



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**MECHANICKÁ AKTIVACE CHEMICKÝCH REAKCÍ NA
FÁZOVÝCH ROZHRAŇÍCH MDF KOMPOZITU**

MECHANICAL ACTIVATION OF CHEMICAL REACTIONS AT INTERFACES OF MDF COMPOSITES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Matoušek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.

BRNO 2016



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0925/2015	Akademický rok: 2015/2016
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. David Matoušek	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Mechanická aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních MDF kompozitu

Zadání diplomové práce:

- literární rešerše
- optimalizace techniky pro provádění mechanické aktivace třením mezi dvěma tělesy typu minerál-polymer
- chemické a strukturní analýzy povrchu mezifázových rozhraní

Termín odevzdání diplomové práce: 19.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. David Matoušek
Student(ka)

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá studiem mechanické aktivace chemických reakcí na fázovém rozhraní MDF kompozitů.

MDF kompozity jsou perspektivním kompozitním materiálem na bázi polymer-cement. Vynikají zejména z hlediska pevností v tahu za ohybu. Za vysokými pevnostmi stojí vazebné interakce mezi polymerem a cementem, které vznikají v důsledku mechanické aktivace surovinové směsi ve fázi výroby.

Práce se zaměřuje na umělé vytvoření fázového rozhraní cement-polymer prostřednictvím styku ploch dvou vylisovaných tablet (polyvinylalkoholové a monokalciium aluminátové) a jeho aktivaci pomocí speciálně zkonstruovaného přístroje, který dosahuje dobré planparalelnosti aktivačních ploch a definovatelnost aktivačních podmínek (smyková rychlost, tlak). Po provedení experimentů mechanické aktivace za rozdílných podmínek jsou fázová rozhraní analyzována pomocí SEM, EDS, XPS a FT-IR.

ABSTRACT

The thesis deals with study of mechanochemical activation of chemical reactions at interphase of MDF composites.

MDF composites are high-perspective composite materials on polymer-cement base. They excel especially in terms of flexural strengths. High flexural strength is caused by binding interactions between the polymer and the cement. This interactions arise due to mechanochemical activation of raw material mixture at the stage of production.

This work focuses on the creation of artificial cement-polymer interphase by contacting the surfaces of two molded tablets (polyvinyl alcohol and monocalcium aluminate), activation of chemical reactions at interphase by means of specially designed apparatus, which achieves good plane-parallelism of activation surfaces and good definability of activation conditions (shear rate, pressure). After experiments under different conditions, the activated surfaces are analyzed by SEM, EDS, XPS and FT-IR.

KLÍČOVÁ SLOVA

macrodefect-free kompozit, MDF, XPS, SEM, mechanická aktivace, mechanochemie, tribologie, vysokosmykové namáhání, fázové rozhraní, polyvinylalkohol, monokalciium aluminát, CAC

KEYWORDS

macrodefect-free composite, MDF, XPS, SEM, mechanochemical activation, mechanochemistry, tribology, high-shear mixing, interphase, polyvinylalcohol, monocalcium aluminate, CAC

MATOUŠEK, D. *Mechanická aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních MDF kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. 79 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. František Šoukal, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Rád bych poděkoval vedoucímu své práce Ing. Františku Šoukalovi, Ph.D. za odborný dohled, trpělivost a cenné rady a tipy. Velký dík patří také Ing. Lukáši Kalinovi, Ph.D. za ochotnou pomoc při časově náročných měřeních. Dále musím poděkovat celému silikátnickému týmu za vstřícnost a ochotu při řešení dílčích problémů. Stejně tak i laboratoři kovů a koroze. Dále bych chtěl poděkovat rodině a přítelkyni, a to především za psychickou podporu v průběhu celého studia.

Práce vznikla za podpory projektu centra materiálového výzkumu na FCH VUT v Brně, reg. č. CZ.1.05/2.1.00/01.0012.

1	ÚVOD	5
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	6
2.1.	Mechanochemie a mechanická aktivace	6
2.1.1.	Vznik a vývoj mechanochemie.....	6
2.1.2.	Teorie mechanochemie.....	6
2.1.3.	Mechanochemie v průmyslu.....	9
2.1.4.	Mechanochemie ve vědě.....	9
2.2.	Kompozity na bázi polymer-cement.....	12
2.2.1.	Polymerem impregnované cementové materiály.....	12
2.2.2.	Polymerem modifikované cementové materiály.....	13
2.3.	Macrodefect-free kompozity	13
2.3.1.	Úvod do problematiky MDF kompozitů.....	13
2.3.2.	Suroviny pro přípravu MDF kompozitů.....	14
2.3.3.	Příprava MDF kompozitů.....	16
2.3.3.1.	Předmíchání.....	16
2.3.3.2.	Vysokosmykové mísení.....	16
2.3.3.3.	Formování.....	17
2.3.3.4.	Tuhnutí a tvrdnutí.....	17
2.3.4.	Struktura MDF kompozitů.....	17
2.3.4.1.	Nezhydratovaná cementová zrna.....	19
2.3.4.2.	Objemná polymerní fáze.....	19
2.3.4.3.	Mezifázová oblast.....	19
2.3.5.	Vlastnosti MDF kompozitů.....	21
2.3.6.	Omezení MDF kompozitů.....	21
2.3.6.1.	Smršťování v průběhu tvrdnutí.....	22
2.3.6.2.	Nízká odolnost MDF kompozitu proti vlhkosti.....	22
2.3.6.3.	Ekonomické hledisko výroby.....	23
2.3.7.	Aplikace MDF kompozitů.....	24
2.4.	Hlinitanový cement	24
2.4.1.	Charakteristika.....	24
2.4.2.	Výroba.....	24
2.4.3.	Chemické a mineralogické složení.....	25
2.4.4.	Hydratace.....	26
2.4.5.	Aplikace.....	27
2.5.	Polyvinylalkohol	28
2.5.1.	Charakteristika.....	28
2.5.2.	Výroba.....	29
2.5.3.	Síťování.....	29
2.5.4.	Aplikace.....	30

3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1.	Použité chemikálie	31
3.1.1.	CaO p.a. LachNer	31
3.1.2.	Al ₂ O ₃ – NABALOX® NO 325	31
3.1.3.	PVAI POVAL® 23-88 S2	31
3.2.	Příprava tablet	32
3.2.1.	PVAI tableta	32
3.2.2.	CA tableta	32
3.3.	Realizace experimentu mechanické aktivace	33
3.3.1.	Popis mechanického aktivátoru	33
3.3.2.	Proces mechanické aktivace	35
3.4.	Metody měření, použité přístroje	37
3.4.1.	Žárová mikroskopie	37
3.4.2.	Rentgenová difrakce (XRD)	38
3.4.3.	FT-IR spektroskopie	40
3.4.4.	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	40
3.4.5.	Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS, ESCA)	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	45
4.1.	Žárová mikroskopie	45
4.2.	XRD analýza	46
4.3.	FT-IR spektroskopie	47
4.4.	SEM mikroskopie a EDS analýza	48
4.4.1.	SEM a EDS analýza CA tablet	48
4.4.2.	SEM a EDS analýza PVAI tablety	54
4.5.	XPS	55
4.5.1.	XPS analýza neaktivovaných tablet	55
4.5.2.	XPS analýza aktivovaných CA tablet	57
4.5.3.	XPS analýza korundové tablety	58
4.5.4.	Shrnutí XPS analýz	58
4.5.5.	XPS analýza aktivovaných PVAI tablet	64
5	ZÁVĚR	65
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	67
7	SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	72
8	PŘÍLOHY	74
8.1.	XPS spektra aktivovaných CA tablet	74

1 ÚVOD

MDF kompozity jsou pokročilými materiály na bázi polymeru a cementu. Jako každý kompozitní materiál vykazují synergický efekt – výsledné vlastnosti materiálu jsou lepší, než pouhý součet vlastností dílčích složek. V důsledku výhodné kombinace vlastností polymeru a cementu se MDF kompozity řadí mezi jedinečný cementový materiál z hlediska pevností v tahu za ohybu. Jsou také nositeli dalších užitečných vlastností (chemická odolnost, mechanické vlastnosti, ekologičnost aj.) a několika nedostatků (voděodolnost, smršťování). To, čím se tyto materiály principiálně odlišují od konvenčních polymer-cementových kompozitů, jsou mechanicky aktivované interakce na fázovém rozhraní mezi polymerem a cementem v procesu výroby.

MDF kompozity se zabírají vědecké týmy více než 35 let – a to jak z hlediska teoretického tak i praktického. Teoretické práce se zaměřují na principy a mechanismy vzniku charakteristických vlastností, praktické řeší optimalizaci těchto vlastností a také výrobních procedur.

Cílem této práce je studovat efekt mechanické aktivace na rozhraní cement-polymer. K tomu je potřeba porozumět problematice mechanické aktivace a stejně tak problematice MDF kompozitů. Proto bude část práce tvořit literární rešerše na téma mechanické aktivace (teorie, výzkum, praxe), MDF kompozitů a surovin potřebných k jejich výrobě.

Druhá – experimentální část se bude zabývat umělým vytvořením rozhraní mezi cementem a polymerem, procesem mechanické aktivace chemických reakcí na uměle vytvořeném rozhraní prostřednictvím speciálně konstruovaného přístroje a analytickými metodami, kterými lze uměle vytvořená a mechanicky aktivovaná fázová rozhraní pozorovat.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Mechanochemie a mechanická aktivace

2.1.1. Vznik a vývoj mechanochemie

Mechanickou aktivaci lidstvo využívá od svých počátků, ale o její existenci jako takové začalo mít povědomí až od konce 19. století. Mechanickou aktivaci využívali pralidé při zakládání ohně pomocí křesadel, starověcí Egypťané při zlacení předmětů pomocí zlatého amalgámu (odstraňováním rtuti pomocí tření), nebo Řekové při výrobě elementární rtuti roztíráním rumělky s mědí. S vývojem civilizace rostlo i spektrum využití tohoto jevu. [1]

Za průkopníka mechanochemie je považován Carey Lea [2, 3], který se koncem 19. století zabýval mechanickým rozkladem stříbrných a rtuťnatých halogenidů na elementární prvky. Významným počinem byla jeho diferenciací mechanochemických procesů od termálních. Ve stejné době přišel Ostwald jako první s pojmem „mechanochemie“ ve své Učebnici obecné chemie. V této publikaci se zabýval vztahy mezi chemickou a mechanickou energií. [1, 4, 5]

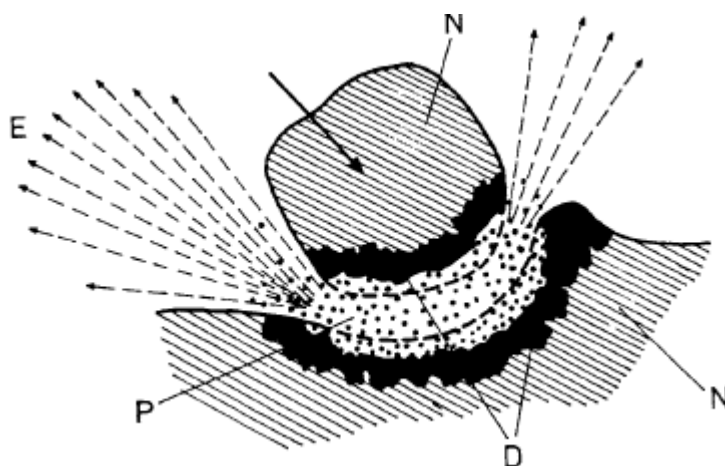
Roku 1984 přišel se základními a obecně platnými formulacemi mechanické aktivace Heinicke. [6] V dnešní době je mechanochemie předmětem zájmu výzkumných týmů (viz odstavec 2.1.4.) a je úspěšně využívána v průmyslu (viz odstavec 2.1.3.).

