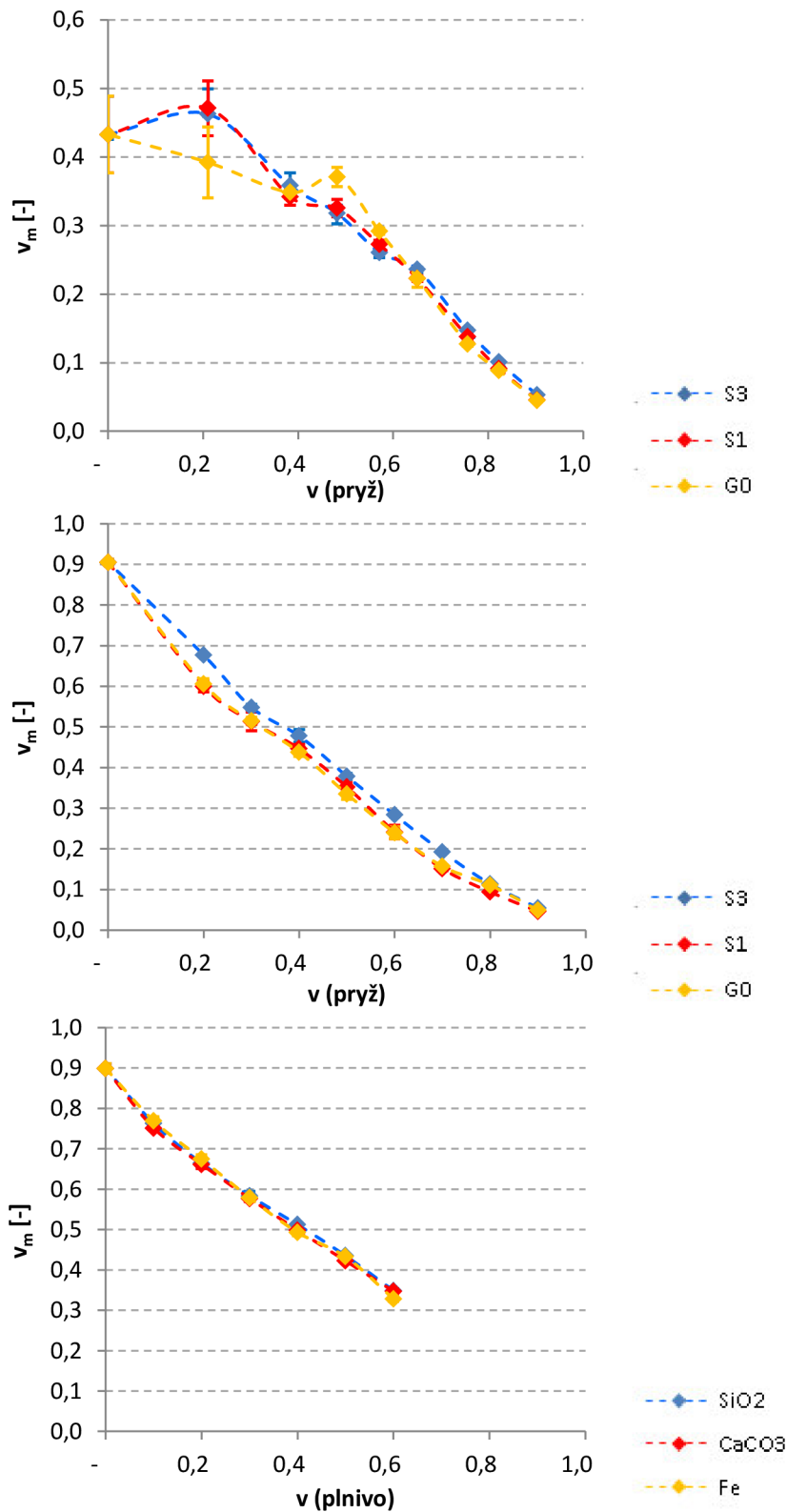
Obr. 39: Hodnoty pórovitosti pro kompozity obsahující matrici č. 5 (tvrzenou ricinovým olejem, nahoře), č. 3 (s nadbytkem glycerolu) a č. 9 (kompozitní tvrzenou ricinovým olejem a obsahující 50 obj. % Fe, dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.



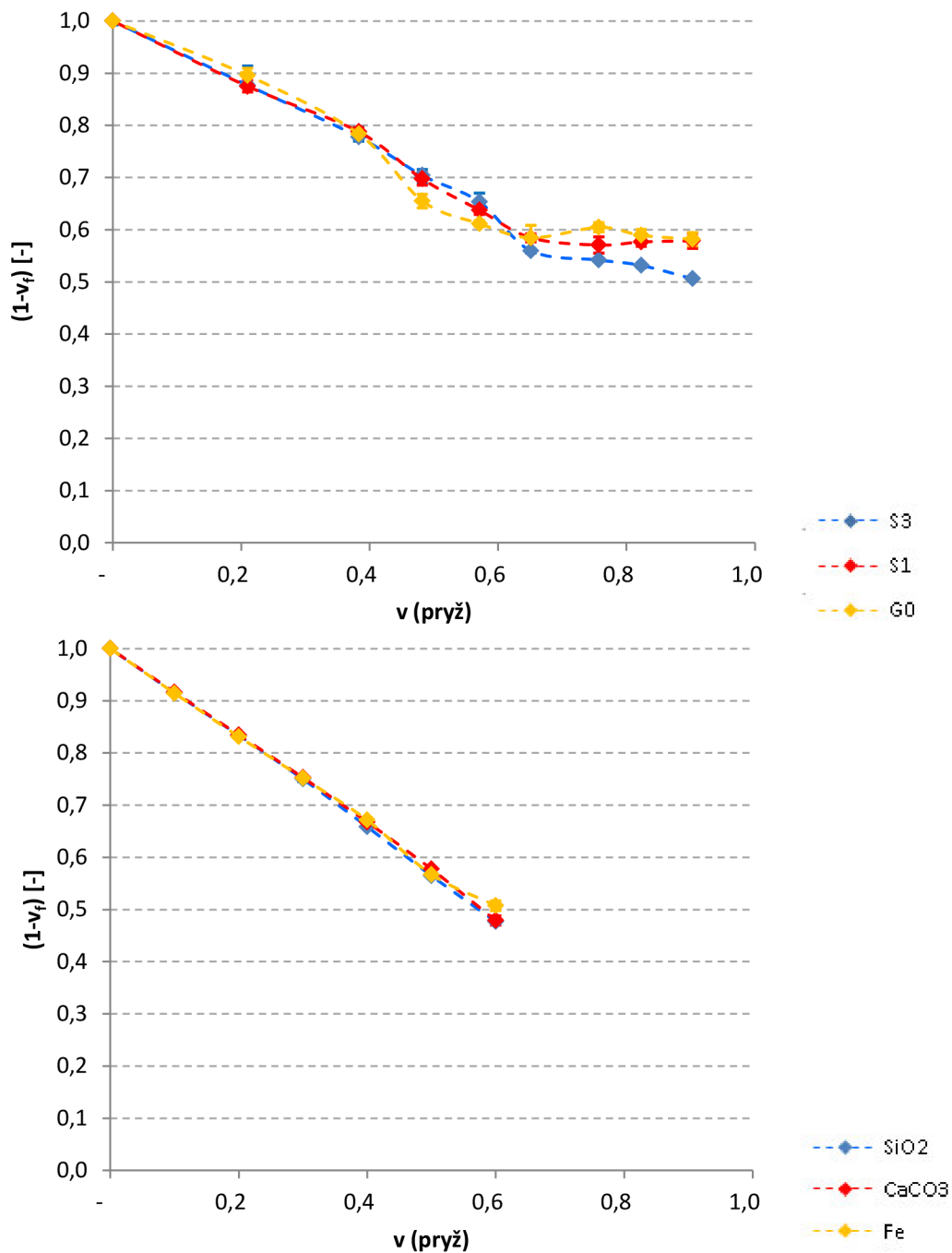
Obr. 40: Hodnoty zaplnění meziprostoru pro kompozity obsahující matrici č. 1 (tvrzené vodou, nahoře) a č. 5 (tvrzené ricinovým olejem, dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.



Obr. 41: Hodnoty zaplnění meziprostoru pro kompozity obsahující matrici č. 5 (tvrzenou ricinovým olejem, nahoře), č. 3 (s nadbytkem glycerolu) a č. 9 (kompozitní tvrzenou ricinovým olejem a obsahující 50 obj. % Fe, dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.

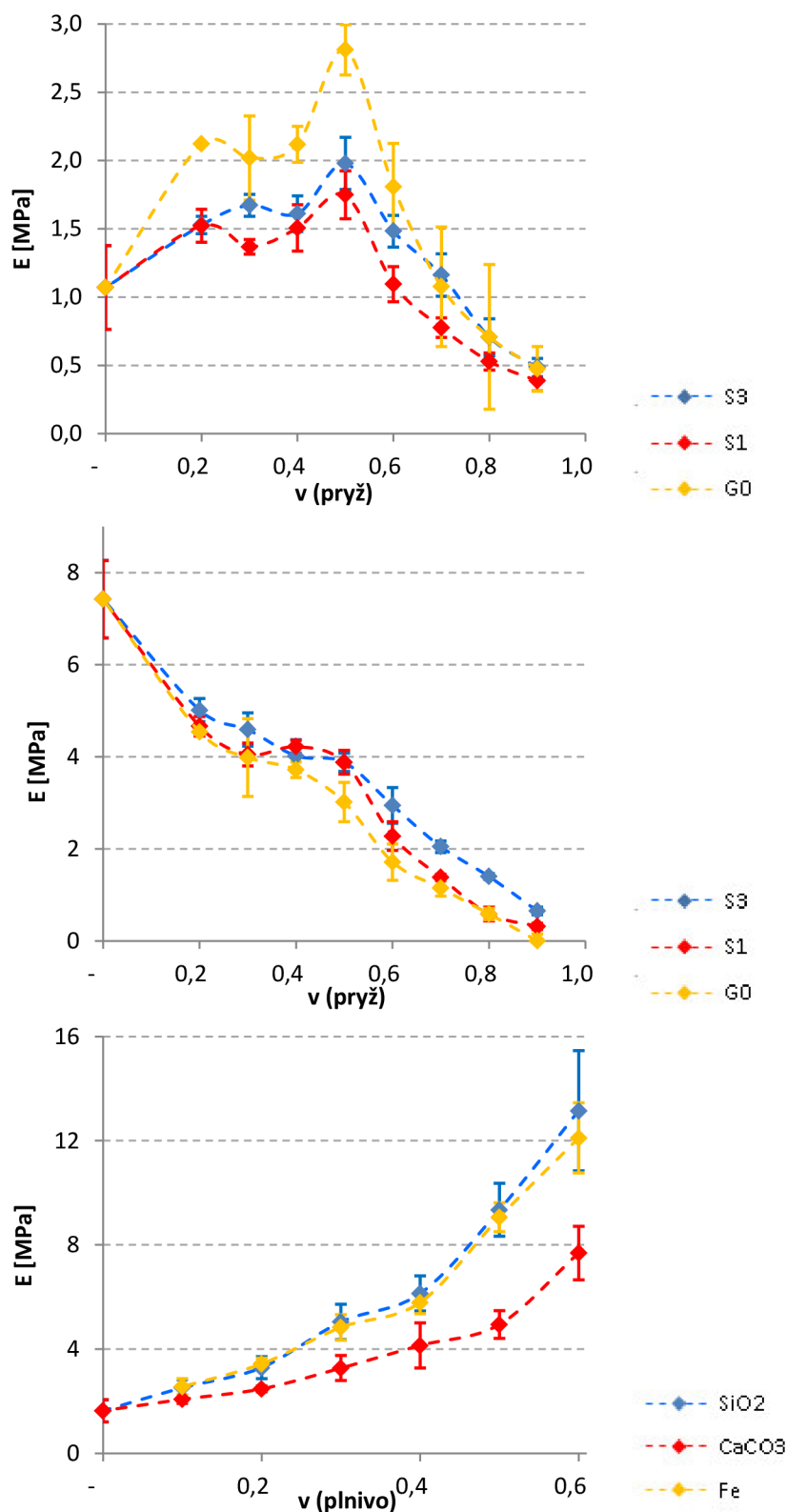


Obr. 42: Hodnoty objemového zlomku matrice (platné při zohlednění pórovitosti) pro kompozity obsahující matici č. 1 (tvrzenou vodou, nahoře), č. 2 (tvrzenou glycerolem) a č. 3 (s nadbytkem glycerolu) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva vynášený na ose x je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.

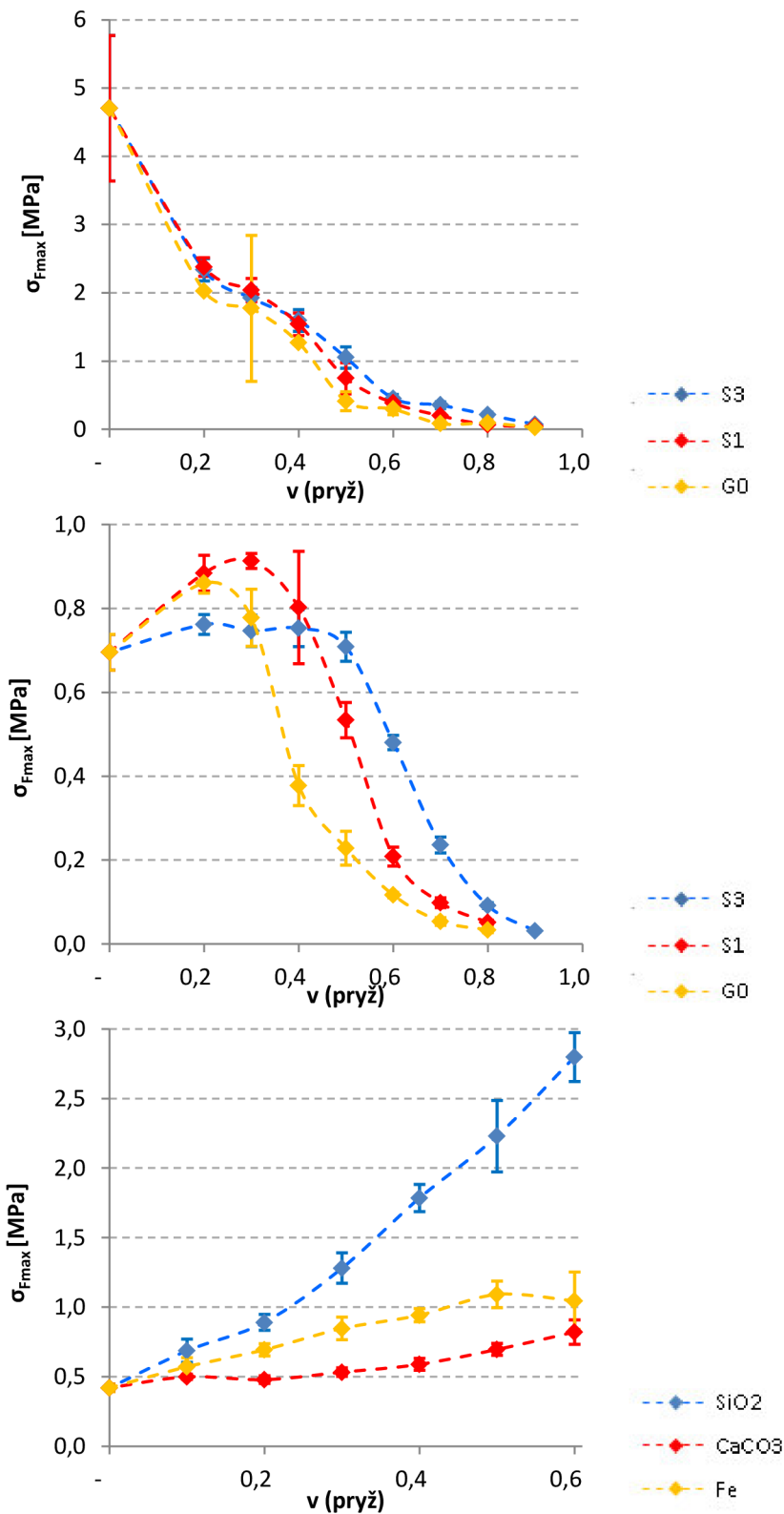


Obr. 43: Hodnoty objemového zlomku meziprostoru pro kompozity obsahující matrici č. 1 (tvrzenou vodou, nahoře) a č. 3 (s nadbytkem glycerolu) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva vynášený na ose x je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.

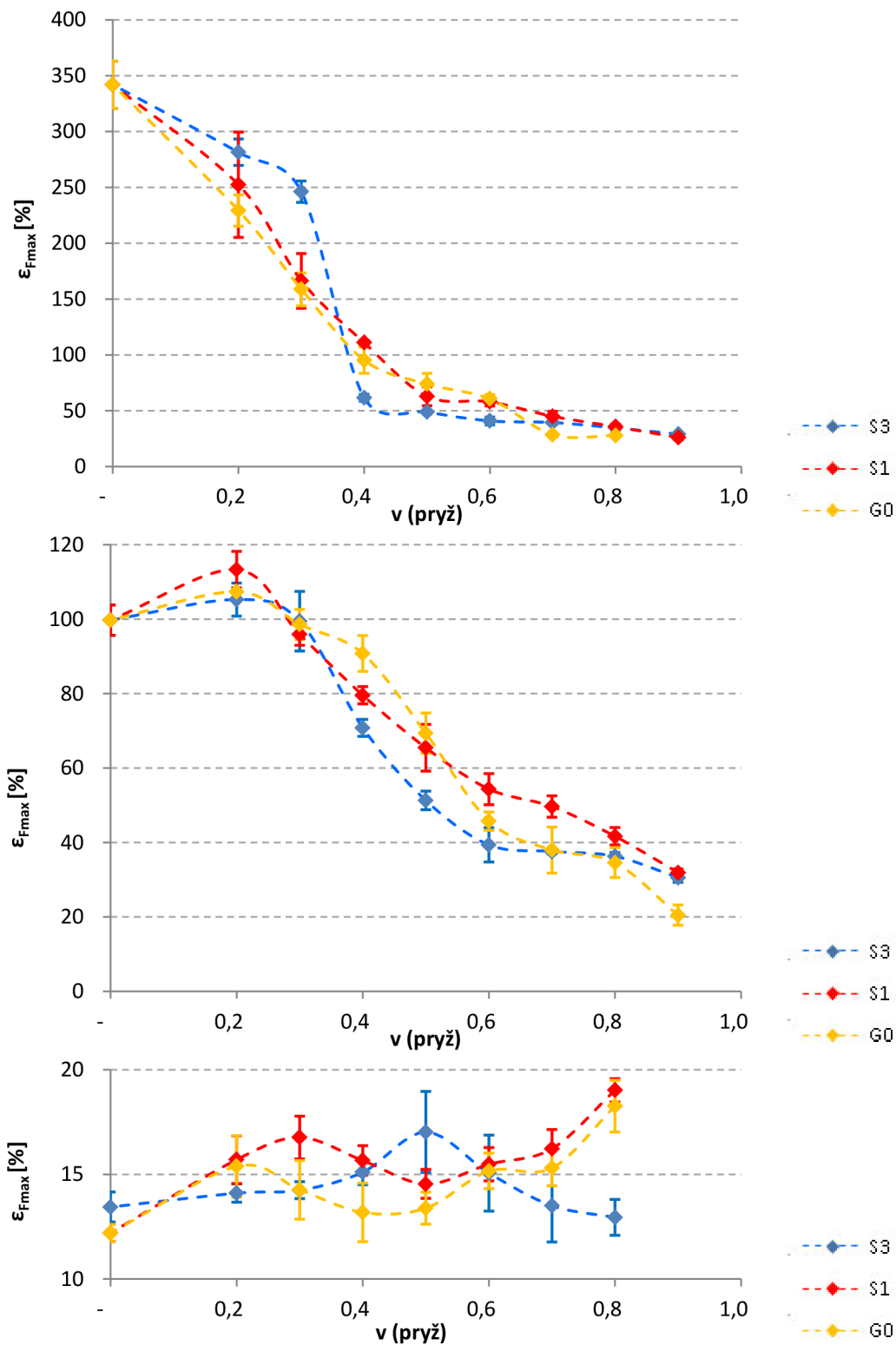
9.3 Doplněk kapitoly 5.3



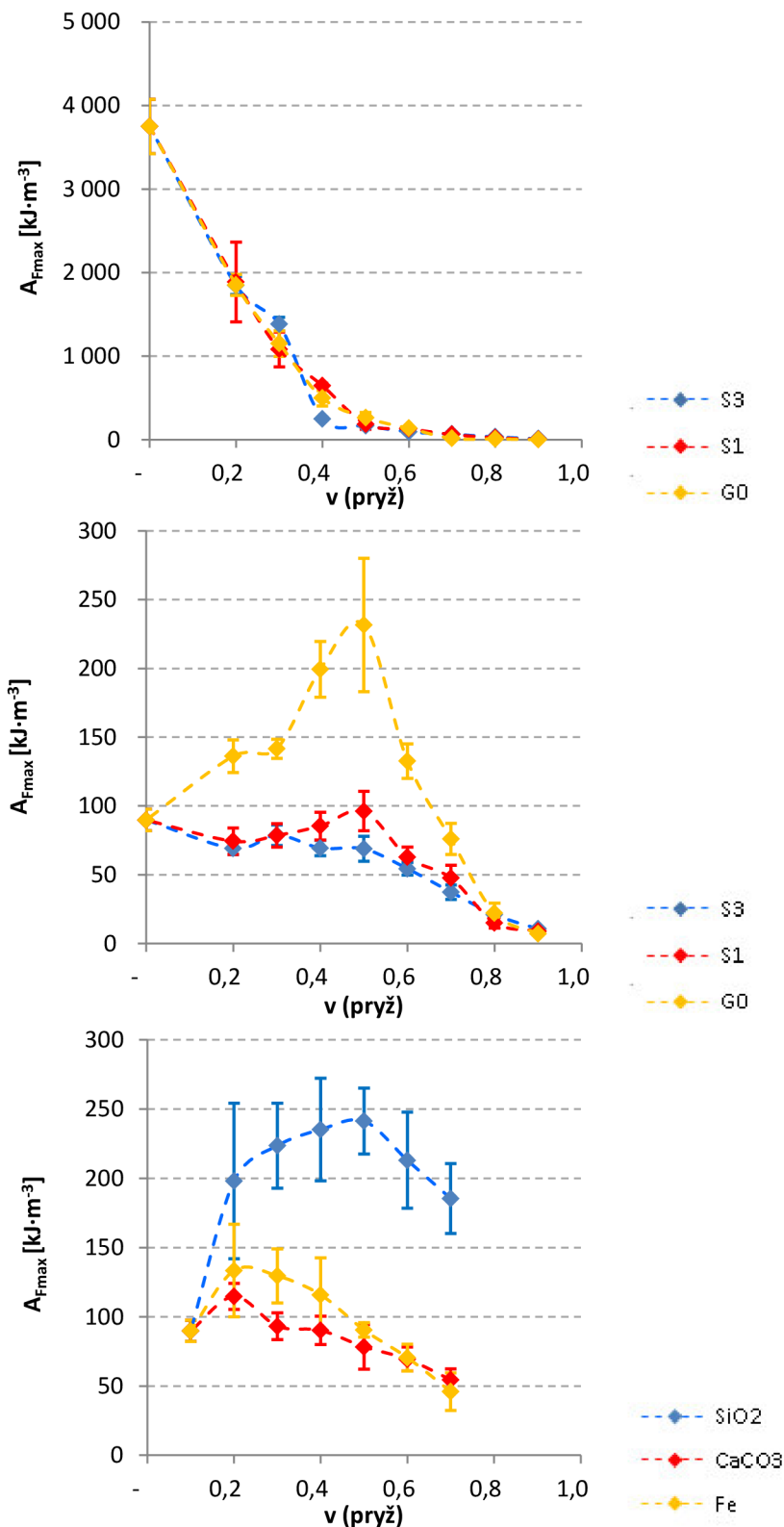
Obr. 44: Hodnoty modulu pružnosti v tahu pro kompozity obsahující matrici č. 6 (tvrzenou ricinovým olejem s přidavkem lněného oleje, nahoře), č. 10 (kompozitní s nadbytkem glycerolu, obsahující 10 obj. % CaCO_3) a č. 5 (tvrzenou ricinovým olejem, dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.



Obr. 45: Hodnoty napětí na mezi pevnosti v tahu pro kompozity obsahující matrici č. 2 (tvrzenou glycerolem, nahoře), č. 8 (kompozitní tvrzenou ricinovým olejem, obsahující 50 obj. % CaCO_3) a č. 5 (tvrzenou ricinovým olejem, dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.



Obr. 46: Hodnoty prodloužení na mezi pevnosti v tahu pro kompozity obsahující matrici č. 3 (s nadbytkem glycerolu, nahoře), č. 4 (tvrzenou ricinovým olejem a glycerolem) a č. 9 (kompozitní tvrzenou ricinovým olejem a obsahující 50 obj. % železa, dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čárami, nejsou proložena funkcemi.



Obr. 47: Hodnoty měrné energie na mezi pevnosti v tahu pro kompozity obsahující matrici č. 3 (s nadbytkem glycerolu, nahoře) a č. 5 (tvrzenou ricinovým olejem, uprostřed a dole) a plniva dle legendy. Objemový zlomek plniva je platný při zanedbání pórovitosti. Data jsou spojena vyhlazenými čarami, nejsou proložena funkcemi.

9.4 Doplněk kapitoly 5.4.6

Tab. 18: Přehled vztahů vzniklých základním fitováním podle základních vztahů(85)-(87) pro všechny 4 sledované vlastnosti (E , $\sigma_{F \max}$, $\varepsilon_{F \max}$ a $A_{F \max}$).

$$\begin{aligned} E_c &= E_m \cdot n_p^{b(E)} \cdot (1-v_f)^{c(E)} && \text{viz (88)} \\ \sigma_{c,F \max} &= \sigma_{m,F \max} \cdot n_p^{b(\sigma_{F \max})} \cdot (1-v_f)^{c(\sigma_{F \max})} && \text{viz (89)} \\ \varepsilon_{c,F \max} &= \varepsilon_{m,F \max} \cdot n_p^{b(\varepsilon_{F \max})} \cdot (1-v_f)^{c(\varepsilon_{F \max})} && \text{viz (90)} \\ A_{c,F \max} &= A_{m,F \max} \cdot n_p^{b(A_{F \max})} \cdot (1-v_f)^{c(A_{F \max})} && \text{viz (91)} \end{aligned}$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{b(E)} \cdot (1-v_f)^{c(E)} \quad (161)$$

$$\sigma_{c,F \max} = \sigma_{m,F \max} \cdot v_m^{b(\sigma_{F \max})} \cdot (1-v_f)^{c(\sigma_{F \max})} \quad (162)$$

$$\varepsilon_{c,F \max} = \varepsilon_{m,F \max} \cdot v_m^{b(\varepsilon_{F \max})} \cdot (1-v_f)^{c(\varepsilon_{F \max})} \quad (163)$$