2.1.2. Teorie mechanochemie

Mechanochemie je odvětvím chemie, které se zabývá chemickými a fyzikálně-chemickými transformacemi látek ve všech skupenstvích, způsobenými účinkem mechanické energie. Blízkou vědou mechanochemii je tribochemie, kterou lze definovat jako odvětví chemie, zabývající se chemickými a fyzikálně-chemickými změnami pevných látek, způsobených vlivem mechanické energie. [6]

Mechanická aktivace je velmi komplexní proces, který zahrnuje více mechanismů. Proto existuje několik teorií sloužících k popisu tohoto děje. Jejich společnými rysy jsou narušení struktur, růst specifického povrchu pevných látek a fázové a energetické změny. [6] Mechanochemické modely shrnul Baláž následovně: [7]

- Magma-plasma model – velké množství energie je uvolněno v místě kolize částic. Soustředěním relativně velkého množství energie do malého prostoru se formuje triboplasma, která je charakteristická uvolňováním fragmentů, elektronů a fotonů v krátkém časovém intervalu. Rozlišovány jsou procesy probíhající v plasmatu od těch, probíhajících na povrchu částic, které jsou excitovaném stavu. Schéma magma-plasma modelu je vyobrazeno na obr. 1. [8]



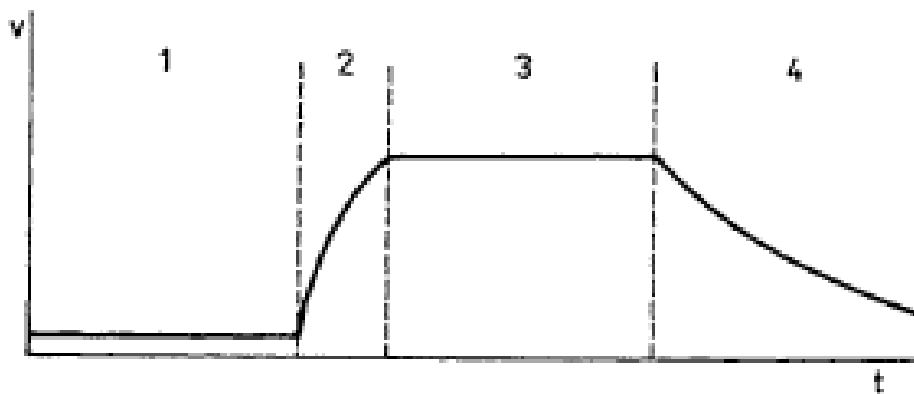
Obr. 1 Magma-plasma model (*E – exoemise, N – původní struktura, P – plasma, D – neuspořádaná struktura*) [8]

- Hierarchický model – navazuje na magma-plasma model a zahrnuje koncept hierarchie energetických stavů způsobených mechanickou aktivací. Různé energetické stavy jsou charakterizovány rozdílnými relaxačními časy. Energetické stavy a jejich relaxační časy jsou uvedeny v tab. 1. Nejvíce excitované stavy mají nejkratší relaxační časy a stavy s nižší excitací se navzájem doprovázejí při disipaci energie. Krátký život triboplasmy neumožňuje dosažení rovnovážné teploty, a proto mechanochemické děje nemohou být popsány zákony termodynamiky. Děje v triboplasmě mají stochastický charakter. Triboplasma dynamicky přechází do fáze zvané edge-plasma a post-plasma, kde dochází k procesům jako je rekombinace produktů plasm, lomové procesy, propagace fotonů a emise elektronů a fotonů. Tyto emise mají důležitou funkci při iniciaci chemických reakcí. [9]

Tab. 1: Relaxační časy excitačních procesů v mech. aktivovaných pevných látkách [9]

Excitační proces	Relaxační čas	Excitační proces	Relaxační čas
Rázový proces	$> 10^{-6}$ s	Defekty v mříži	$10^{-7} - 10^6$ s
Triboplasma	$< 10^{-7}$ s	Pohyb dislokací	$10^5 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Výboj plynu	$\sim 10^{-7}$ s	Vibrace mříže	$10^{-9} - 10^{-10}$ s
„Horká místa“	$10^{-3} - 10^{-4}$ s	Vznik lomu	$10 - 10^3 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
Elektrostatické nabíjení	$10^2 - 10^5$ s	Vznik nového povrchu	$1 - 10^2$ s ($1,3 \cdot 10^{-4}$ Pa)
Exoemise	$10^{-6} - 10^5$ s	Životnost excitovaných metastabilních stavů	$< 10^{-6}$ s (10^5 Pa)
Triboluminiscence	$10^{-7} - 10^3$ s		

- Obecný kinetický model [9] – model je popsán diagramem mechanochemického průběhu reakce na obr. 2. Na křivce je vidět, že dokud nedojde k mechanickému namáhání je reakční rychlost nízká (je funkcí teploty a řídí ji tepelné excitace). Vložení mechanické energie dochází k nárůstu reakční rychlosti do určitého maxima, na kterém setrvává do ukončení mechanického namáhání. Poté rychlost reakce klesá.



Obr. 2 Diagram mechanochemického průběhu reakce (1 – nenamáhaná látka, 2 – vzestup rychlosti reakce, 3 – ustálený stav, 4 – úpadek reakce) [6]

- Dislokační teorie [10] – mechanické namáhání vede ke vzniku dislokací, formaci fononů a vzniku oblastí se zvýšenou chemickou aktivitou.
- Fononová teorie [11] – navazuje na dislokační teorii. Popisuje vznik, distribuci a vzájemné působení fononů.
- Teorie aktivních center s krátkou životností [12] – nově vzniklý povrch se není schopen stabilizovat v průběhu tepelné excitace. Během $10^{-4} - 10^{-7}$ s jsou chemické vazby náchylné k přeuspořádání, a tak vznikají aktivní centra. Ty zanikají relaxací přebytečné energie.
- Termodynamická teorie aktivního stavu [13] – aktivovaná pevná látka je termodynamicky a strukturně nestabilní při teplotách nad teplotou tání. Tuto nestabilitu vystihuje tzv. residuální Gibbsova energie ΔG

$$\Delta G = G_{\tau}^* - G_{\tau} \quad (1)$$

, kde G_{τ}^* je volná entalpie aktivované pevné látky a G_{τ} je volná entalpie neaktivované pevné látky. Residuální Gibbsova energie se skládá ze dvou příspěvků [14]

$$\Delta G = \Delta G_1^* + \Delta G_2^* \quad (2)$$

, kde ΔG_1^* je residuální povrchová energie a ΔG_2^* je energie formace defektů mříže. Z experimentálních hodnot pak může být residuální Gibbsova energie vypočtena dle vztahu:

$$\Delta G = -RT \ln \frac{K_p^*}{K_p} \quad (3)$$

K_p^* ... rovnovážná konstanta aktivované látky

K_p ... rovnovážná konstanta neaktivovaného stavu

- Kinetický model [4] – model, analyzující mechanochemické děje z pohledu limitních stavů. Rozpad látky je omezen buď procesem excitace a štěpením vazeb (např. tepelný rozklad), nebo následujícími procesy (např. přeměnou meziproductů vzniklých v primární fázi).
- Impulsní model – uvažuje, že kinetika reakce je determinována dobou kontaktu pevné látky s mlecími tělesy. [7]
- Teorie energetické rovnováhy [15] – dokazuje, že jednotlivé parametry a metody mechanické aktivace vedou k charakteristickým změnám v krystalové mříži.
- Analogický model [16] – model, založený na podobnosti energetických procesů při mletí s energetickými transfery v elektrickém obvodu.

2.1.3. Mechanochemie v průmyslu

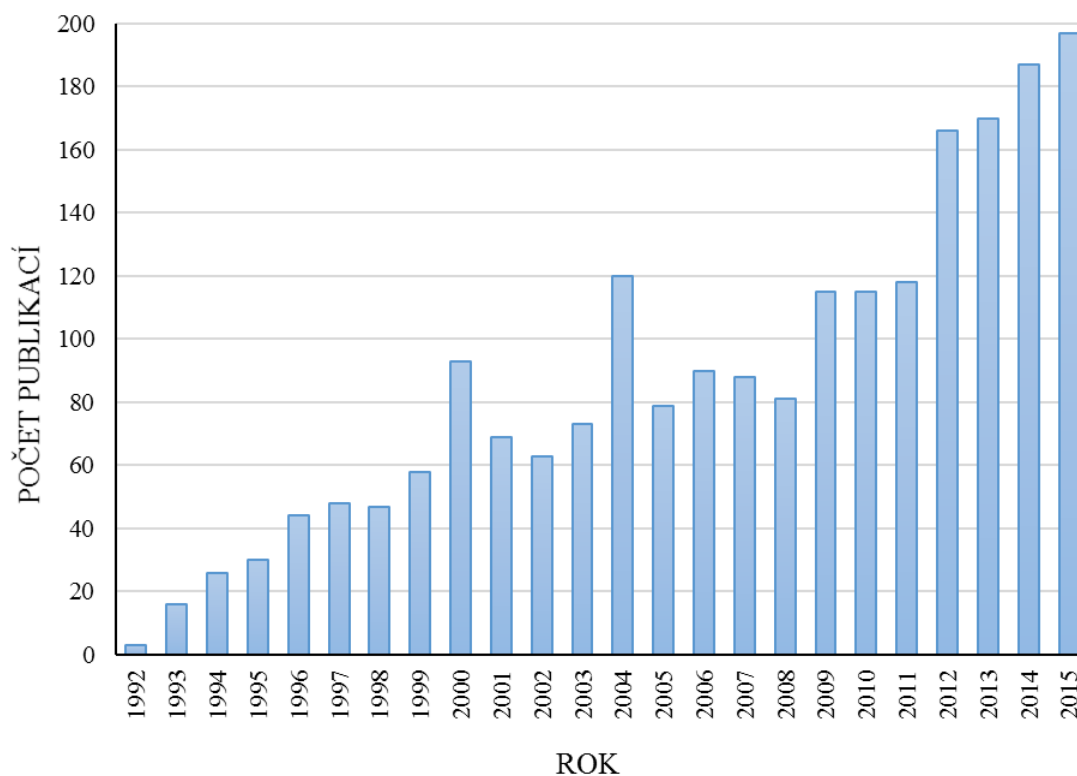
Mechanochemie je aplikována v průmyslu převážně prostřednictvím kulových mlýnů a jiných mlecích zařízení. Tímto způsobem je zpracována široká škála materiálů – od nerostů až po pokročilé materiály. Konkrétně je využívána např. ve zpracování nerostů a odpadů, přečišťování kovů, spalovacích reakcích, produkci ultra jemných práškovitých materiálů, výrobě jemných disperzí, zvětšování limitů rozpustnosti, zjemnění mikrostruktury matrice, formaci nanočástic, syntéze nových krystalických fází, formaci amorfních fází, legování obtížně legovatelných prvků a organických mechano-syntézách. [17]

V extraktivní metalurgii je mechanicky aktivována ruda před loužením kovů, za účelem dosažení co nejkonzentrovanejšího a nejčistšího roztoku, ze kterého může být kov snadno vysrážen. Např. při extraktivní výrobě Au a Ag je vhodné mechanické ošetření surovin za účelem zvýšení reaktivity. Mechanochemickou aktivací chalkopyritu s CuO vzniká CuSO₄, ze kterého lze Cu vyluhovat. Pro výrobu Zn, Cu, Ni a Co ze sulfidických rud je používán proces Activox. Jedná se o hydrometalurgický proces kombinující ultra jemné mletí s nízkými tlaky a teplotami, využívající oxidativní loužení. [17, 18]

Mechanické legování umožňuje produkci pokročilých materiálů pro speciální aplikace. Mletím konkrétních materiálů za optimalizovaných podmínek lze dosáhnout vzniku slitin, které nelze připravit žádnými konvenčně známými metodami. Takto lze vyrábět např. oxidickou disperzí posílené slitiny na bázi niklu a železa. [18]

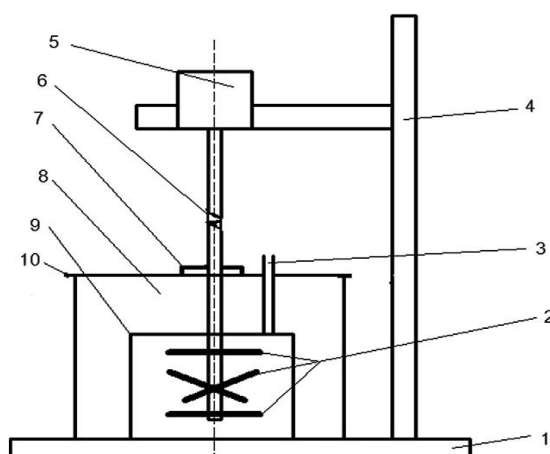
2.1.4. Mechanochemie ve vědě

Zájem o mechanochemii mezi výzkumnými týmy neustále roste (viz obr 3). Teoretické práce byly v dnešní době nahrazeny především praktickými výzkumy s konkrétními návrhy pro budoucí aplikace.



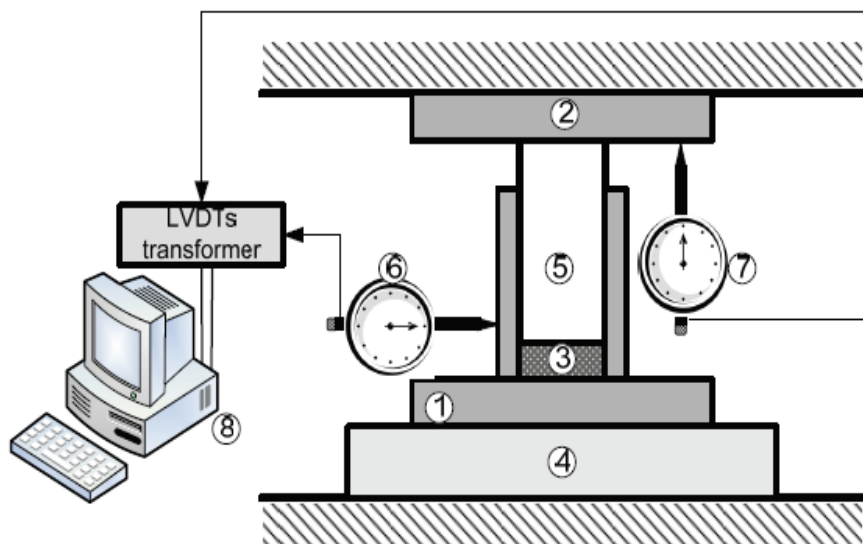
Obr. 3 Počet odborných publikací ve vědecké databázi Scopus obsahující ve svém názvu nebo klíčových slovech termíny mechanochemie, tribochemie či mechanická aktivace.

Chen a kol. se zabývali přípravou nanokrystalů MnFe_2O_4 – materiálu s výhodnými (především magnetickými) vlastnostmi a širokou aplikací v elektronice, mikrovlnných zařízeních atd. MnO_2 s práškovým Fe byly mlety ve speciálně navržené aparatuře (viz obr. 4) za současného působení mikrovln. Metodou mikrovlnami asistovaného kulového mletí bylo dosaženo syntézy nanokrystalů (20 nm) za nízkých teplot (do 100°C) s vyšší magnetizací, než u konvenčně používaných technik. [19]



Obr. 4 Náčrt aparatury pro mikrovlnově asistované kulové mletí (1 – podložka, 2 – míchadlo, 3 – vývod páry, 4 – stojan, 5 – motor, 6 – univerzální kloub, 7 – ochrana před radiací, 8 – mikrovlnná trouba, 9 – mlecí nádoba, 10 – víko) [19]

Pourghahramani a Forsberg charakterizovali strukturální změny hematitu v uzavřeném částicovém lůžku. Pro tato studia hematit mechanicky aktivovali pomocí pístového lisu dle obr. 5 při zatížení až 2000 kN. Absorpce energie byla dominantním faktorem při zmenšování částic a způsobovala strukturální změny. [20]



Obr. 5 Schéma aktivační aparatury dle Pourghahramaniho (1 – základna, 2 – horní část pístu, 3 – částicové lůžko, 4 – testovací zařízení, 5 – píst, 6+7 – externí senzory LDVT pro měření posunutí a expanze formy, 8 – počítač) [20]

Kumar a kol. zkoumali vliv mechanické aktivace na geopolymerizaci popílků z tepelné elektrárny za laboratorních i zvýšených teplot. Mechanická aktivace byla prováděna pomocí excentrického vibračního mlýnu. Bylo dokázáno, že mechanická aktivace zvyšuje reaktivitu popílku a v důsledku způsobí strukturální změny geopolymeru (vyšší míra geopolymerace). Zlepšení fyzikálních vlastností se vztahuje k těmto strukturálním změnám. [21] Na Kumarovy objevy navázali Marjanović a kol. Zjistili, že aktivované popílků vyžadují na geopolymeraci méně vody, a že mechanická aktivace popílků neovlivňuje jejich mineralogické složení, ale pouze stupeň krystalinity (téměř kompletní amorfizace některých minerálů). Výrazného nárůstu reaktivity popílků dosáhli již při 15 minutách mletí v planetárním kulovém mlýnu. [22]

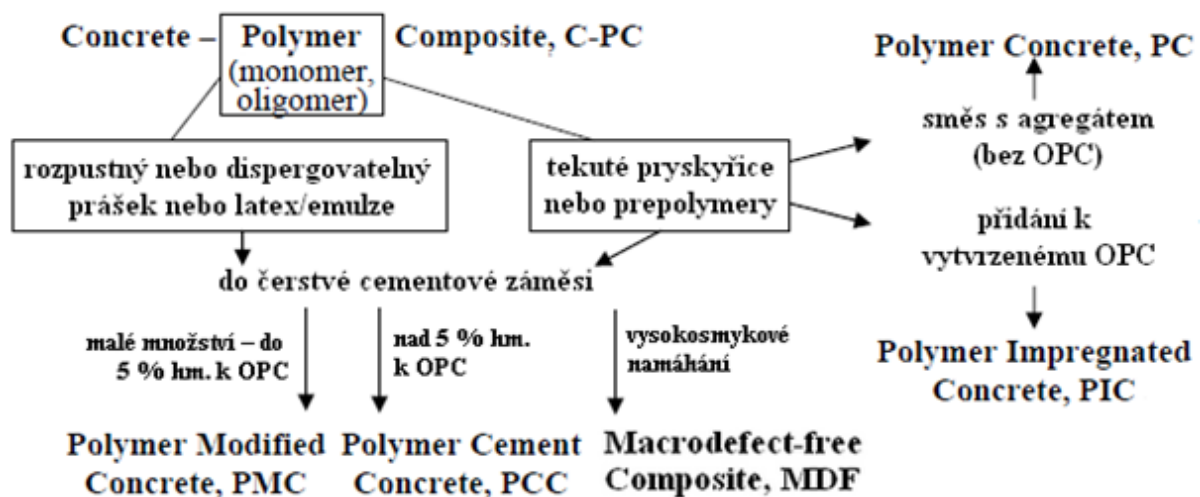
Yuan a kol. využili mechanickou aktivaci při likvidaci odpadů, konkrétně CRT obrazovek. Mechanickou předúpravou drceného skla z katodových výbojek pomocí planetárního kulového mlýnu bylo dosaženo fyzikálně-chemických změn (zpřetrhání vazeb, formace defektů ve struktuře skla aj.). Touto cestou se podařilo vytěžit (luhováním v kyselině dusičné a vysrážením pomocí síry) až 92,5 % olova v podobě sulfidu. Tento způsob se jeví jako vhodný i pro likvidaci jiných typů skel. [23]

V oblasti syntetických polymerů aplikovali mechanochemii Larsen a Boydston. Vyvinuli elastomerní PUR materiál reagující na kompresi (řádově 10 MPa) vytvářením mechanopórů a uvolňováním malých organických molekul z polymerní sítě. To může být využito při výrobě nosičů léčiv, senzorů, katalyzátorů atd. [24]

Liu a kol. zkoušeli vysokoteplotním mechanickým namáháním modifikovat oxidy železa pomocí epoxidové pryskyřice za účelem zlepšení korozní odolnosti. Za tímto účelem použili kulové mlecí zařízení v kombinaci s teplotně-regulačním systémem. 5hodinovou mechanickou aktivací oxidu železa s epoxidovou pryskyřicí při 120 °C dosáhli zlepšených disperzních vlastností a vyšší kompatibility mezi Fe a pryskyřicí. Bylo dosaženo i vyšší korozní odolnosti povlaku na této bázi na uhlíkové oceli. [25]

2.2. Kompozity na bázi polymer-cement

Ve 20. letech minulého století bylo zjištěno, že kombinací cementu s polymery je možné na základě synergického efektu získat materiály s výhodnějšími vlastnostmi, než jaké mají samostatné složky. Tyto materiály jsou označovány jako C-PC. Polymery je možné kombinovat s cementy několika způsoby, které popsal Odler [26] a doplnil Czarnecki (viz obr. 6): [27]



Obr. 6 Schéma dělení C-PC dle Czarneckého [27]

2.2.1. Polymerem impregnované cementové materiály

V případě PIC je polymer nanášen na povrch předem vytvrzeného cementového materiálu. Polymer (nejčastěji PS nebo PMMA) je na cementový základ (obvykle OPC) nanášen v podobě nízko-viskózního polymerního prekurzoru s následnou polymerací nebo v podobě polymerního roztoku, kdy je odpařeno rozpouštědlo. Výsledkem je vznik polymerní vrstvy v původních pórech.

Podmínkou správné impregnace je, aby byl cement zcela zhydratován a v pórech se nenacházela zbytková voda. Proto impregnaci předchází vysoušení materiálu. Samotná impregnace probíhá ve vakuu. Po nanesení je zvýšen tlak na 50-100 kPa, čímž je polymer zatlačen do pórů. Polymerace je prováděna několika způsoby jako např. zvýšením teploty nebo radiační technikou.

Výsledné vlastnosti jsou ovlivněny chemickým složením, viskozitou polymeru, geometrií a pórovitostí impregnovaného tělesa, aplikovaným impregnačním tlakem atd. PIC ve výsledku dosahují i několikanásobné pevnosti, vyšší chemické odolnosti a mrazuvzdornosti. Záporům je vyšší křehkost a horší odolnost vůči vysokým teplotám. [26, 28]

2.2.2. Polymerem modifikované cementové materiály

PMC vznikají přimícháním polymerní disperze (nejčastěji PVAc, PVC, epoxidu, PA, latexu aj.) do čerstvé cementové pasty (obvykle OPC) za vzniku kombinovaného cement-polymerního systému.

Míšením a vytvrzováním vznikají dvě trojrozměrné sítě – polymerní a cementová, které se navzájem prostupují. Přítomnost polymerní disperze nepříznivě ovlivňuje rychlost hydratace v důsledku vzniku difúzní bariéry v okolí nezhydratovaných cementových zrn. Toto zpomalení vzniku hydratačních produktů zlepšuje fyzikálně-mechanické vlastnosti materiálu, jako např. adhezi, chemickou a korozní odolnost, voděodolnost, oteřuvzdornost atd. Teplotní odolnost PMC je limitována teplotní odolností polymeru. [26, 28]

Dle Czarnického lze materiály popsané Odlerem jako PMC rozdělit následovně: [27]

- PMC (LMC) obsahují polymer do 5 % hm., kde polymer zastává především reologickou funkci ve směsi
- PCC je kompozit, kde je nereaktivní polymer (premix PCC) nebo reaktivní monomer přidán (postmix PCC) do čerstvé cementové směsi.
- PC jsou tvořeny polymerním pojivem a agregátem, který neobsahuje OPC.