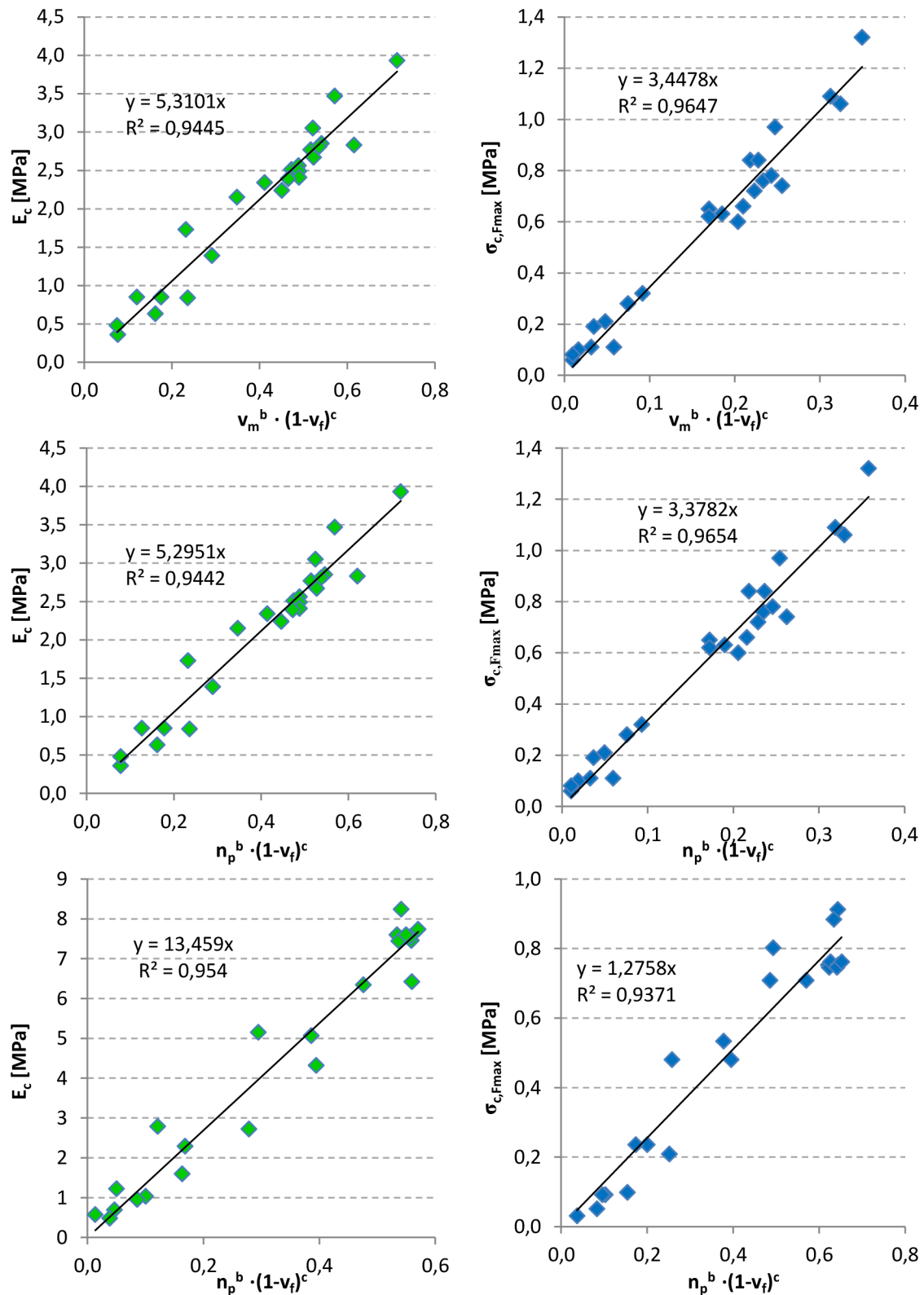
$$A_{c,F \max} = A_{m,F \max} \cdot v_m^{b(A_{F \max})} \cdot (1-v_f)^{c(A_{F \max})} \quad (164)$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{b(E)} \cdot n_p^{c(E)} \quad (165)$$

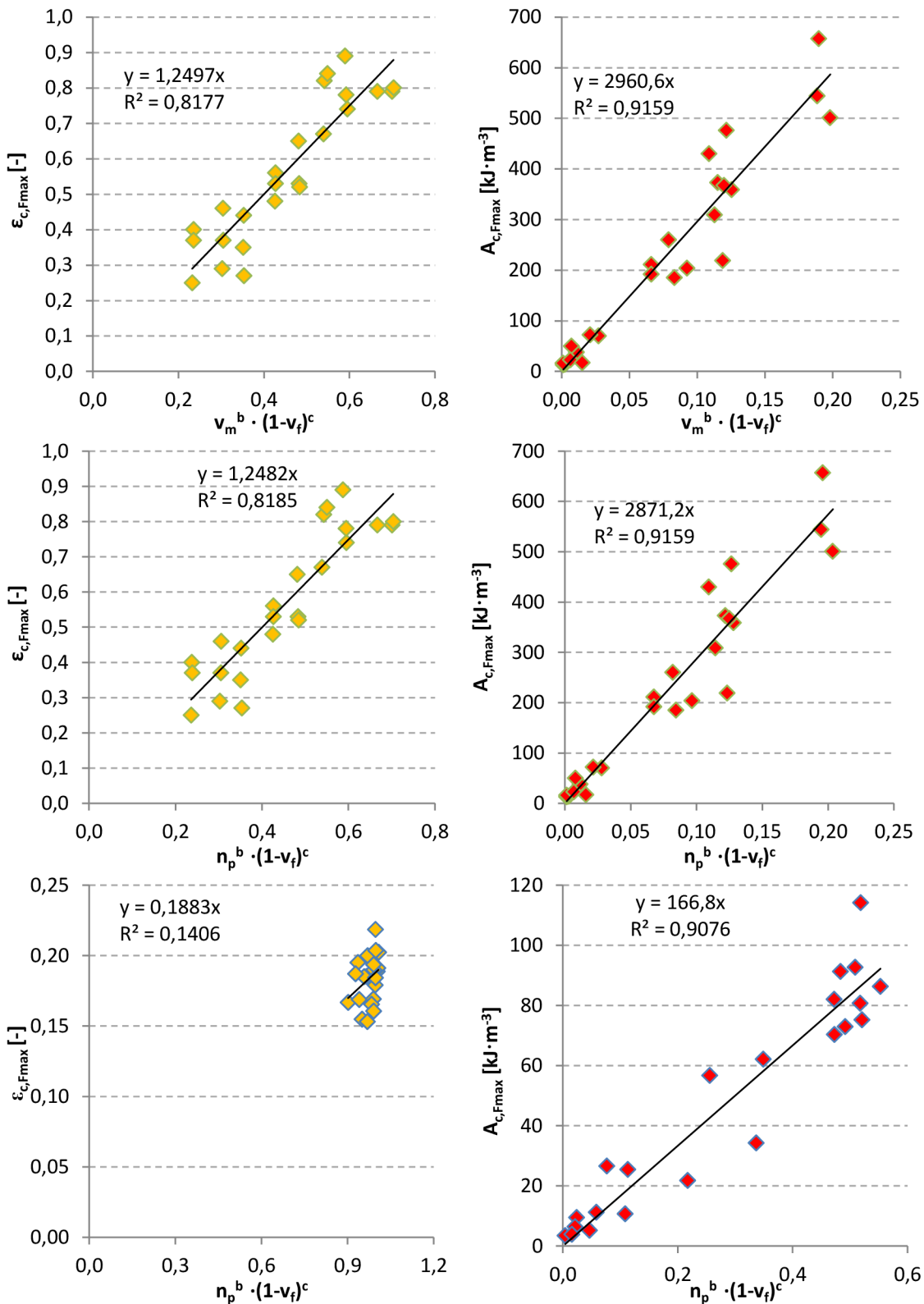
$$\sigma_{c,F \max} = \sigma_{m,F \max} \cdot v_m^{b(\sigma_{F \max})} \cdot n_p^{c(\sigma_{F \max})} \quad (166)$$

$$\varepsilon_{c,F \max} = \varepsilon_{m,F \max} \cdot v_m^{b(\varepsilon_{F \max})} \cdot n_p^{c(\varepsilon_{F \max})} \quad (167)$$

$$A_{c,F \max} = A_{m,F \max} \cdot v_m^{b(A_{F \max})} \cdot n_p^{c(A_{F \max})} \quad (168)$$



Obr. 48: Závislosti vycházející z rovnic (85) a (86) platné pro modul pružnosti v tahu kompozitů (E_c , vlevo) a napětí na mezi pevnosti v tahu ($\sigma_{c,Fmax}$, vpravo) obsahujících matrice č. 1 (nahore a uprostřed, tvrzena vodou) a matrici č. 8 (dole, tvrzena ricinovým olejem, obsahuje 50 obj.% vápence) a pryž jako plnivo (více ke složení matric v **Tab. 10**). Chybové úsečky nejsou zobrazeny. Mocniny $b(z)$ a $c(z)$ jsou na ose x kvůli přehlednosti popsány jen jako b a c .



Obr. 49: Závislosti vycházející z rovnic (85) a (86) platné pro prodloužení na mezi pevnosti v tahu ($\epsilon_{c,Fmax}$, vlevo) a měrnou energii potřebnou na vytažení kompozitních vzorků na mez pevnosti ($A_{c,Fmax}$, vpravo) kompozitů obsahujících matrice č. 1 (nahore a uprostřed, tvrzena vodou) a matrici č. 8 (dole, tvrzena ricinovým olejem, obsahuje 50 obj.% vápence) a pryž jako plnivo (více ke složení matric v **Tab. 10**). Chybové úsečky nejsou zobrazeny. Mocniny $b(z)$ a $c(z)$ jsou na ose x kvůli přehlednosti popsány jen jako b a c .

9.5 Doplněk kapitoly 5.4.7

Tab. 19: Přehled vztahů vzniklých základním fitováním podle základních vztahů(85)-(87) pro všechny 4 sledované vlastnosti (E , $\sigma_{F\max}$, $\varepsilon_{F\max}$ a $A_{F\max}$) a následným proložením mocnin $b(z)$ a $c(z)$ funkcemi podle nalezených závislostí zobrazených na **Obr. 50-Obr. 55**. Vztahy bez proložení mocnin najdete v **Tab. 18**.

$$E_c = E_m \cdot n_p^{d+e \cdot \ln E_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln(E_m \cdot \delta^\pm) \quad \text{viz (92)}$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F\max}}{S_{m,rel}} \right)} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F\max} \cdot \delta^\pm}{S_{m,rel}} \right) \quad \text{viz (93)}$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max}} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max} \quad \text{viz (94)}$$

$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot n_p^{d+e \cdot \ln(\sigma_{m,F\max})} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max} \quad \text{viz (95)}$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{d+e \cdot \ln E_m} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \delta^\pm \quad (169)$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F\max}}{S_{m,rel}} \right)} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \delta^\pm \quad (170)$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max}} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max} \quad (171)$$

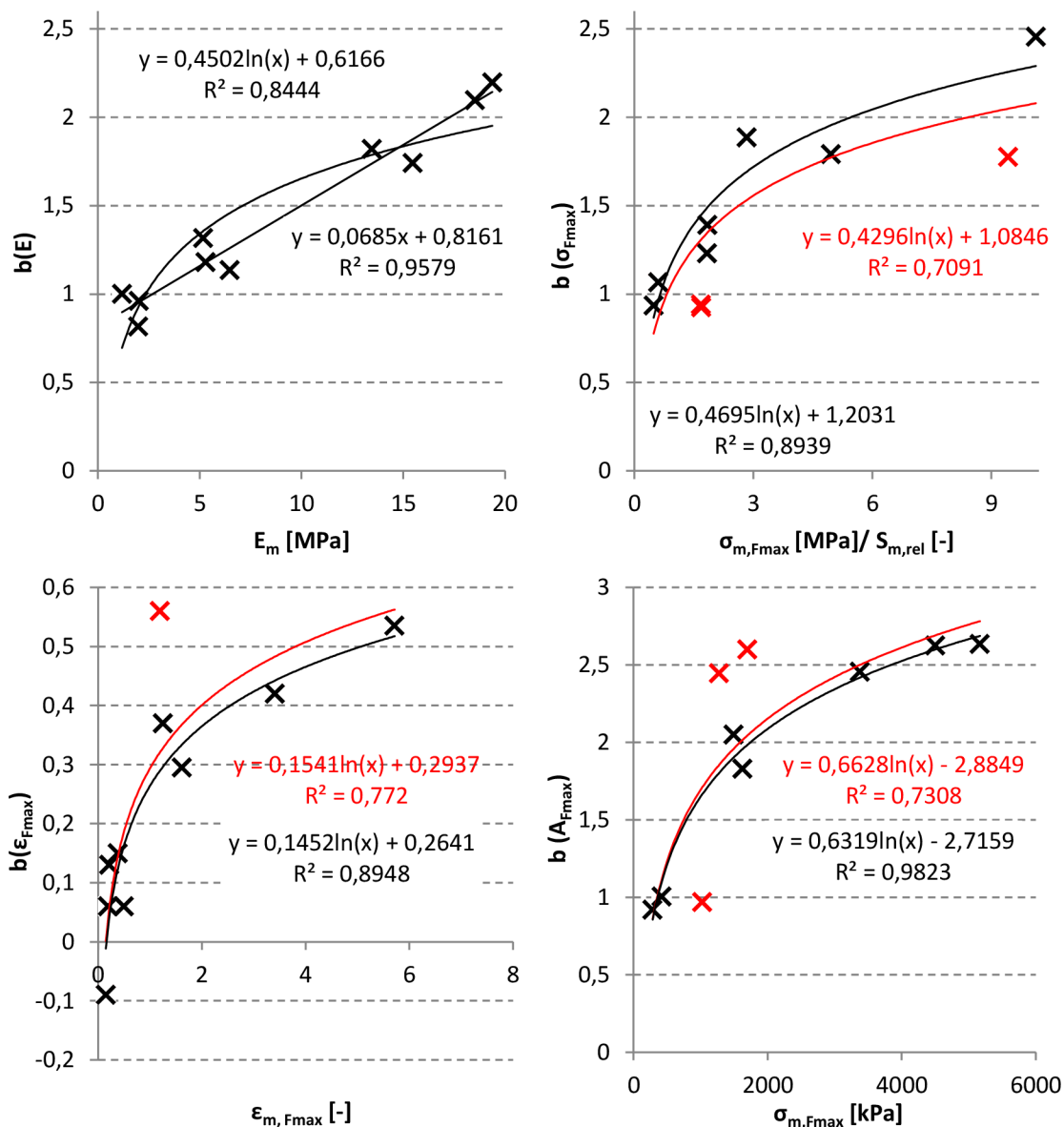
$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \sigma_{m,F\max}} \cdot (1-v_f)^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max} \quad (172)$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{d+e \cdot \ln(E_m \cdot \delta^\pm)} \cdot n_p^f + g \cdot \ln \delta^\pm \quad (173)$$