2.3. Macrodefect-free kompozity

MDF kompozity (MDF cementy, organocementové kompozity nebo vysokopevnostní cement-polymer kompozity) jsou cementovým, polymerem modifikovaným a speciálně zpracovaným materiálem. Speciálním zpracováním rozumíme vysokosmykové namáhání surovinové směsi při výrobě, kdy dochází k mechanické aktivaci chemických reakcí a vzniku silných a slabých vazebných interakcí mezi oběma fázemi. Narozdíl od PMC tedy nejsou 3D struktury pouze prostoupeny, ale také spojeny vazbami. To je důvodem vysokých pevností MDF kompozitů. [28, 29]

Definice dle Drábika [29] zní: „MDF kompozity jsou chemicky vázané keramické materiály prosté makrodefektů, typických pro cementové materiály.“

2.3.1. Úvod do problematiky MDF kompozitů

Za vynálezce MDF kompozitů je považován Birchall a kol. [30] resp. britská společnost Imperial Chemical Industries. Počátkem 80. let 20. století byl jimi připraven a následně patentován mechanicky aktivovaný kompozitní materiál z CAC a PVAc-PVAI kopolymeru. Tento materiál vykazoval obzvláště vysoké pevnosti v tlaku za ohybu (70 MPa) oproti klasickým betonům (20 MPa).

Původně se předpokládalo, že za neobvyklé pevnosti může absence makrodefektů ve struktuře – proto byl tento materiál pojmenován macrodefect-free cement. Funkce polymeru měla být pouze reologická – polymer měl vyplňovat póry a defekty v materiálu. Kendall a kol. [31] vysvětlovali pevnosti pomocí teorie eliminace kritických trhlin v materiálu. Podstatou této teorie bylo, že pevnost materiálu v tahu je funkcí celkové porosity a také kritické velikosti trhliny. To v případě absence pórů udává Griffithova rovnice ve tvaru: [29]

$$\sigma = \sqrt{\frac{E_0 R_0 (1-p)^3 e^{-kp}}{\pi \cdot c}} \quad (4)$$

σ ... pevnost v tahu

c ... poloměr kritické trhliny

E_0 ... modul pružnosti při nulové pórovitosti

R_0 ... lomová energie při nulové pórovitosti

p ... pórovitost

k ... boltzmannova konst.

Poopolou a kol. [32] a Rodgerem a kol. [33] bylo ještě v 80. letech 20. století dokázáno, že sám polymer se chemickými a fyzikálními interakcemi podílí na procesu zvyšujícím pevnost materiálu a také, že ve struktuře MDF kompozitů tvoří souvislou fázi. [29] Současný pohled na funkci polymeru ve struktuře MDF kompozitů je rozebrán v kapitole 2.3.4.

Předmětem zájmu je v současné době optimalizace vlastností MDF kompozitů tak, aby tyto materiály mohly být vyráběny v průmyslovém měřítku. Touto optimalizací je myšleno zvýšení odolnosti proti vlhkosti (kapitola 2.3.6.2) a také vylepšování fyzikálně-mechanických vlastností na základě změn ve složení surovin a ve výrobních postupech.

2.3.2. Suroviny pro přípravu MDF kompozitů

Složení MDF kompozitů se v literatuře různí. Obecně se používá anorganický cement, organický polymer a voda. Pro kompozitní pastu je typický nízký vodní součinitel w/c do 0,2. Vodní součinitel se různí v závislosti na typu cementu a také na obsahu polymeru. Kombinace polymerů s cementy dohledané v literatuře jsou uvedeny v tabulce 2.

Tab. 2 Použité kombinace polymer/cement při výrobě MDF kompozitu: [34]

Autor	rok	polymer	cement	w/c poměr
Mojumdar	2006	BA/AN, škrob, rozpustný PP	OPC, SAFB, Al ₂ O ₃ směsi	0,2
Birchall a kol.	1994	PVAA, 0,1% glycerol	CA (Secar 71)	0,0167
Mojumdar	2004	PBA, SACP, PP	OPC, SAFB, Al ₂ O ₃ směsi	0,08-0,2
Zhihong a kol.	2003	AAM – monomer a modifikátor	OPC, SAC	cca 0,195
Drábik a kol.	2001	HPMC, PP(aq + s)	SAFB:OPC; 85:15	0,2
Shafer a kol.	1989	PVA, novolakové epoxidy	CAC	0,115 + tepelná úprava
Titchell	1991	PVAI, HPMC	OPC, CAC	-
Pushpalal	1997	fenolová pryskyřice – monomer a modifikátor	HAC	0,01 – voda generována in situ

Nejčastěji jsou připravovány kompozity dle Birchalla, kde jsou hlavními surovinami PVAI a CAC. Do surovinové směsi je přidáván i glycerol jako plastifikátor. Procentuální zastoupení složek ve směsi uvádí tabulka č. 3. Ekincioglu a kol. [35] se snažili optimalizovat složení tohoto typu MDF kompozitu. Nejlepších pevností dosáhli při použití CAC Secar 71 se 70% obsahem Al₂O₃ a PVAI hydrolyzovaného v rozmezí 80 – 87 % s poměrem w/c 0,11 – 0,15 a p/c 0,7.

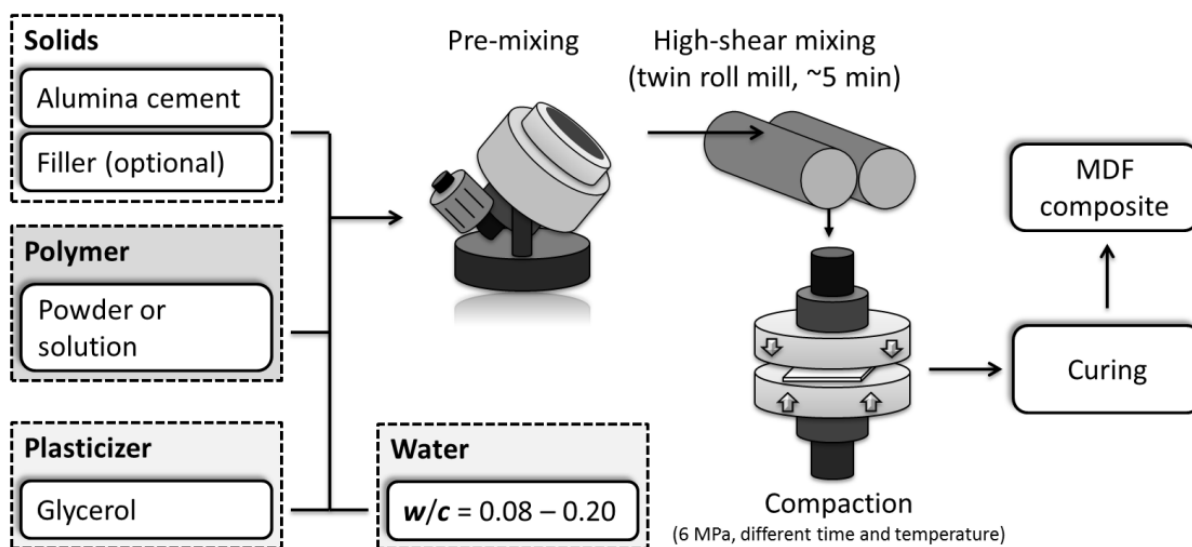
Častou kombinací je také PAA s OPC. S úspěchem se setkala také přidávání vláken jako výztuže do kompozitu. K tomuto účelu byla použita např. uhlíková nebo hliníková vlákna s objemovým obsahem 10 – 15 %. [36] Dalšími surovinami pro výrobu MDF kompozitů mohou být odpadní materiály podobně jako u výroby cementů (struska aj.) a také inertní materiály (alumina atd.).

Tab. 3 Procentuální zastoupení složek k výrobě MDF kompozitu dle Birchalla: [28]

anorganický cement	75 – 85 % hm.
organický polymer	5 – 10 % hm.
voda	8 – 15 % hm.
glycerol	0,3 – 0,6 % hm.

2.3.3. Příprava MDF kompozitů

Příprava MDF kompozitů je specifická vzhledem k nutnosti vysokosmykového namáhání surovinové směsi a následnému tvarování. Příprava probíhá dle schématu na obr. 7.



Obr. 7 Schéma přípravy MDF kompozitu [37]

2.3.3.1. Předmíchání

Předmíchání probíhá v běžných nízkosmykových mísících zařízeních jako např. planetová míchačka. Cílem tohoto kroku je předhomogenizace surovin za vzniku vlhké drolivé směsi.

2.3.3.2. Vysokosmykové mísení

Druhá fáze přípravy MDF kompozitů je z hlediska výsledných vlastností klíčová. V tomto kroku dochází k dosažení těsného uspořádání struktury s absencí makrodefektů a k mechanické aktivaci chemických reakcí mezi cementem a polymerem, což je příčinou vysokých pevností. V určitém rozumném rozmezí platí, že s dobou a mírou smykového namáhání rostou i pevnosti materiálu.

Drolivá směs z prvního kroku je převedena mezi válce tzv. twin-roll mixeru (obr. 8). Jedná se o zařízení sestávající ze dvou vodorovných sousedních válců, otáčejících se proti sobě různou rychlostí. Míra smykového namáhání je dána rychlostí otáčení válců a mezerou mezi válci (pohybuje se od 0,5 do 2 mm). Kompozitní směs může být namáhána smykovými rychlostmi přesahujícími 1000 s^{-1} . Doba vysokosmykového namáhání je cca 5 minut. Při tomto procesu probíhají reakce a děje uvedené v kapitole 2.3.4.3. S postupujícím časem se mění konzistence drolivé směsi a po několikanásobném propadnutí přes válce a opětovném vložení do mixeru dojde k přichycení hmoty na pomalejší z válců. Tím vznikne kompaktní kompozitní pasta (obr 8). S procesem vysokosmykového zpracování souvisí pokles objemu na 60 –70 % a také nárůst teploty, který vede až k zatuhnutí hmoty vlivem nechtěné hydratace cementu. Proto je twin-roll mixer vybaven vodním chlazením. [28, 38]



Obr. 8 kompozitní pasta na twin-roll mixeru [39]

2.3.3.3. Formování

Po sejmutí plátu MDF kompozitu z twin-roll mixeru může být materiál formován podobně, jako jsou formovány plasty. Zde hraje důležitou roli reologie MDF kompozitu. Ta musí být vhodná pro daný způsob formování – kalandrování, lisování, vstřikování, extruzi aj. Častým způsobem zpracování je lisování relativně nízkým tlakem (6 MPa).

2.3.3.4. Tuhnutí a tvrdnutí

Tuhnutí a tvrdnutí může probíhat na vlhkém vzduchu v peci za zvýšené teploty nebo za teploty laboratorní. Sušení za zvýšené teploty vylepšuje výsledné vlastnosti cementu. [40]

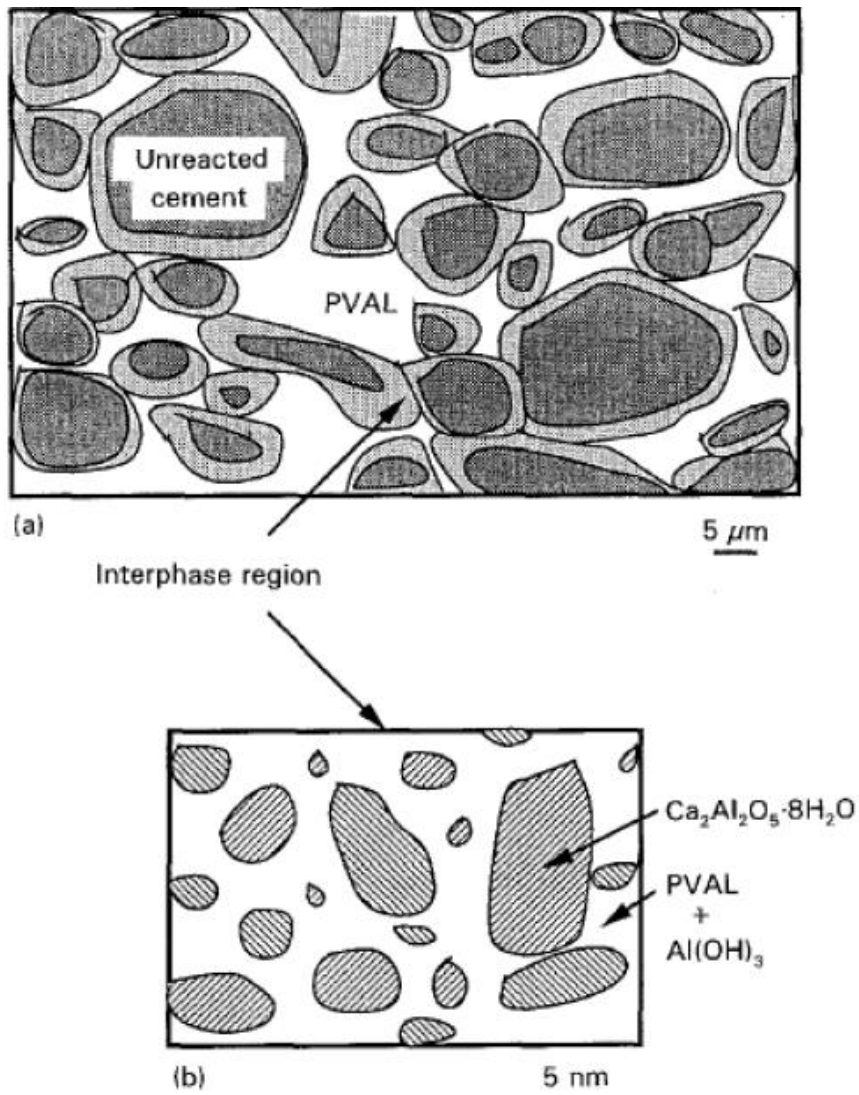
2.3.4. Struktura MDF kompozitů

Struktura MDF kompozitů je nositelem jejich charakteristických vlastností. Vyplývá ze složení a způsobu přípravy daného MDF kompozitu.

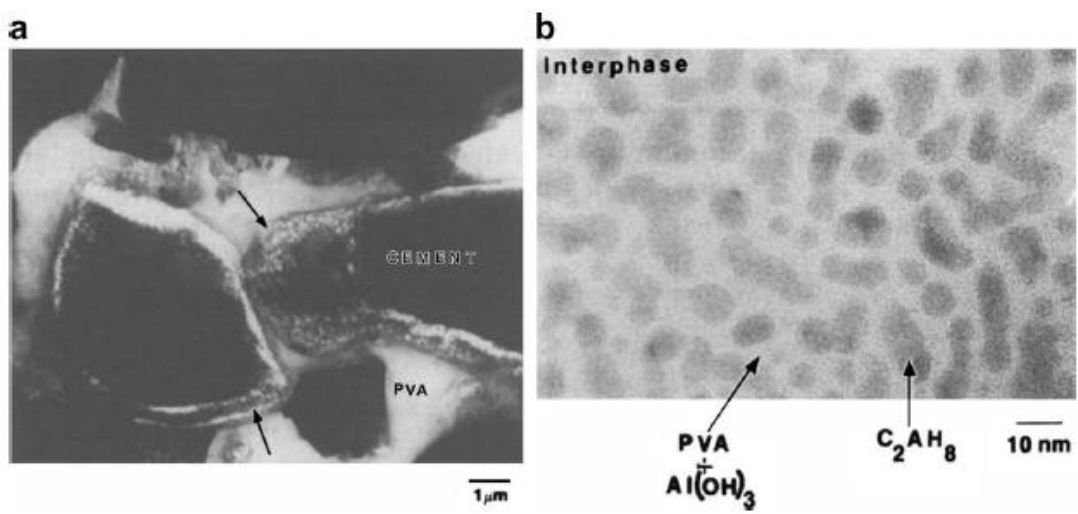
Mikrostruktura MDF kompozitů se skládá ze tří oblastí:

- nezhydratovaná cementová zrna
- objemná polymerní fáze
- mezifázová oblast

Mikrostruktura často bývá popisována jako těsně uspořádaná nezhydratovaná cementová zrna, která jsou obalená v hydratovaném cementu chemicky interagujícím s polymerní fází. Tato obalená zrna tvoří výztuž a jsou uložena v 3D polymerní síti. MDF kompozity považujeme za částicové kompozity s výztuží nepravidelného tvaru. Mikrostruktura je znázorněna na obr. 9. Mikrostruktura je pozorovatelná pomocí SEM – na obr. 10 se nachází SEM snímek zachycující mezifázovou oblast. [34, 41]



Obr. 9 Schéma mikrostruktury MDF kompozitů [42]



Obr. 10 Mikrostruktura MDF – SEM [43]

2.3.4.1. *Nezhydratovaná cementová zrna*

Nezhydratovaná cementová zrna se v mikrostruktuře vyskytují díky nízkému vodnímu součiniteli. Stechiometrický nedostatek vody brání cementu dosáhnout úplné hydratace. Desai a kol. [42] zjistili, že nahrazením 75 % cementu v MDF kompozitu inertním Al_2O_3 dochází ke zvýšení odolnosti proti vlhkosti. Proto se předpokládá, že nezhydratovaný cement se chová jako potenciální úložiště vlhkosti, když je MDF kompozit exponován ve vlhkém prostředí. Cement pohlcuje vodu, a tím vznikne kladný gradient umožňující vstup další vlhkosti. [34]

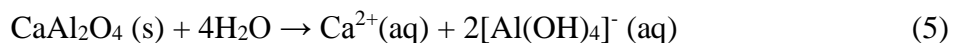
2.3.4.2. *Objemná polymerní fáze*

Zesíťovaný polymer tvoří spleť a spojitou trojrozměrnou síť napříč materiálem. Polymerní fáze je tedy matricí. Přes tuto síť je pravděpodobně transportována vlhkost do materiálu. Rozpustnost polymeru a jeho afinita k vodě determinuje odolnost MDF kompozitu proti vlhkosti.

2.3.4.3. *Mezifázová oblast*

Mezifázová oblast je nositelem nejdůležitější vlastnosti MDF kompozitů – pevnosti. Její vznik je zapříčiněn mechanochemickými procesy v průběhu vysokosmykového zpracování. Mechanismus vzniku mezifázové oblasti pro kompozity Birchalova typu je poměrně dobře objasněn.

V surovinové směsi je zásadité pH v důsledku přítomnosti cementu. Ve vodě se cement rozpouští za současného uvolňování iontů do vody. V případě CAC dochází rozpouštěním hlavní fáze CA k uvolňování iontů hliníku a vápníku dle rovnice:

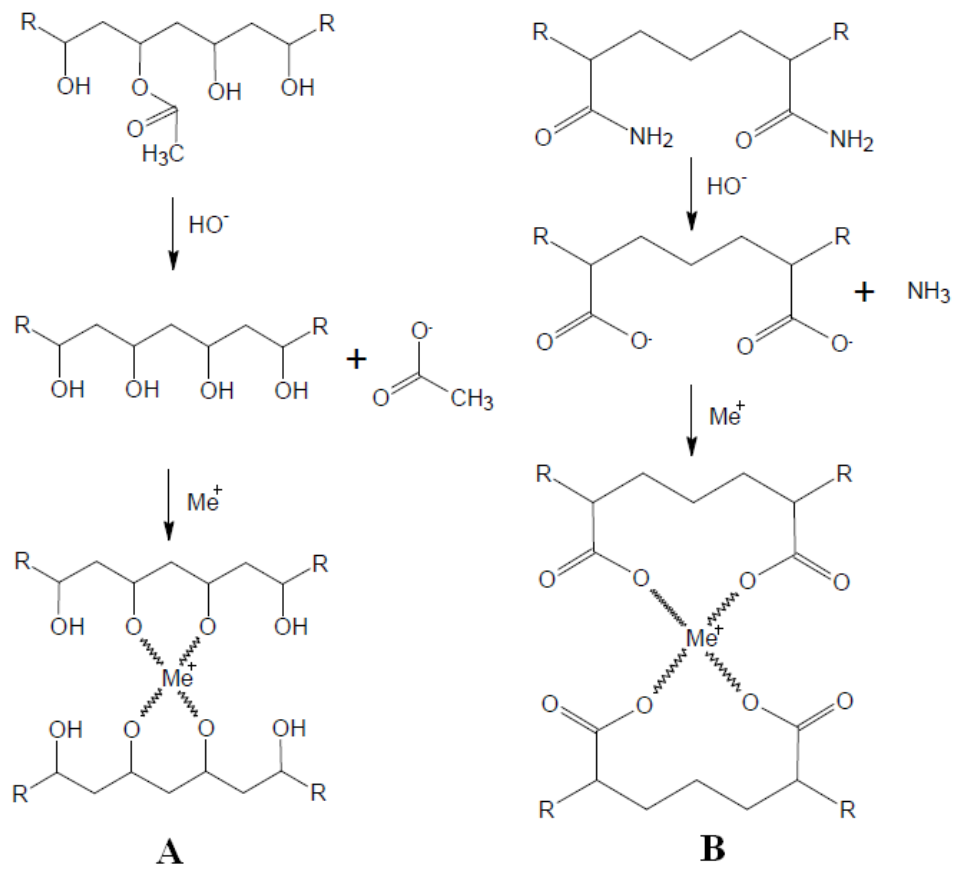


Ionty hliníku se vyskytují v komplexní formě jako $[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}$ a ionty vápníků ve formě $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (resp. Ca^{2+}). Polymerní řetězce jsou těmito ionty síťovány pomocí reakcí, aktivovaných mechanicky během procesu vysokosmykového míšení na twin-roll mixeru. Síťování (polykondenzace) PVAI pomocí tetrahydroxohlinitanového aniontu probíhá dle mechanismu uvedeného na obr. 11. Ca^{2+} ionty se podílí na doprovodné reakci – protože je PVAI zhydrolyzovaný jen částečně, dochází jeho další hydrolyzou k uvolňování acetátových skupin a jejich reakci s vápníkem za vzniku octanu vápenatého dle obr. 12. [28, 34, 42]

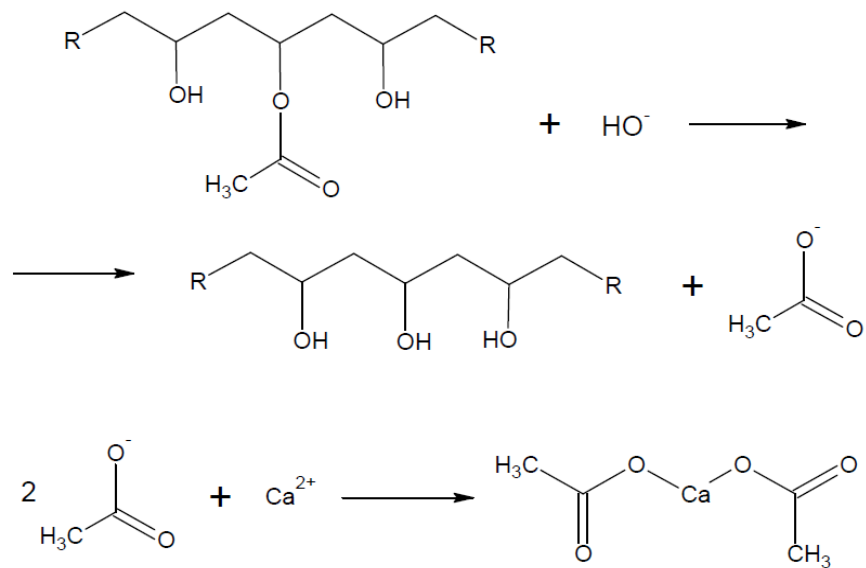
Mechanismus síťování byl ověřen Kalinou a kol. [44] pomocí metody XPS, kdy byly v mezifázovém prostoru CA-PVAI nalezeny vazby C-O-Al. Ekincioglu [35] tyto vazby úspěšně detekoval pomocí FT-IR. Bonapasta a kol. [45, 46] zjistili, že se Ca^{2+} ionty podílí i na síťování PVAI řetězců, ačkoliv v menší míře.