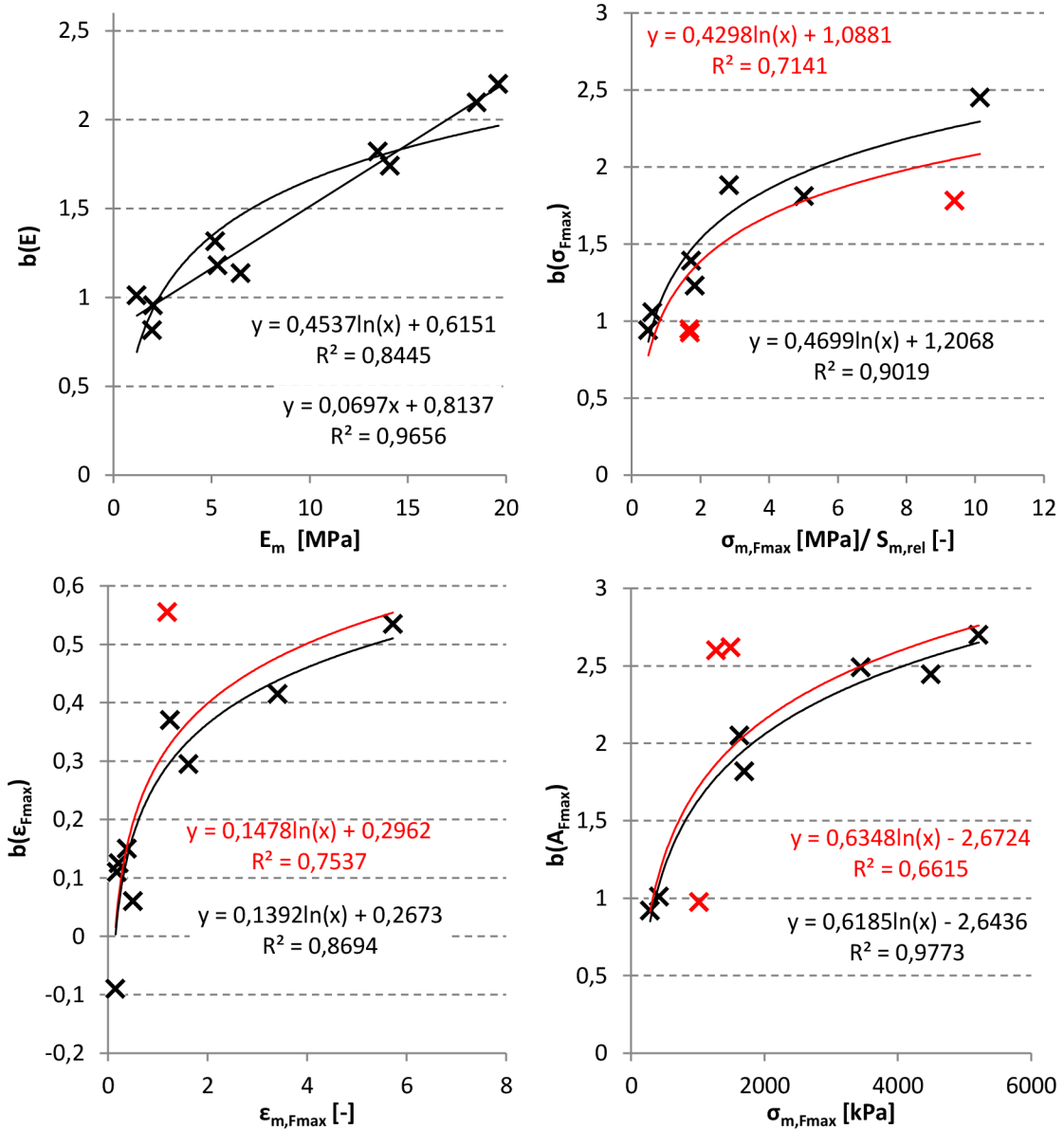
$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{m,F\max} \cdot \delta^\pm}{S_{m,rel}} \right)} \cdot n_p^f + g \cdot \ln \delta^\pm \quad (174)$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max}} \cdot n_p^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max} \quad (175)$$

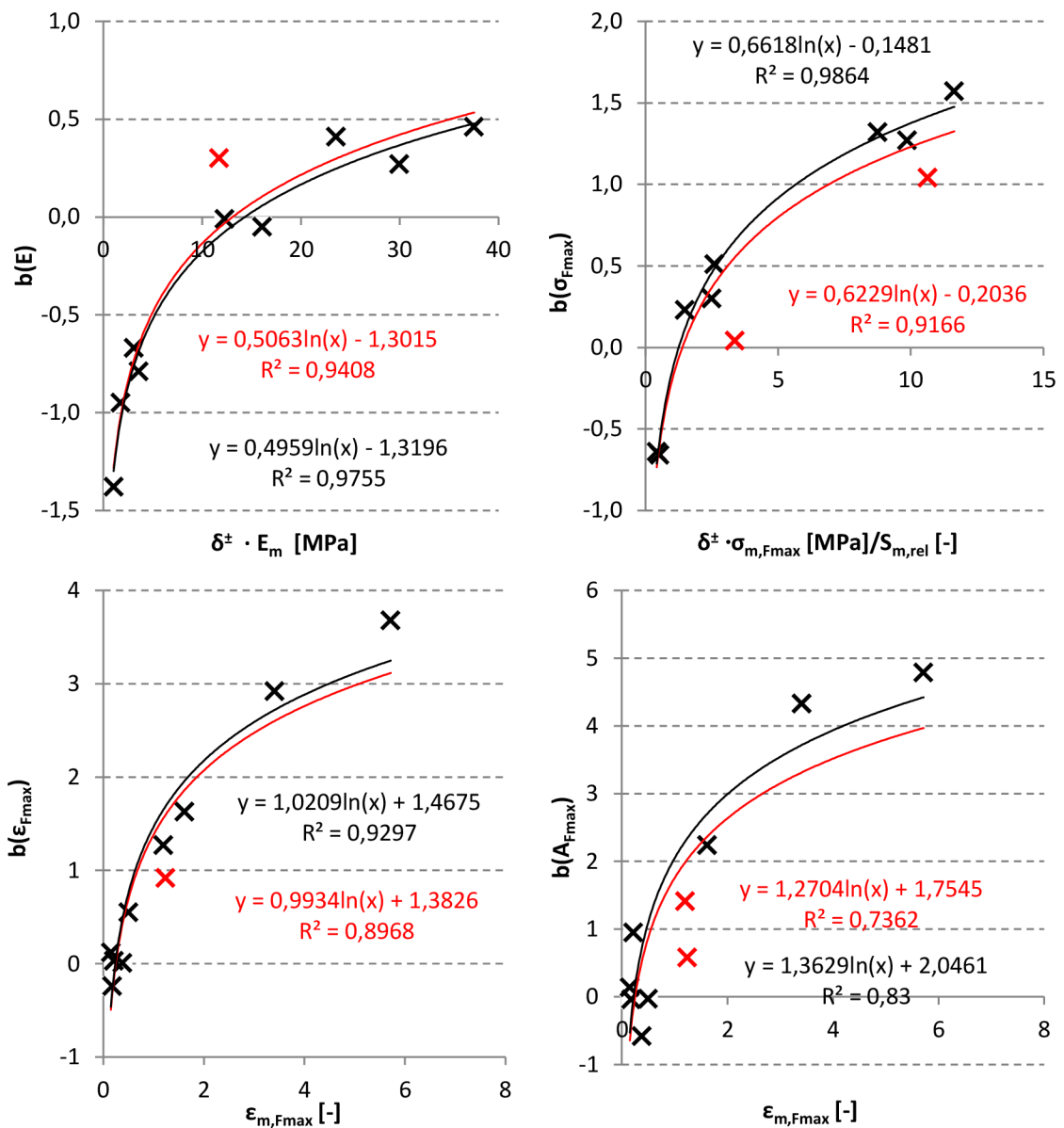
$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max}} \cdot n_p^f + g \cdot \ln \varepsilon_{m,F\max} \quad (176)$$



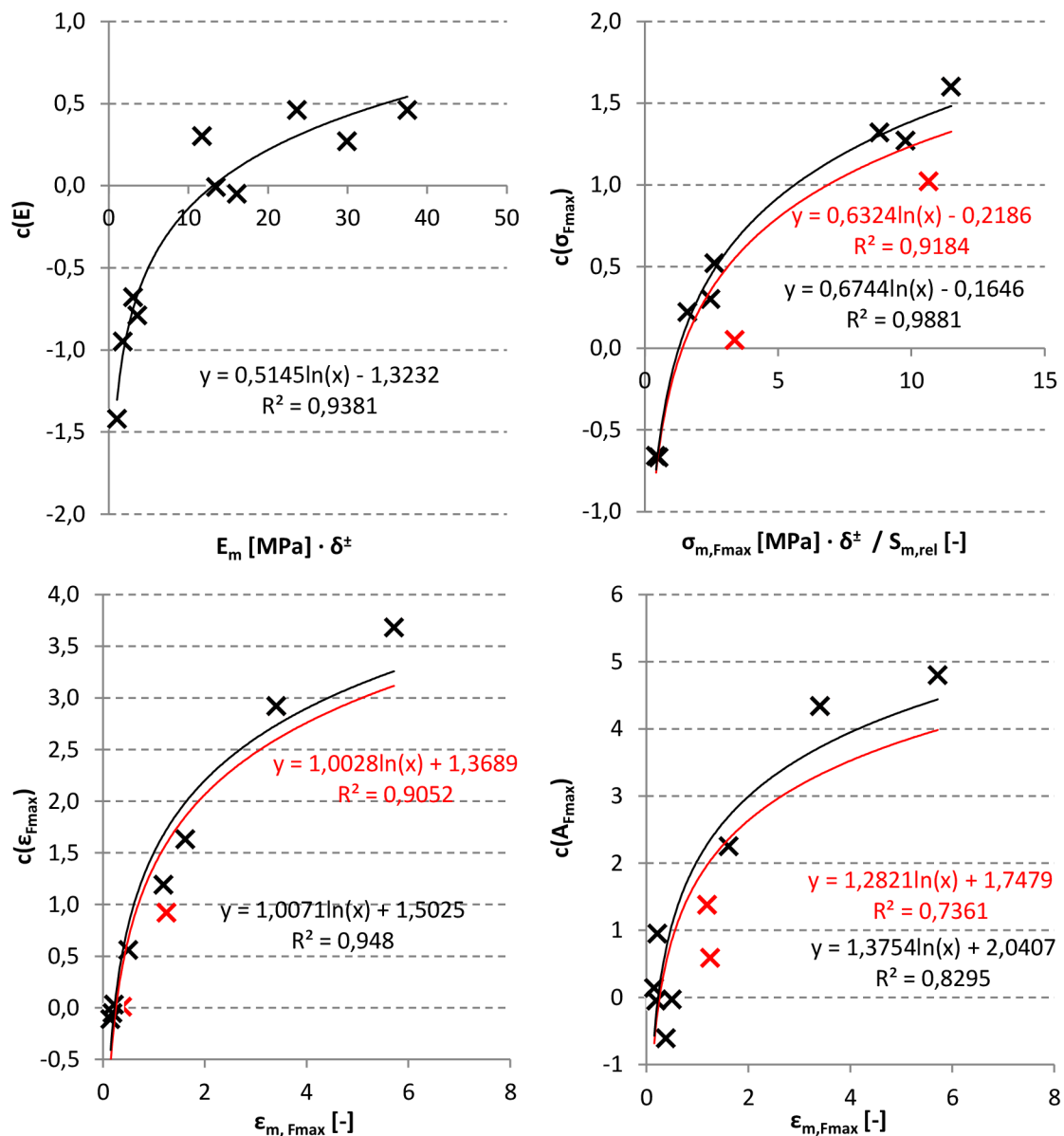
Obr. 50: Proložení hodnot mocniny $b(z)$ ze vztahů (88)-(91) resp. (92)-(95) platných pro popis E_c (vlevo nahoře), $\sigma_{c,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{c,Fmax}$ (vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (88)-(91). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



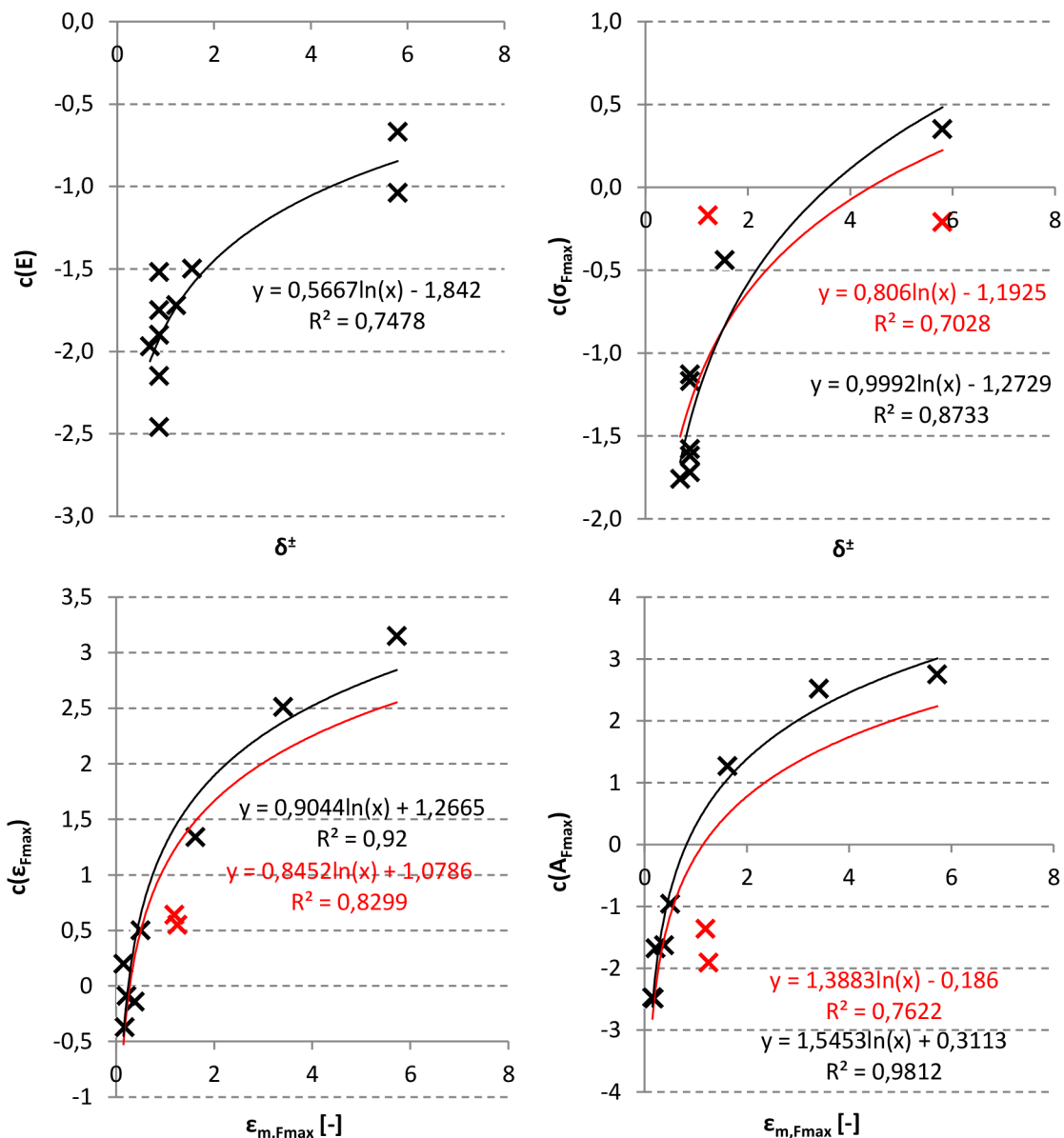
Obr. 51: Proložení hodnot mocniny $b(z)$ ze vztahů (161)-(164) resp. (169)-(172) platných pro popis E_c (vlevo nahoře), $\sigma_{c,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{c,Fmax}$ (vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (161)-(164). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



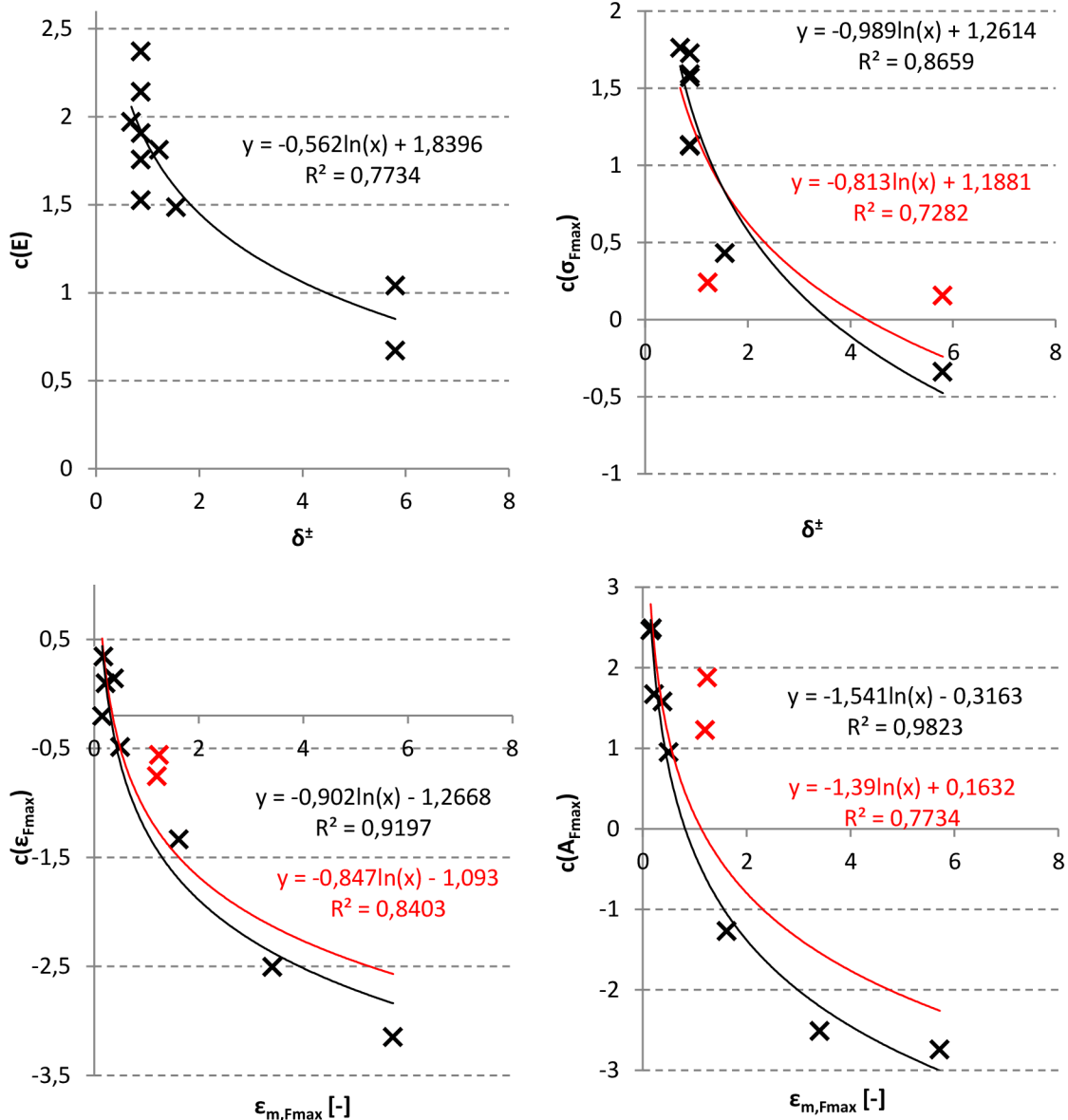
Obr. 52: Proložení hodnot mocniny $b(z)$ ze vztahů (165)-(168) resp. (173)-(176) platných pro popis E_c (vlevo nahoře), $\sigma_{c,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{c,Fmax}$ (vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (165)-(168). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



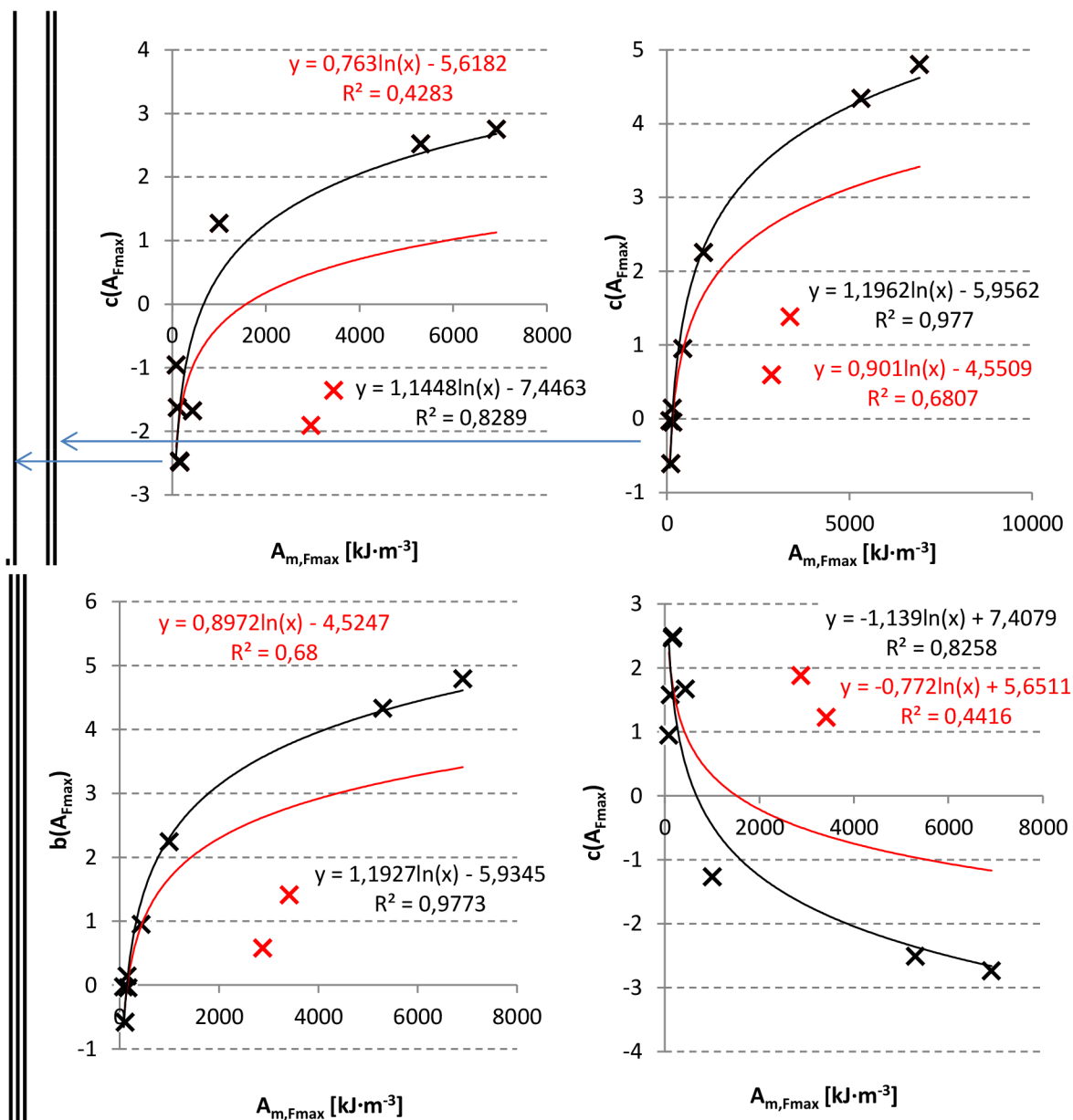
Obr. 53: Proložení hodnot mocniny $c(z)$ ze vztahů (88)-(91) resp. (92)-(95) platných pro popis E_c (vlevo nahoře), $\sigma_{c,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{c,Fmax}$ (vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (88)-(91). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



Obr. 54: Proložení hodnot mocniny $c(z)$ ze vztahů (161)-(164) resp. (169)-(172) platných pro popis E_c (vlevo nahoře), $\sigma_{c,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{c,Fmax}$ (vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (161)-(164). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



Obr. 55: Proložení hodnot mocniny $c(z)$ ze vztahů (165)-(168) resp. (173)-(176) platných pro popis E_c (vlevo nahoře), $\sigma_{c,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{c,Fmax}$ (vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (165)-(168). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



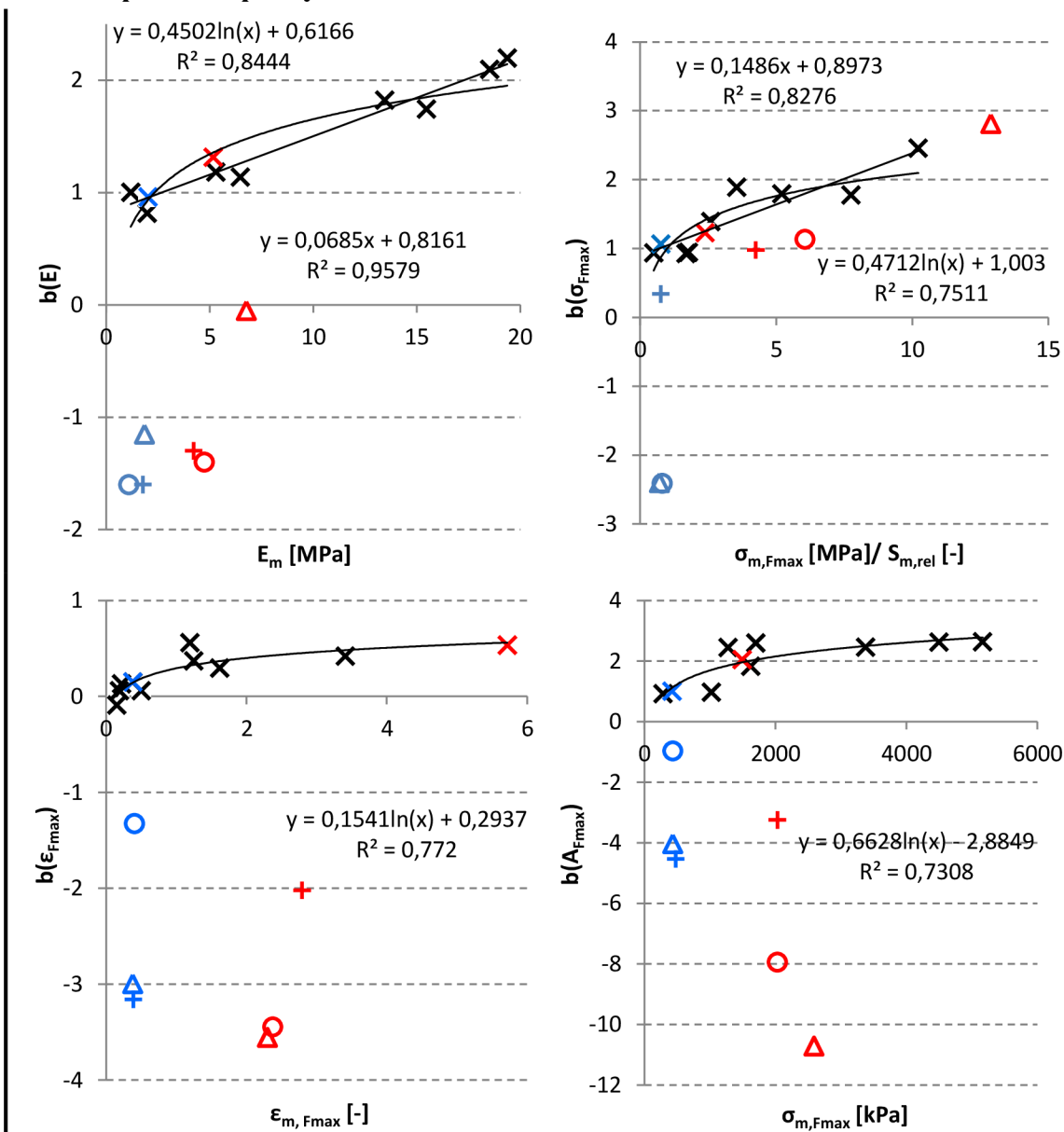
Obr. 56: Proložení hodnot mocnin $b(A_{Fmax})$ či $c(A_{Fmax})$ ze vztahů (95), (172) a (176) platných pro popis $A_{c,Fmax}$, kde $\varepsilon_{c,Fmax}$ byla nahrazena $A_{m,Fmax}$ pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v **Tab. 10** tam, kde je to možné. Platí pro modifikaci vztahů (95) - vlevo nahoře, (172) - vpravo nahoře, (176) - vlevo a vpravo dole. Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchýlných bodů).