Naopak je tomu u systémů OPC-PAA, kde je hlavním síťujícím elementem právě Ca. PAA je hydrolyzován za uvolňování amoniaku a vzniku karboxylových skupin resp. karboxylových aniontů. Dále následuje síťování dle schématu na obr. 11 B. [28]

Krom zmiňovaných kovalentních vazeb se na soudržnosti polymerní a cementové fáze podílí i fyzikální síly, a to především Van der Waalsovy.



Obr. 11 Mechanismus polykondenzace PVAL (A) a PAA (B) řetězců [28]



Obr. 12 Vznik octanu vápenatého [28]

2.3.5. Vlastnosti MDF kompozitů

Vzhledem k faktu, že MDF kompozity nemají jednotný proces přípravy ani chemické složení, nemají ani jednotné vlastnosti. Obecně ale platí, že mají výborné vlastnosti mechanické (viz tab. 4, porovnání s jinými materiály v tab. 5). V porovnání s běžnými cementovými pastami mají při obdobné hustotě až $20 \times$ vyšší pevnost v tahu za ohybu. V případě MDF kompozitů na bázi CAC se hovoří o dvojnásobných pevnostech oproti MDF kompozitům s OPC systémy. MDF kompozity zpravidla vykazují i dobré dielektrické vlastnosti a ekologičnost. [28]

Tab. 4 Vlastnosti MDF kompozitů: [28]

Pevnost v tahu za ohybu	150 – 200 MPa
Pevnost v tlaku	300 MPa
Youngův modul pružnosti	50 GPa
Faktor kritického napětí	$3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$
Poissonův poměr	0,2
Hustota	$2\,500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$
Koeficient tepelné roztažnosti	$9,7 \cdot 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{K}$

Tab. 5 Vlastnosti materiálů: [47]

Materiál	Hustota [g/cm³]	Pevnost v ohybu [MPa]	Youngův modul [GPa]
MDF kompozit	2,3 – 2,5	>150	40 – 45
OPC	2,3	5 – 10	20 – 25
Ocel	7,8 – 8,1	–	210
Hliník	2,7	150 – 400	70
Sklo	2,5	70	70
Dřevo	1,0	100	10

Šoukal a kol. [39] se zabývali studiem vysokoteplotních vlastností MDF kompozitů. Při ohřevu nad T_g PVAI byl sledován pokles pevnosti vlivem měknutí polymeru. Nejprudší pokles pevnosti byl zaznamenán kolem $240 \text{ }^\circ\text{C}$ vlivem vysychání polymeru a rozpadu mezifázových interakcí. Dále s rostoucí teplotou klesala pevnost materiálu jen zanedbatelně a při teplotách nad $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ byl pozorován strmý nárůst pevnosti i modulu pružnosti v ohybu vlivem slinování materiálu a vzniku keramické vazby.

2.3.6. Omezení MDF kompozitů

V otázce praktického uplatnění MDF kompozitů se setkáváme s několika zásadními problémy:

- smršťování v průběhu tvrdnutí
- nízká odolnost proti vodě a vlhkosti
- ekonomické hledisko výroby

2.3.6.1. *Smršťování v průběhu tvrdnutí*

U MDF kompozitů dochází k nežádoucím změnám objemu v důsledku hydratace cementové fáze. Tyto objemové změny se týkají převážně CAC systémů a vycházejí z hydratačního mechanismu CAC uvedeného v kapitole 2.4.4. Při tvrdnutí a tuhnutí je vlivem reakcí polymeru s nezhydratovaným cementem narušena kinetika hydratačních reakcí. Dehydratací PVAI je přenesena rovnováha reakcí směrem k tvorbě objemnějších fází CAH_{10} a C_2AH_8 a konverze na stabilní a méně objemnou fázi C_3AH_6 je zpomalena. Následkem výše popsaného jevu je objemová ztráta cca 10 %. Z toho plyne výrazné snížení pevnosti a celistvosti struktury.

Smrštění by se mělo předcházet rychlou tvorbou fáze C_3AH_6 ještě v průběhu formování, kdy ještě materiál nedosáhne výsledného tvaru. [34]

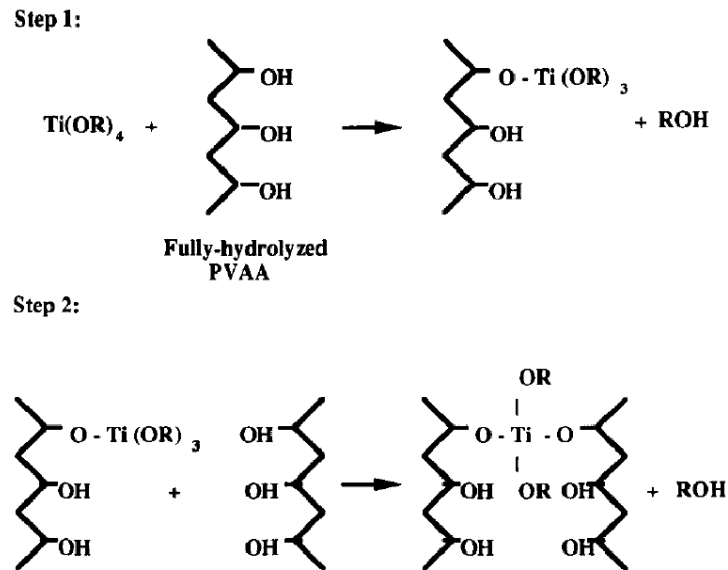
2.3.6.2. *Nízká odolnost MDF kompozitu proti vlhkosti*

Nízká odolnost MDF kompozitů vůči vodě a vlhkosti je nejzásadnějším a v literatuře nejčastěji řešeným problémem. Voda vniká do struktury MDF kompozitu přes polymerní fázi. Při tom dochází k bobtnání polymeru, což se projevuje nárůstem objemu a rozpadem matrice. Dále má voda vliv na mezifázové rozhraní, kde jsou narušovány interakce mezi polymerní a cementovou fází. Dle Santose a kol. [48] je příčinou ztrát pevností právě zánik fyzikálních interakcí (Van der Waalsových sil) v mezifázové oblasti vlivem acidobazických interakcí vody a polymeru. Voda interaguje s funkčními skupinami polymeru na úkor interakcí cement-polymer. Necelistvost struktury je způsobena i transportem vody přes polymerní síť až k nezhydratovaným cementovým zrnům, kde dochází k nežádoucí dodatečné hydrataci.

Výsledkem výše popsaných vlivů vody na strukturu je pokles pevností v ohybu o 55 % po ponoření ve vodě na 24 hod. Část pevnosti se po vysušení navrátí – nabobtnalý polymer je vysušen. Nevratné změny jsou přisuzovány hydratací cementových zrn. [34, 42]

Odolnost MDF kompozitů vůči vlhkosti lze vylepšit několika způsoby:

- Zesíťování polymeru – zesíťováním dochází ke zhutnění polymeru, a proto se stává méně prostupným pro vodu. Tím je omezen transport vlhkosti do struktury. [49] Másilko [50] v rámci dizertační práce zkoumal vliv komerčně vyráběných organotitanátových činidel Tyzor na pevnost MDF kompozitů. Dosáhl znatelně nižších úbytků pevností v ohybu po 24 h expozici ve 100% vlhkém prostředí i po uložení ve vodě (cca 5 – 10 %). Mechanismus síťování pomocí organo-titanátových činidel je uveden na obr. 13. Zesíťování polymeru s sebou nese komplikace v podobě zhoršeného reologického chování pasty.



Obr. 13 Síťování PVAI [49]

- Volba vhodných surovin – CAC i PVAI jsou z hlediska odolnosti proti vlhkosti nevýhodné suroviny. Volbou cementových fází jako OPC či SAFB bylo dosaženo zvýšené odolnosti proti vlhkosti. Santos a kol. [48] zkoumali vliv různě hydrolyzovaného PVAI. Vyšší tvrdosti dosahovaly vzorky s nízkým stupněm hydrolyzy a nízkou molekulovou hmotností. Alternativou PVAI jsou také polyfosfát sodný, HPMC nebo BA/AN. [34] Do surovinové směsi se přidává i inertní výplň místo části cementu, aby byl snížen obsah reaktivní složky. [42]
- Odstranění hygroskopické fáze – hygroskopická polymerní fáze je rozložena vysokou teplotou (500 °C) a dále je do struktury vkomponován tepelně odolný polymer. Titchel a kol. [51] tepelně ošetřili CAC-PVAI kompozit a dosáhli nulové ztráty pevnosti po 48 h expozici ve vodě. [34]
- In situ polymerace – iniciátor zahájí polymeraci prekurzoru v průběhu hydratace cementu. Takto připravený OPC/SAFB/struska-AAM MDF kompozit vykazoval stálé pevnosti po 4 měsíční expozici ve vodě. [52]
- Změna podmínek tvrdnutí a post-hydratace – za účelem dosažení vyššího podílu stabilnějších hydratačních produktů a většího množství hydratovaného cementu. [34]

2.3.6.3. Ekonomické hledisko výroby

MDF kompozity jsou stále poměrně mladým materiálem. Především otázka odolnosti proti vlhkosti nebyla zcela vyřešena. Z toho důvodu ještě nebylo možné najít široké uplatnění MDF kompozitů v praxi. Jejich aplikace je prozatím zvažována pouze za speciálními účely, a proto nelze hovořit o masové produkci. Přičemž právě vysoká poptávka by snížila ekonomickou náročnost na výrobu materiálu.

Průmyslová výroba naráží na specifické přístrojové vybavení – twin-roll mixer, extrudér aj. a na vyšší cenu surovin. Proto je v dnešní době výroba MDF kompozitů ve velkém měřítku považována za neekonomickou.

2.3.7. Aplikace MDF kompozitů

Výhodné vlastnosti MDF kompozitů tyto materiály předurčují k využití v několika odvětvích. V konkrétních speciálních aplikacích by mohly nahrazovat materiály jako plasty, kovy či keramiku. Oproti kovům je výroba MDF kompozitů méně energeticky náročná. MDF kompozity navíc na rozdíl od kovů nepodléhají elektrochemické korozi. Běžné plasty jsou v praxi aplikovatelné v menším teplotním intervalu. U keramiky je problémem horší tvarovatelnost a energetická náročnost výroby.

MDF kompozity jsou potencionálně využitelné pro výrobu konstrukčních materiálů, stavebních materiálů, potrubí, žáruvzdorných materiálů, forem pro výrobu plastů, izolačních materiálů, nádrží odolných proti korozi atd.

2.4. Hlinitanový cement

2.4.1. Charakteristika

CAC cement patří mezi hydraulická pojiva fungující na bázi hydratace kalciumaluminátů. Patentován byl 1908 století J. Biedem a o několik let později byla zahájena průmyslová výroba. Pro své specifické vlastnosti bývá v literatuře řazen mezi speciální cementy. Tyto specifické vlastnosti jsou důsledkem zvýšeného obsahu hlinitanů. Patří mezi ně: [53, 54]

- pomalé počáteční tuhnutí, následované rychlým tvrdnutím (za 12 – 24 hod dosahuje stejných pevností jako OPC po 28 dnech)
- vysoké výsledné pevnosti (60 – 100 MPa)
- z dlouhodobého hlediska ztráty pevnosti a praskání vlivem konverze kalcium-hydroaluminátů
- velké množství uvolňovaného hydratačního tepla (tuhnutí i při -10 °C)
- vysoká odolnost vůči uhličitánům a síranům, nízká odolnost vůči alkalickým roztokům
- zvýšená žáruvzdornost (2000 °C)
- zvýšená otěruvzdornost
- vysoká cena (až pětinasobek OPC)

2.4.2. Výroba

Pro výrobu se používá bauxitu ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) a vápence (CaCO_3). Jedním z výrobních kritérií je nízký obsah SiO_2 v surovinové směsi, a to z důvodu zabránění vzniku C_2S a C_2AS .

CAC je nejčastěji vyráběn redukčním tavením surovin v elektrických obloukových či plamenných pecích. Nahrubo nadrcené suroviny jsou v peci zahřáty na tavicí teplotu cca 1600 °C. Tím dochází k dobrému slinutí až tavení. CA vzniká inkongruentním táním příslušných oxidů.

Chlazení probíhá rychle do 1400 °C (zamezení vzniku neaktivního C₂AS) a následně pomalu, aby došlo ke vzniku požadovaného mineralogického složení. Výhodou tohoto způsobu výroby je možnost zpracování bauxitu s vyšším obsahem železa, který se nachází ve většině evropských nalezišť. Oxidy železa jsou odstraněny ve formě surového Fe podobně, jako při výrobě železa ve vysokých pecích. CAC se nachází na povrchu namísto strusky. V elektrických obloukových pecích je možné podobným způsobem odstranit i křemík ve formě ferrosilicia. [53]

Další možností výroby je kontinuální výpal v rotačních pecích podobně jako u OPC. Tento způsob se v dnešní době uplatňuje zejména u HAC. Surovina v takovém případě musí být namleta jemně a slinována při teplotách 1250 °C. [53]

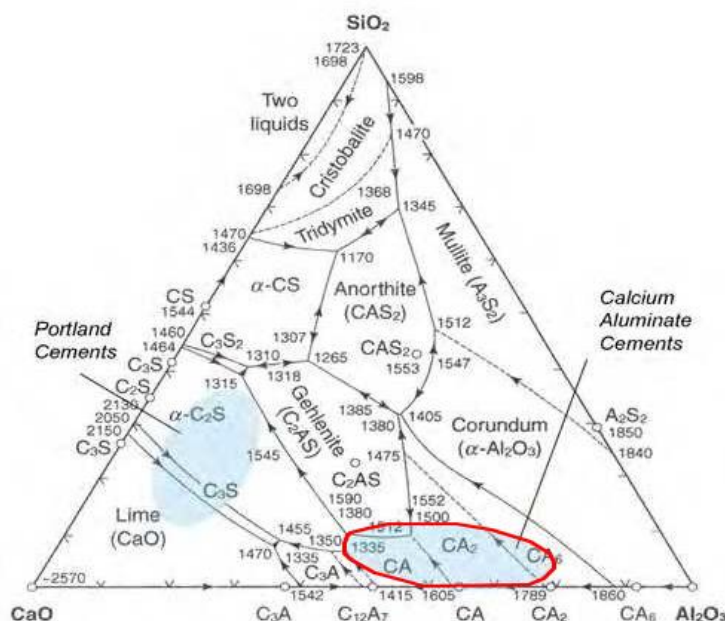
Produkt výpalu se rozemílá na práškový cement s nižší intenzitou, jelikož CAC reagují s vodou intenzivněji. [53]

2.4.3. Chemické a mineralogické složení

Hovoříme-li o oxidickém složení, CAC jsou tvořeny alespoň z 38 % Al₂O₃. Obsah Al₂O₃ může růst i nad 80 %, kdy už je tento oxid přítomen pouze ve formě inertního korundu. Zastoupení hlavních oxidů vystihuje ternární diagram soustavy Al₂O₃-CaO-SiO₂ na obr. 14. V CAC kolísá i zastoupení dalších oxidů – především Fe₂O₃. Chemické složení CAC je uvedeno v tabulce 6.

Tab. 6 Chemické složení CAC (hm. %): [54]

Oxid	hm. %	Oxid	hm. %
Al ₂ O ₃	38 – 82 (95)	TiO ₂	< 0,1 – 4
CaO	17 – 39	MgO	< 0,2 – 1,5
FeO + Fe ₂ O ₃	< 0,25 – 18	K ₂ O+Na ₂ O	< 0,4 – 0,7
SiO ₂	< 0,4 – 8	SO ₃	< 0,2 – 0,3



Obr. 14 Fázový diagram soustavy CaO-Al₂O₃-SiO₂ [55]

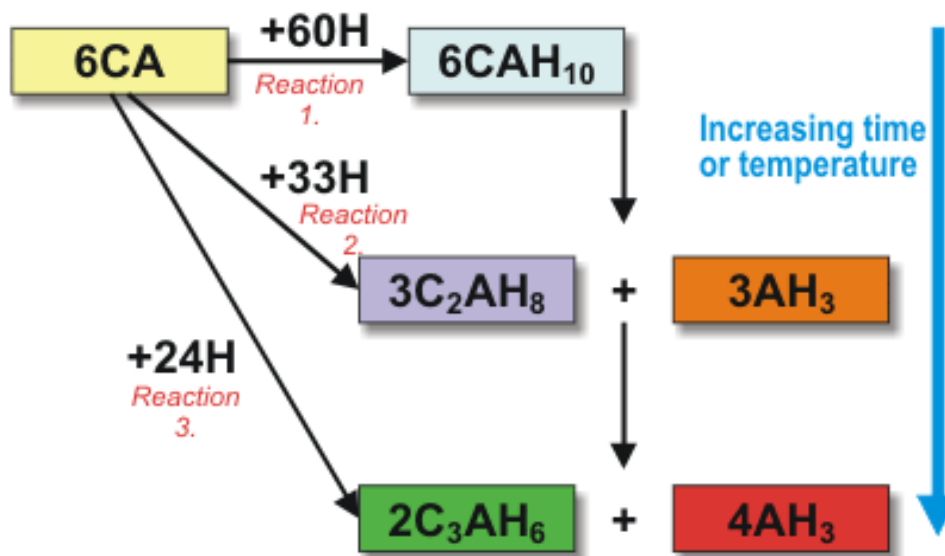
Hlinitanové cementy s obsahem Al_2O_3 nad 68 % jsou označovány jako vysocehlinitanové a cementy s obsahem pod 42 % jako nízkohlinitanové. Čím vyšší je obsah Al_2O_3 , tím bělejší odstín cement má.

Na ternárním diagramu na obr. 14 jsou dobře viditelné také mineralogické fáze zastoupené v CAC. Nejvíce se na mineralogickém složení podílí CA. CA je zodpovědný za charakteristické vlastnosti CAC. Vyznačuje se pomalým tuhnutím následovaným velice rychlým tvrdnutím. Další fází tvoří C_{12}A_7 , který naopak tuhne rychle, ale nepřispívá k výsledným pevnostem. Fáze CA_2 udává výsledné pevnosti. Dalšími složkami jsou aluminofery (C_4AF , $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$), C_2S , C_5A_3 aj.

2.4.4. Hydratace

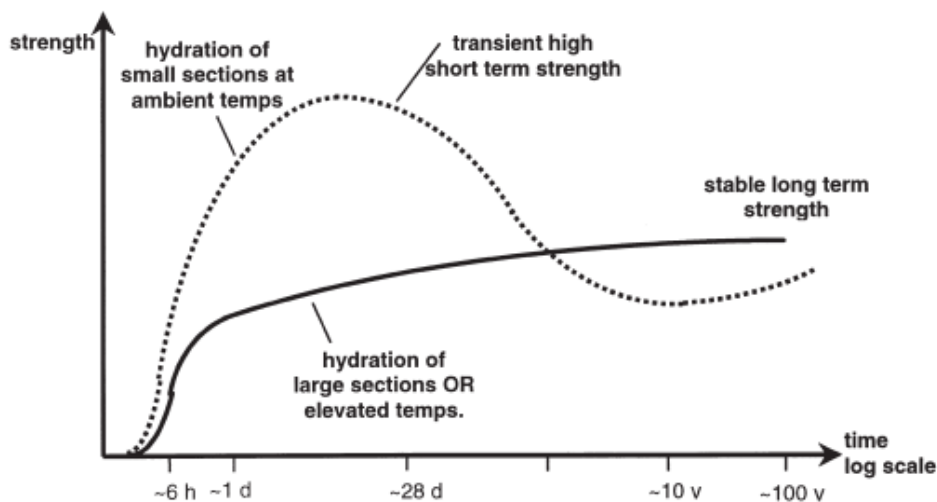
Jak již bylo zmíněno výše, CAC tvrdnou se značnou rychlostí a vysokým vývinem tepla. Hydratační reakce se vyznačuje vysokou spotřebou vody (w/c 0,46). Z toho důvodu je nutné cementy při tvrdnutí ošetřovat (zabránit vysoušení povrchu a vývinu nadměrného tepla ve struktuře). [54]

Tuhnutí je spojeno s hydrolýzou a hydratací CA – hlavní aktivní fáze. Tvrdnutí je způsobeno precipitací hydroaluminátů a kalciumhydroaluminátů. Vyšší rychlost tvrdnutí je dána značným podílem krystalických hydratačních produktů oproti OPC, kde majoritu tvoří C-S-H gel. Hydratace probíhá dle schématu na obr. č. 15. [53, 56, 57]



Obr. 15 Schéma hydratace CA [56]

Rovnováha jednotlivých reakcí je ovlivnitelná pomocí reakčních podmínek. Při teplotách nad 30 °C vzniká kubický C_3AH_6 . Při nižších teplotách se formují metastabilní fáze – hexagonální CAH_{10} a C_2AH_8 . Tyto metastabilní fáze mohou s postupem času konvertovat na stabilní C_3AH_6 (zahrnuto ve schématu na obr. 15), což je doprovázeno poklesem objemu, vznikem pórů a ztrátami pevnosti. Z toho důvodu se CAC nesmí používat jako konstrukční materiál. Vedlejším produktem konverze je fáze AH_3 vyskytující se ve formě velmi jemných částic. Nárůst pevností v závislosti na čase při různých teplotách vytvrzení je znázorněn na obr. č. 16. Je zde patrné, že hydrataci za vyšších teplot dosahuje cement nižších, ale stabilních pevností. Naopak metastabilní fáze jsou nositeli vysokých pevností, které jsou značně sníženy konverzí těchto fází. Konverzi lze kromě teploty ovlivňovat změnou dalších podmínek jako je pH, tlak, vodní součinitel a obsah vápníku. [54, 56, 57]



Obr. 16 Schéma hydratace CA [57]

2.4.5. Aplikace

CAC nachází využití zejména ve speciálních aplikacích. Lze jej využít jako: [54]

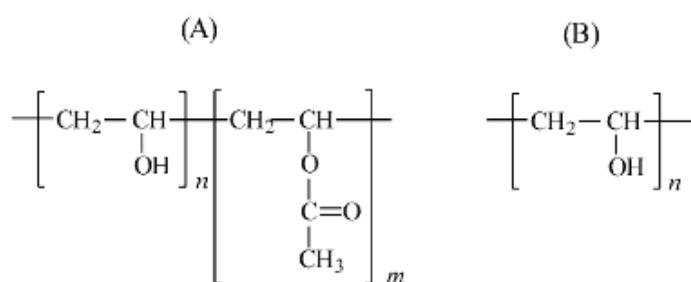
- žarovzdorné materiály (žárověbetony, pecní vyzdívky aj.)
- torkretační betony
- rozpínavé malty
- chemicky odolné betony (síranovzdorné nádrže)
- samonivelační směsi
- těsnící a lepící hmoty
- urychlovač tuhnutí ve směsi s OPC
- cementový materiál pro havarijní opravy konstrukcí
- cementový materiál tuhnoucí v mrazu