9.6 Doplněk kapitoly 5.4.11

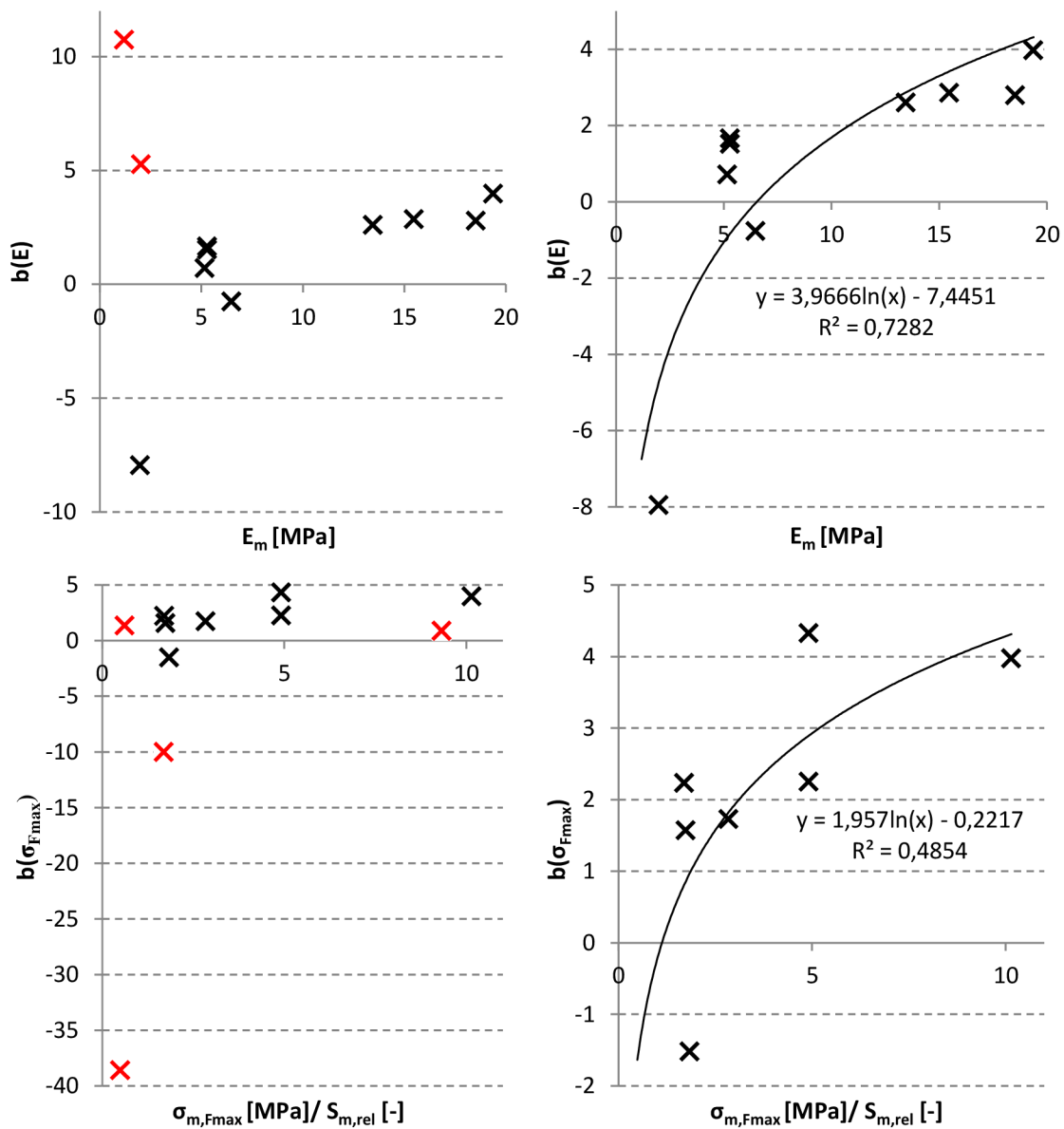
Tab. 20: Porovnání shody naměřených a zpětně vypočtených hodnot pro sledované mechanické vlastnosti pro připravené kompozitní materiály PUR/pryž. Platí: naměřené hodnoty = $f(\text{vypočtené hodnoty})$. Absolutní shoda = 1. * po vyloučení ještě jednoho členu platí rozmezí 0,88-1,12.

vztah:	$z_c = z_{mn} \cdot \left(\frac{n_p}{1 - n_m} \right)^{b_n(z)} \cdot (1 - v_f)^{c_n(z)}$	(177)
vlastnost	celkové rozmezí	rozmezí bez krajních 2 členů
E_c	0,81-1,08	0,92-1,07
$\sigma_{c,Fmax}$	0,78-1,12	0,85-1,02
$\varepsilon_{c,Fmax}$	0,72-1,28	0,79-1,12
$A_{c,Fmax}$	0,35-1,80	0,41-1,18
vztah:	$z_c = z_{mn} \cdot \left(\frac{v_m}{1 - n_m} \right)^{b_n(z)} \cdot (1 - v_f)^{c_n(z)}$	(178)
vlastnost	celkové rozmezí	rozmezí bez krajních 2 členů
E_c	0,83-1,10	0,94-1,07
$\sigma_{c,Fmax}$	0,80-1,18	0,83-1,14
$\varepsilon_{c,Fmax}$	0,77-1,28	0,85-1,21
$A_{c,Fmax}$	0,74-1,65	0,76-1,46
vztah:	$z_c = z_{mn} \cdot \left(\frac{v_m}{1 - n_m} \right)^{b_n(z)} \cdot \left(\frac{n_p}{1 - n_m} \right)^{c_n(z)}$	(179)
vlastnost	celkové rozmezí	rozmezí bez krajních 2 členů
E_c	0,79-1,07	0,88-1,06
$\sigma_{c,Fmax}$	0,77-1,16	0,88-1,13
$\varepsilon_{c,Fmax}$	0,55-1,38	0,61-1,27
$A_{c,Fmax}$	0,78-2,00	0,88-1,78*

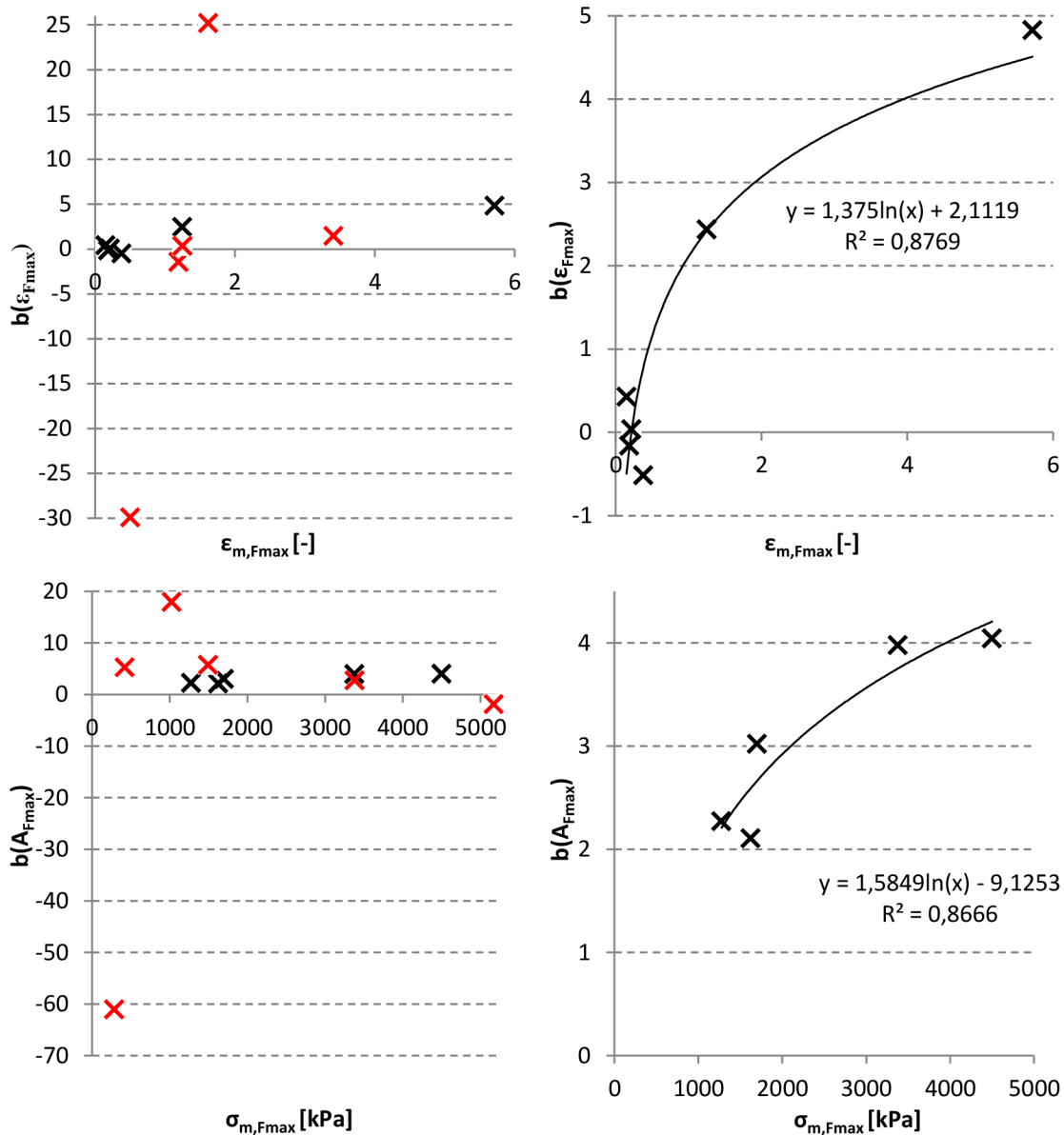
9.7 Doplněk kapitoly 5.4.12



Obr. 57: Doplnění Obr. 50. Z grafů byly odstraněny závislosti nerefluktující vyloučené body. Do grafů byly přidány i body platné pro matrice č.3 a 5 dle Tab. 10 v kombinaci s anorganickými plnivy bez zahrnutí do závislostí. Barvy: modře - matrice č.5, červeně - matrice č.3, černě - ostatní matrice. Znaky reflektují plniva: x - pryž, o - $CaCO_3$, Δ - Fe, + - SiO_2 . Grafy vychází ze vztahů: (92) - vlevo nahoře (E), (93) - vpravo nahoře (σ_{Fmax}), (94) - vlevo dole, (ϵ_{Fmax}) a (95) - vpravo dole (A_{Fmax}).



Obr. 58: Vynesení hodnot mocnin $b(z)$ pro E (nahore) a σ_{Fmax} (dole) získaných z výpočtu dle obecného vztahu (133) oproti hodnotám z_m získaným dle vztahů (88)-(91). Vlevo jsou zobrazeny všechny získané body. Vpravo je zobrazena získaná závislost po vyloučení odchylných bodů (vlevo znázorněny červeně).



Obr. 59: Vynesení hodnot mocnin $b(z)$ pro ϵ_{Fmax} (nahore) a A_{Fmax} (dole) získaných z výpočtu dle obecného vztahu (133) oproti hodnotám z_m získaným dle vztahů (90)-(91). Vlevo jsou zobrazeny všechny získané body. Vpravo je zobrazena získaná závislost po vyloučení odchylných bodů (vlevo znázorněny červeně).

9.8 Doplněk kapitoly 5.4.13

Tab. 21: Přehled vztahů vzniklých základním fitováním podle základních vztahů (85)-(87) pro všechny 4 sledované vlastnosti (E , $\sigma_{F \max}$, $\varepsilon_{F \max}$ a $A_{F \max}$) a následným proložením mocninnými $b(z)$ a $c(z)$ funkcemi podle nalezených závislostí zobrazených na **Obr. 50-Obr. 55**.

$$\eta(E) = h(E) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln E_1 \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln(E_1 \cdot \delta^\pm) \quad \text{viz (153)}$$

$$\eta(\sigma_{F \max}) = h(\sigma_{F \max}) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{1,F \max}}{S_{1,rel}} \right) \cdot (1 - v_{f,2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{1,F \max} \cdot \delta^\pm}{S_{1,rel}} \right) \quad \text{viz (154)}$$

$$\eta(\varepsilon_{F \max}) = h(\varepsilon_{F \max}) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \quad \text{viz (155)}$$

$$\eta(A_{F \max}) = h(A_{F \max}) \cdot n_{p2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \sigma_{1,F \max} \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \quad \text{viz (156)}$$

$$\eta(E) = h(E) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln E_1 \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln(\delta^\pm) \quad (180)$$

$$\eta(\sigma_{F \max}) = h(\sigma_{F \max}) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{1,F \max}}{S_{1,rel}} \right) \cdot (1 - v_{f,2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln \delta^\pm \quad (181)$$

$$\eta(\varepsilon_{F \max}) = h(\varepsilon_{F \max}) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \quad (182)$$

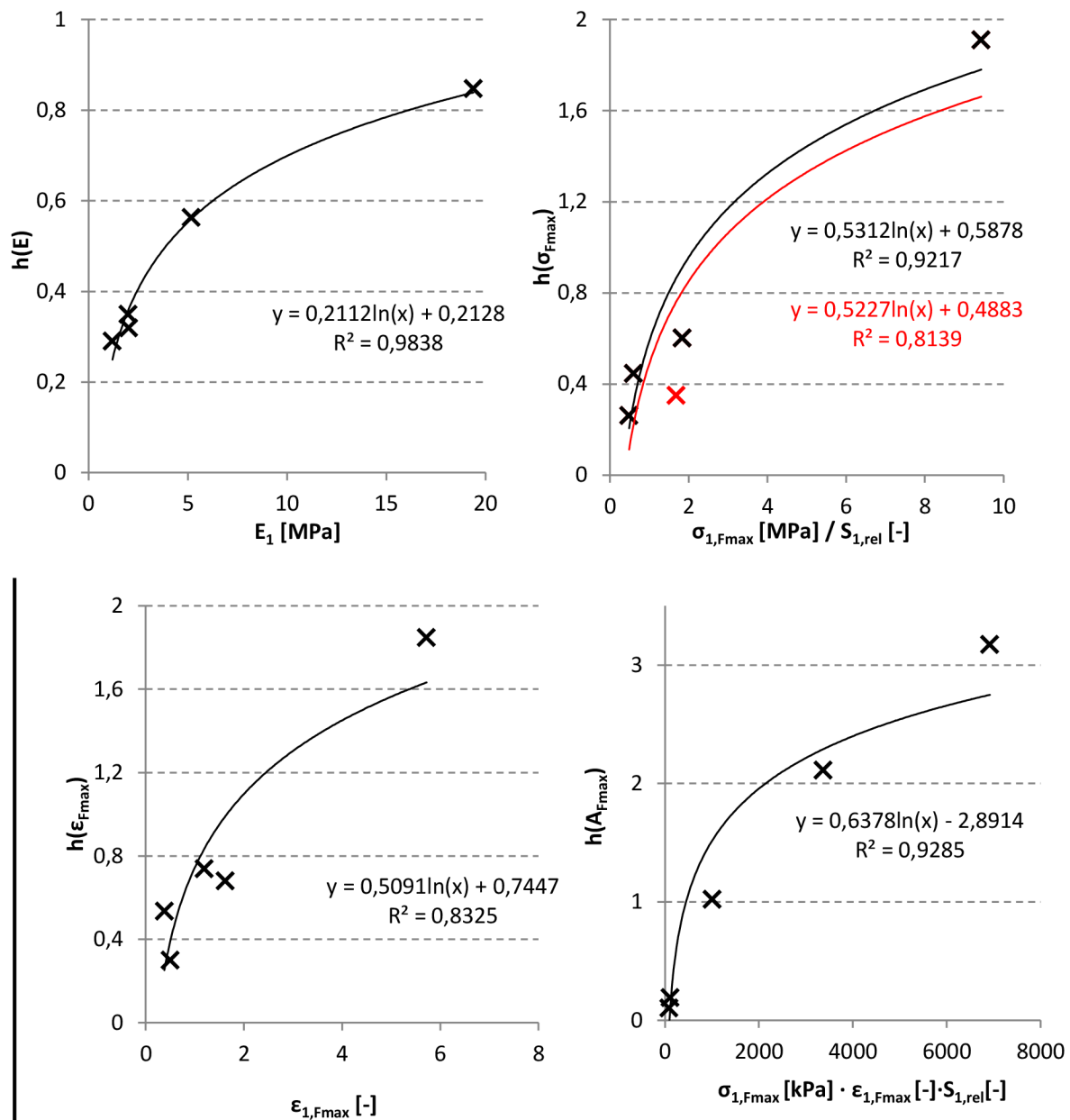
$$\eta(A_{F \max}) = h(A_{F \max}) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \sigma_{1,F \max} \cdot (1 - v_{f2})^{o_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \quad (183)$$

$$\eta(E) = h(E) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln(E_1 \cdot \delta^\pm) \cdot n_p^{o_2} + p_2 \cdot \ln \delta^\pm \quad (184)$$

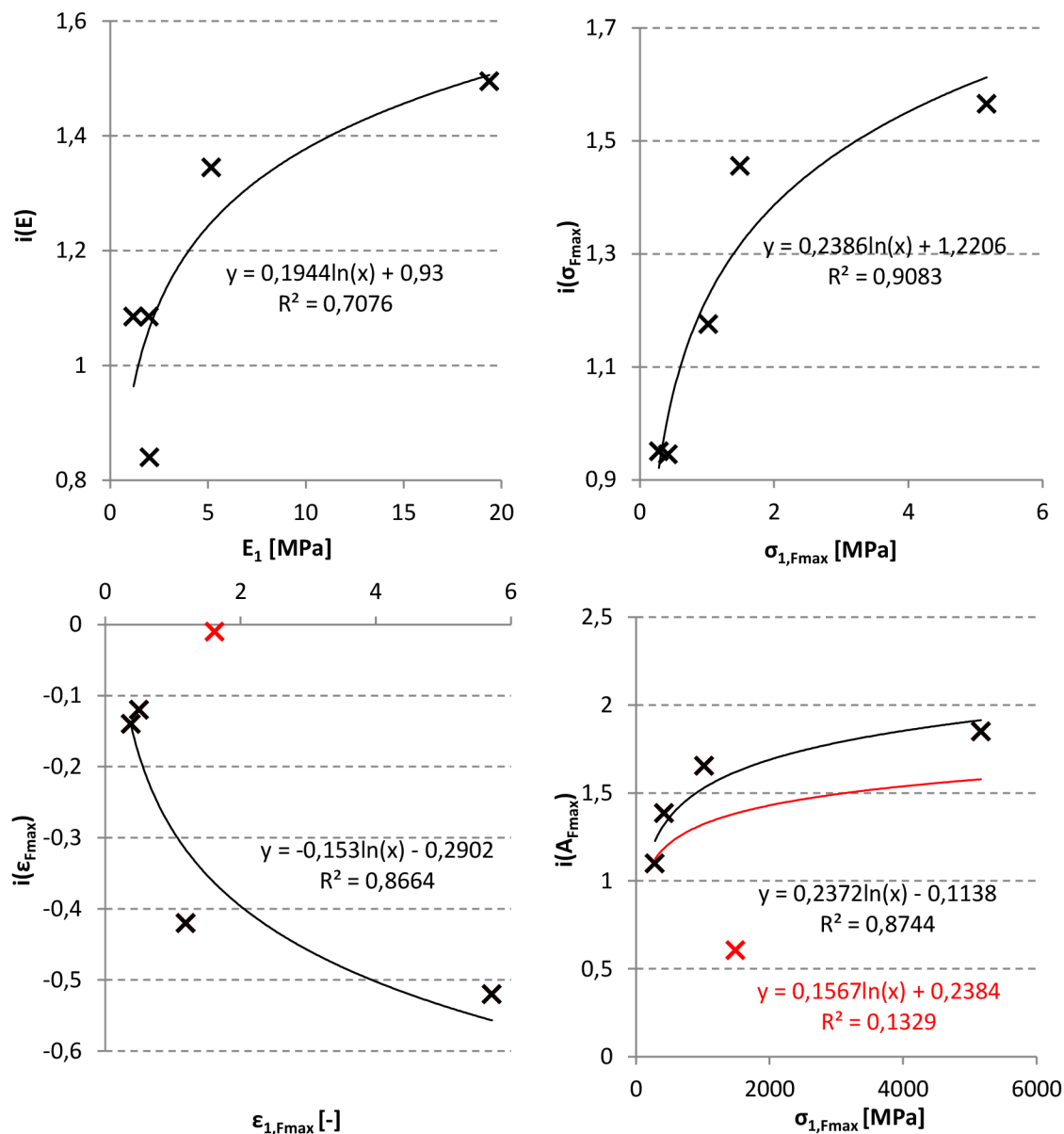
$$\eta(\sigma_{F \max}) = h(\sigma_{F \max}) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \left(\frac{\sigma_{1,F \max} \cdot \delta^\pm}{S_{1,rel}} \right) \cdot n_p^{o_2} + p_2 \cdot \ln \delta^\pm \quad (185)$$

$$\eta(\varepsilon_{F \max}) = h(\varepsilon_{F \max}) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \cdot n_p^{o_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \quad (186)$$

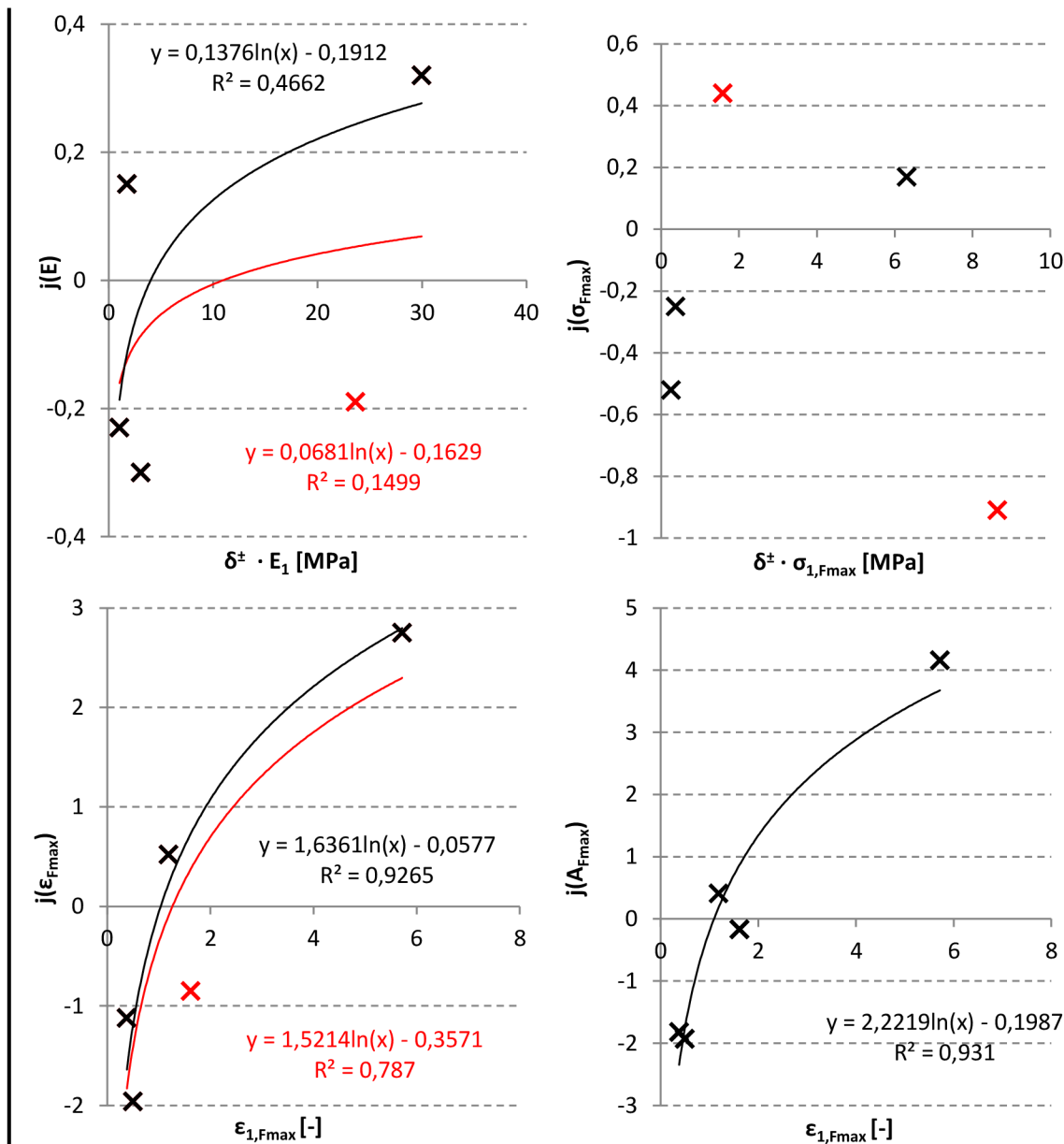
$$\eta(A_{F \max}) = h(A_{F \max}) \cdot v_{m2}^{m_2 + n_2} \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \cdot n_p^{o_2} + p_2 \cdot \ln \varepsilon_{1,F \max} \quad (187)$$



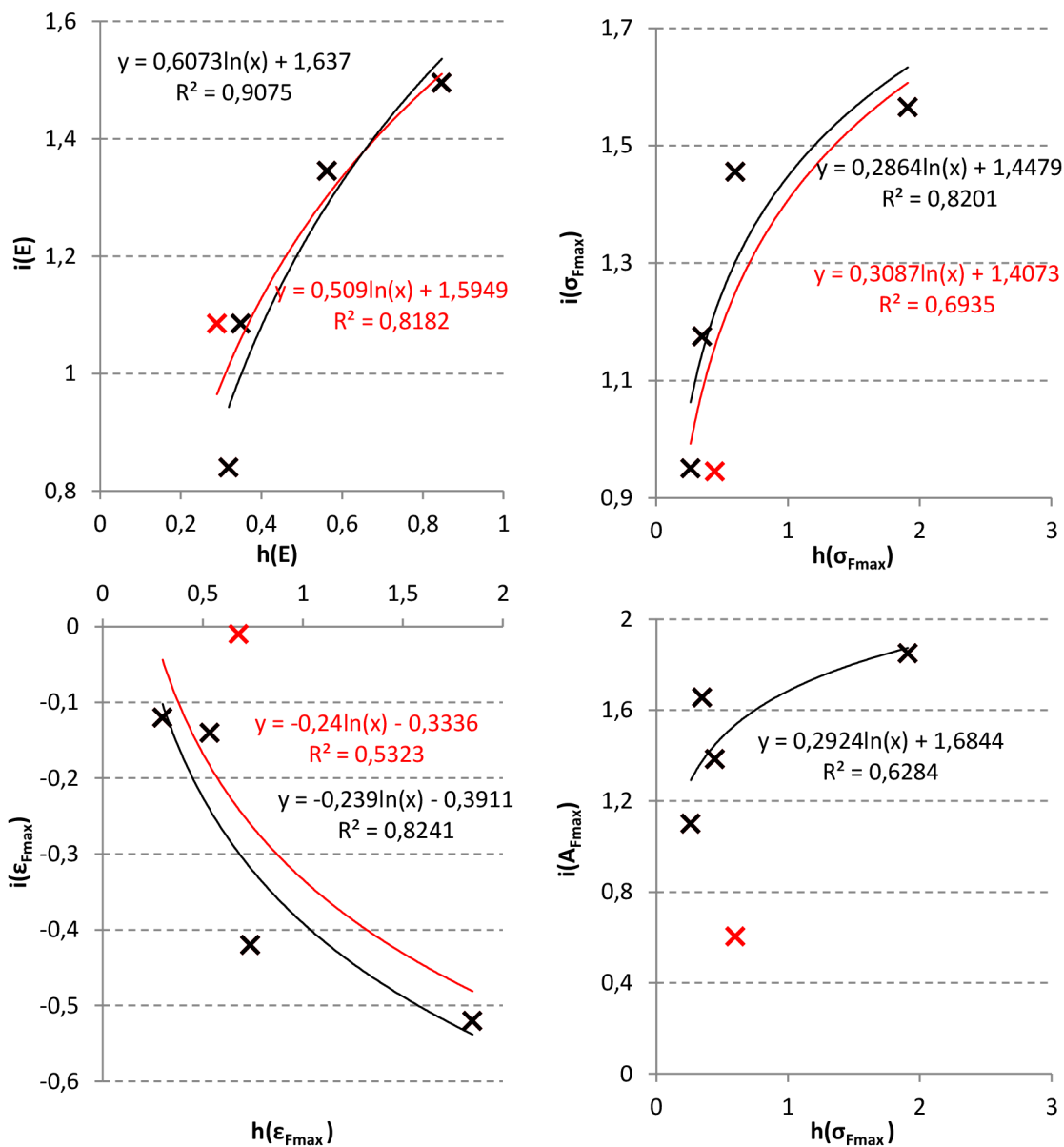
Obr. 60: Proložení hodnot $h(z)$ ze vztahů (153)-(156) platných pro popis E_{2nr} (vlevo nahoře), $\sigma_{2nr,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\varepsilon_{2nr,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{2nr,Fmax}$ (vpravo dole) pro vyztužené systémy plněné pryží frakce S_1 obsahující matrice č.2-6 uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (88)-(91). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



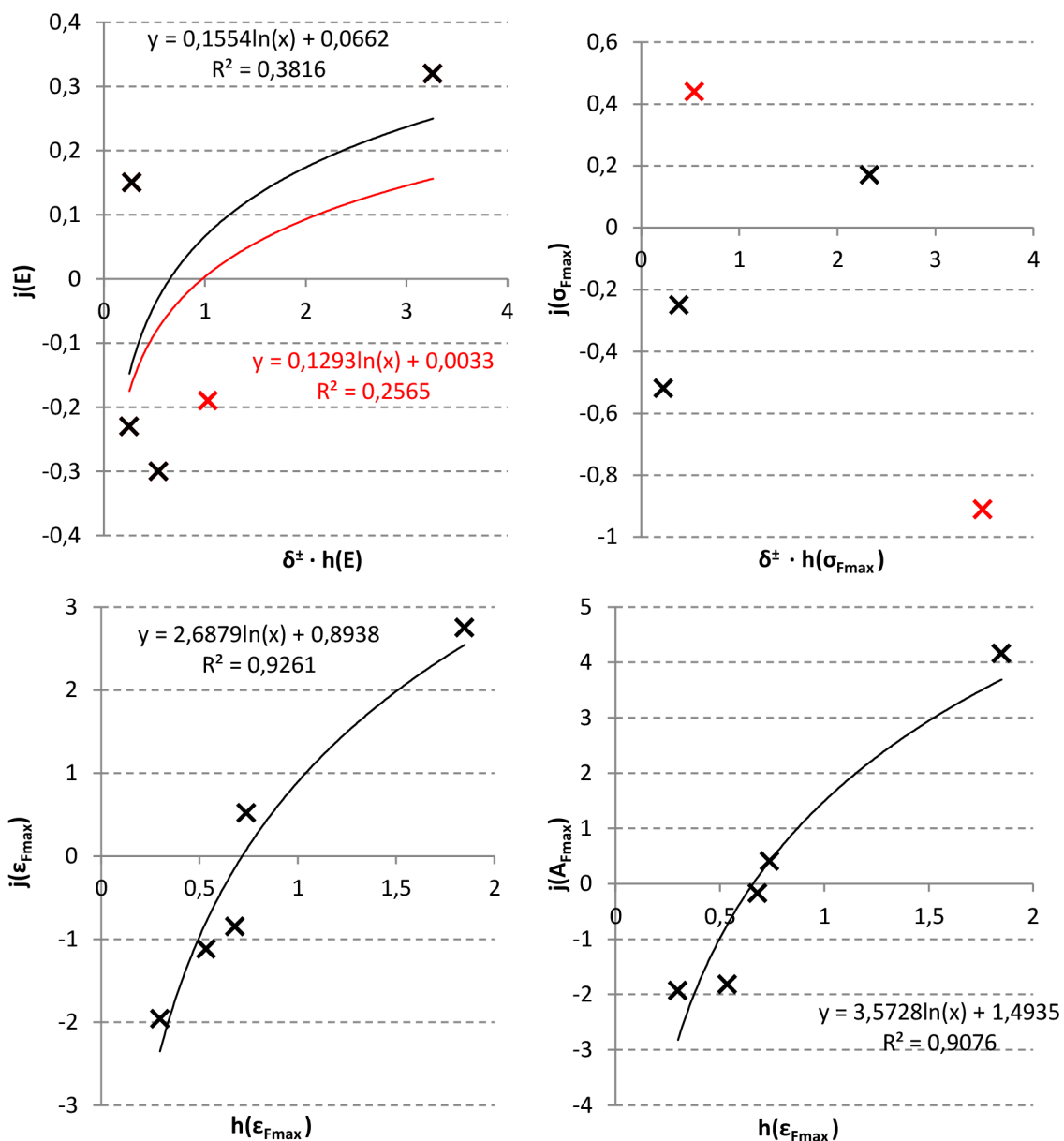
Obr. 61: Proložení hodnot mocniny $i(z)$ ze vztahů (153)-(156) platných pro popis E_{2nr} (vlevo nahoře), $\sigma_{2nr,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{2nr,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{2nr,Fmax}$ (vpravo dole) pro vyztužené systémy plněné pryží frakce S_1 obsahující matrice č.2-6 uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (88)-(91). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



Obr. 62: Proložení hodnot mocniny $j(z)$ ze vztahů (153)-(156) platných pro popis E_{2nr} (vlevo nahoře), $\sigma_{2nr,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{2nr,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{2nr,Fmax}$ (vpravo dole) pro vyztužené systémy plněné pryží frakce S_1 obsahující matrice č.2-6 uvedené v **Tab. 10**. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získány fitováním dat ve vztazích (88)-(91). Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



Obr. 63: Proložení hodnot mocniny $i(z)$ ze vztahů (153)-(156) pro popis E_{2nr} (vlevo nahoře), $\sigma_{2nr,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{2nr,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{2nr,Fmax}$ (vpravo dole) pro vyztužené systémy plněné pryží frakce S_1 obsahující matrice č.2-6 uvedené v **Tab. 10**. Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).



Obr. 64: Proložení hodnot mocniny $j(z)$ ze vztahů (153)-(156) platných pro popis E_{2nr} (vlevo nahoře), $\sigma_{2nr,Fmax}$ (vpravo nahoře), $\epsilon_{2nr,Fmax}$ (vlevo dole) a $A_{2nr,Fmax}$ (vpravo dole) pro vyztužené systémy plněné pryží frakce S_1 obsahující matrice č.2-6 uvedené v **Tab. 10**. Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).

10 REJSTŘÍK ROVNIC, TABULEK A OBRÁZKŮ

Rejstřík rovnic: (rovnice)-strana

(1)-24	(25)-35	(49)-39	(73)-54	(97)-77	(121)-80	(145)-89	(169)-119
(2)-31	(26)-35	(50)-39	(74)-54	(98)-77	(122)-80	(146)-89	(170)-119
(3)-31	(27)-35	(51)-40	(75)-54	(99)-78	(123)-81	(147)-89	(171)-119
(4)-32	(28)-35	(52)-40	(76)-71	(100)-78	(124)-81	(148)-89	(172)-119
(5)-32	(29)-36	(53)-40	(77)-72	(101)-78	(125)-81	(149)-90	(173)-119
(6)-32	(30)-36	(54)-40	(78)-72	(102)-78	(126)-82	(150)-90	(174)-119
(7)-32	(31)-36	(55)-49	(79)-72	(103)-78	(127)-82	(151)-90	(175)-119
(8)-32	(32)-36	(56)-50	(80)-72	(104)-79	(128)-84	(152)-90	(176)-119
(9)-32	(33)-37	(57)-50	(81)-72	(105)-79	(129)-84	(153)-90	(177)-127
(10)-32	(34)-37	(58)-50	(82)-72	(106)-79	(130)-84	(154)-90	(178)-127
(11)-32	(35)-37	(59)-50	(83)-72	(107)-79	(131)-84	(155)-90	(179)-127
(12)-32	(36)-37	(60)-50	(84)-73	(108)-79	(132)-85	(156)-90	(180)-131
(13)-33	(37)-37	(61)-51	(85)-74	(109)-79	(133)-85	(157)-91	(181)-131
(14)-33	(38)-38	(62)-51	(86)-74	(110)-79	(134)-86	(158)-91	(182)-131
(15)-33	(39)-38	(63)-52	(87)-74	(111)-79	(135)-86	(159)-91	(183)-131
(16)-34	(40)-38	(64)-52	(88)-75	(112)-79	(136)-87	(160)-91	(184)-131
(17)-34	(41)-38	(65)-52	(89)-75	(113)-79	(137)-87	(161)-116	(185)-131
(18)-34	(42)-38	(66)-53	(90)-75	(114)-79	(138)-87	(162)-116	(186)-131
(19)-34	(43)-38	(67)-53	(91)-75	(115)-79	(139)-87	(163)-116	(187)-131
(20)-34	(44)-38	(68)-54	(92)-76	(116)-80	(140)-87	(164)-116	
(21)-34	(45)-38	(69)-54	(93)-76	(117)-80	(141)-87	(165)-116	
(22)-35	(46)-38	(70)-54	(94)-76	(118)-80	(142)-88	(166)-116	
(23)-35	(47)-39	(71)-54	(95)-76	(119)-80	(143)-88	(167)-116	
(24)-35	(48)-39	(72)-54	(96)-77	(120)-80	(144)-88	(168)-116	

Rejstřík tabulek

Tab. 1 - str.17	Tab. 6 - str.42	Tab. 10 - str.57	Tab. 14 - str.61	Tab. 18 - str.116
Tab. 2 - str.18	Tab. 7 - str.43	Tab. 11 - str.57	Tab. 15 - str.61	Tab. 19 - str.119
Tab. 3 - str.20	Tab. 8 - str.44	Tab. 12 - str.57	Tab. 16 - str.78	Tab. 20 - str.127
Tab. 4 - str.23	Tab. 9 - str.49	Tab. 13 - str.61	Tab. 17 - str.79	Tab. 21 - str.131
Tab. 5 - str.24				

Rejstřík obrázků

Obr. 1 - str.9	Obr. 14 - str.40	Obr. 27 - str.76	Obr. 40 - str.108	Obr. 53 - str.123
Obr. 2 - str.9	Obr. 15 - str.43	Obr. 28 - str.77	Obr. 41 - str.109	Obr. 54 - str.124
Obr. 3 - str.10	Obr. 16 - str.44	Obr. 29 - str.83	Obr. 42 - str.110	Obr. 55 - str.125
Obr. 4 - str.10	Obr. 17 - str.45	Obr. 30 - str.86	Obr. 43 - str.111	Obr. 56 - str.126
Obr. 5 - str.21	Obr. 18 - str.45	Obr. 31 - str.102	Obr. 44 - str.112	Obr. 57 - str.128
Obr. 6 - str.21	Obr. 19 - str.46	Obr. 32 - str.102	Obr. 45 - str.113	Obr. 58 - str.129
Obr. 7 - str.22	Obr. 20 - str.53	Obr. 33 - str.103	Obr. 46 - str.114	Obr. 59 - str.130
Obr. 8 - str.22	Obr. 21 - str.55	Obr. 34 - str.103	Obr. 47 - str.115	Obr. 60 - str.132
Obr. 9 - str.25	Obr. 22 - str.65	Obr. 35 - str.104	Obr. 48 - str.117	Obr. 61 - str.133
Obr. 10 - str.33	Obr. 23 - str.66	Obr. 36 - str.104	Obr. 49 - str.118	Obr. 62 - str.134
Obr. 11 - str.36	Obr. 24 - str.67	Obr. 37 - str.105	Obr. 50 - str.120	Obr. 63 - str.135
Obr. 12 - str.39	Obr. 25 - str.68	Obr. 38 - str.106	Obr. 51 - str.121	Obr. 64 - str.136
Obr. 13 - str.39	Obr. 26 - str.69	Obr. 39 - str.107	Obr. 52 - str.122	