2.5. Polyvinylalkohol

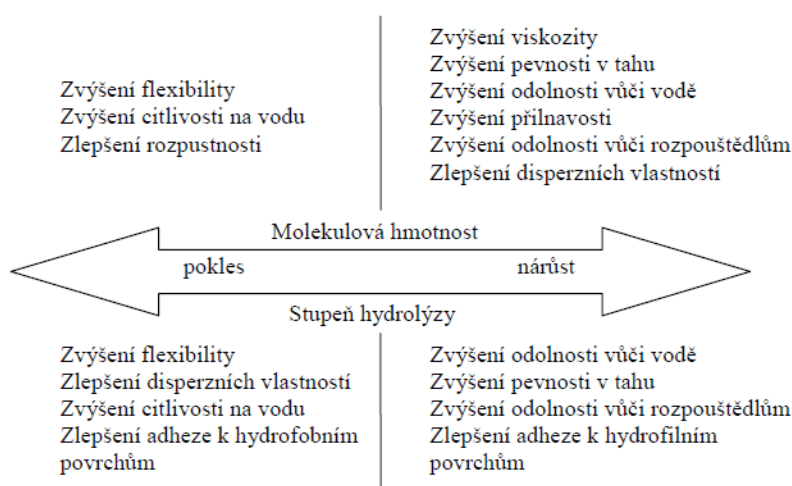
2.5.1. Charakteristika

Historie PVAI se datuje k roku 1924, kdy byl objeven Haehnelem a Hermannem. PVAI je syntetický, lineární, semikrystalický polymer rozpustný ve vodě a jiných silně polárních rozpouštědlech, částečně rozpustný v ethanolu a nerozpustný ve většině organických rozpouštědel. Je odvozován od PVAc, ze kterého je vyráběn, a to buď částečnou nebo úplnou hydrolyzou. Ve své podstatě je PVAI kopolymerem PVAI-co-PVAc. Struktura PVAI se liší v závislosti na podílu hydroxylových a acetátových skupin (viz obr. 17). Stupeň hydrolyzy i polymerační stupeň determinují fyzikální, chemické a mechanické vlastnosti polymeru. Proto se pro charakterizaci daného PVAI používají veličiny jako např. pH, viskozita, bod tání, index lomu nebo ztráta sušením. Stupeň hydrolyzy se obvykle pohybuje od 80 do 100 % a molekulová hmotnost v rozmezí 20 000 – 400 000. Vliv stupně polymerace a hydrolyzy na vlastnosti PVAI je uveden na obr. 18. [58, 59]

PVAI je obvykle distribuován ve formě bílého průsvitného prášku. Důležitými vlastnostmi jsou netoxičita a biodegradabilita a schopnost zesíťováním struktury vytvořit hydrogel. K tání dochází při teplotě cca 200 °C. PVAI je slabě kyselého pH. [58]



Obr. 17 Částečně (A) a úplně (B) hydrolyzovaný PVAI [59]



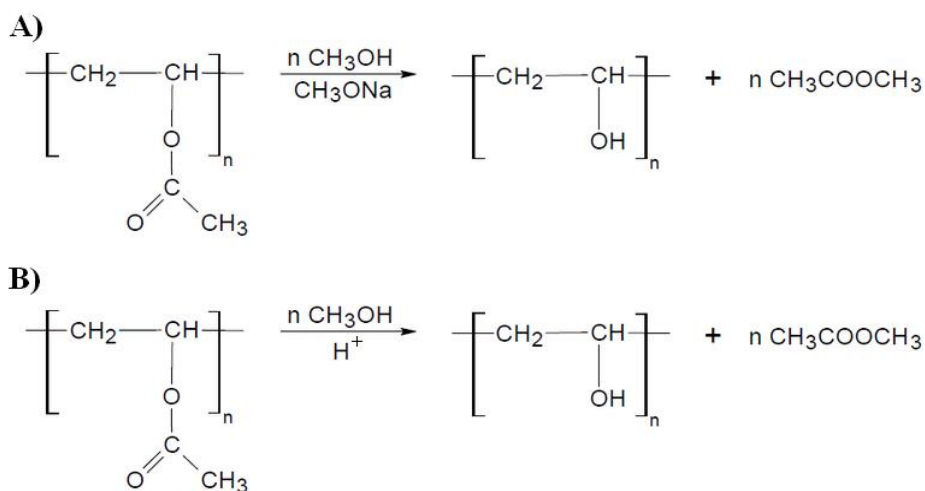
Obr. 18 Vliv molekulové hmotnosti a stupně hydrolyzy na vlastnosti PVAI [60]

2.5.2. Výroba

PVAI je komerčně nejvyráběnější syntetický polymer rozpustný ve vodě. Vyrábí se nepřímo hydrolyzou PVAc, protože vinylacetát je jakožto monomerní prekurzor nestabilní (dochází k jeho přesmyku na acetaldehyd). Mimo PVAc mohou být vyjímečně použity i látky obsahující funkcionalizované acetátové skupiny jako polyvinyl mravenčan, polyvinyl benzoát, polyvinyl ethery atd. [61, 62]

Výrobní proces začíná radikálovou polymerací vinylacetátu. Reakce probíhá emulzně a jako rozpouštědlo bývají použity nižší alkoholy (methanol, ethanol). Reakce je iniciována peroxidy (DBP) a stabilizována ochrannými koloidy a stabilizátory. Ze sterických důvodů dochází téměř výhradně k reakcím hlava-pata. [62]

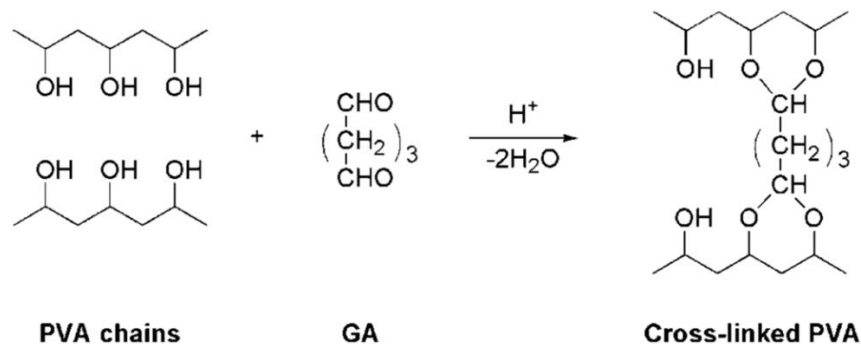
Nejpoužívanější metodou výroby PVAc je alkoholýza acetátových skupin pomocí methanolu v kyselém prostředí silné minerální kyseliny nebo v zásaditém prostředí vodného roztoku hydroxidu sodného či draselného. Schémata obou možných reakcí přípravy jsou uvedena na obr. 19.



Obr. 19 Příprava PVAI reesterifikací v zásaditém (A) či kyselém (B) prostředí [63]

2.5.3. Síťování

Pro mnohé aplikace musí být PVAI zesíťován za vzniku hydrogelu s výhodnými vlastnostmi jako vyšší viskozita, nerozpustnost a bobtnání ve vodě aj. PVAI je síťován pomocí vícefunkčních síťovacích činidel jako glutaraldehyd, acetaldehyd či formaldehyd v přítomnosti kys. sírové, octové nebo methanolu. Síťováním dochází k tvorbě acetalových můstků mezi PVAI řetězci. Reakce síťování PVAI pomocí glutaraldehydu je uvedena na obr. 20. Modernější metody přípravy se snaží zamezit přítomnosti toxických síťovacích činidel v hydrogelech a zahrnují ozáření γ paprsky, svazkem elektronů nebo fyzikální síťování.



Obr. 20 Schéma síťování PVAI pomocí glutaraldehydu [64]

2.5.4. Aplikace

PVAI má výhodné vlastnosti pro mnoho aplikací. Pro netoxicitu a biodegradabilitu má velkou perspektivu v medicíně a farmacii. V medicíně se jedná o implantáty jako např. umělé chrupavky, hydrofilní povlaky (katetry atd.), adhezní tkáňové bariéry, cévní embolická činidla aj. Mezi neimplantáty patří kontaktní čočky, oční kapky, chirurgické obaly a nitě, obvazy a transdermální náplasti atd. Je vhodný jako potahový či obalový materiál při výrobě léků. Používá se i k simulaci živých tkání nebo jejich regeneraci. [59, 65]

Mezi další oblasti použití patří potravinářství (želé, zahušťovadlo), chemický průmysl (surovina pro výrobu PVAI derivátů, ochranný koloid, separační činidlo, zahušťovadlo, impregnace, lepidla, těsnění), papírnictví (adhezivo, klíždlo), textilní průmysl (impregnace), dřevařský průmysl (výroba překližky), dále se používá jako náplň do 3D tiskáren, obalový materiál nebo na výrobu rozložitelných hygienických potřeb. [65, 66]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

- CaO p.a. (Lach-Ner)
- Al₂O₃ – NABALOX[®] NO 325 (Nabaltec)
- PVAI POVAL[®] 23-88 S2 (KURARAY)
- Odformovací přípravek CHRYSO Dem DEV Aqua 100 (CHRYSO)

3.1.1. CaO p.a. LachNer

CaO od českého výrobce Lach-Ner obsahuje min. 96 % vyžíhané složky. Ztráta hmotnosti žíháním této chemikálie při teplotě nad 1000 °C je do 3,5 %. Výrobce uvádí max. 0,5 % látek nerozpustných v HCl. Bývá používán na neutralizaci kyselin, jako kalcifikační činidlo, absorbent CO₂, sušidlo aj.

3.1.2. Al₂O₃ – NABALOX[®] NO 325

Při přípravě CA tablety byla použita jako zdroj Al₂O₃ alumina předního světového producenta Nabaltec AG. Tato alumina je výrobcem namletá a vyžíhaná. Používá se např. ve slévárenství nebo k výrobě vysokoteplotní netvarové keramiky, elektrokeramiky, sušidel atd.

Oxidické složení aluminu NABALOX[®] 325 a další její důležité charakteristiky jsou shrnuty v tabulce č. 7.

Tab. 7 Složení a vlastnosti aluminu NABALOX NO 325: [67]

Al ₂ O ₃	99,7 %
SiO ₂	0,03 %
Fe ₂ O ₃	0,03 %
Na ₂ O	0,1 %
Specifický povrch	1,5 m ² /g
Obsah –Al ₂ O ₃	98 %
Průměrná velikost částic	3 μm
Specifická hustota	3 900 kg/m ³
Sypná hustota	800 kg/m ³

3.1.3. PVAI POVAL[®] 23-88 S2

PVAI POVAL[®] 23-88 S2 (dříve Mowiol[®] 23-88 G2) japonského výrobce Kuraray Co., Ltd se svými vlastnostmi jevil jako optimální typ pro danou experimentální aplikaci. Podmínkou pro správné vylisování tablety byla dostatečná jemnost zrn (pod 250 μm). Vlastnosti deklarované výrobcem jsou uvedeny v tab. č. 8. Krom přípravy polymer-cementových kompozitů je vhodný jako stabilizátor při emulzní polymeraci a nebo jako aditivum do pigmentů v papírenském průmyslu.

Tab. 8 Vlastnosti PVAI POVAL[®] 23-88 S2: [68]

Stupeň hydrolýzy	86,7 – 88,7 mol. %
Viskozita (20 °C, 4% roztok)	20,5 – 24,5 mPa · s
Obsah netěkavých látek	97,5 ± 2,5 %
pH	4,5 – 7,0
Skupenství	jemný prášek

3.2. Příprava tablet

3.2.1. PVAI tableta

Při přípravě PVAI tablety (obr. 21) bylo nutné dbát na její výšku. Tableta musela po upnutí do držáku (viz kapitola 3.3.1) vystupovat nad jeho okraj. Pro lisování bylo použito množství 10 g PVAI POVAL[®], čímž vznikla tableta o tloušťce cca 8,8 mm. Lisování bylo provedeno na laboratorním lisu CDQ 1-4.1 výrobce TOS Rakovník. Na navážený PVAI byl aplikován tlak 5 MPa po dobu 4 min s následným navýšením tlaku na 10 MPa opět na 4 min.



Obr. 21 PVAI (vlevo) a CA tableta

3.2.2. CA tableta

Při přípravě CA tablety (viz obr. 21) bylo nutné dbát na několik aspektů, které ovlivňovaly proces mechanické aktivace a následné analýzy rozhraní. Bylo nutné dbát především na:

- rozměry tablety pro upnutí do držáku aktivační aparatury i držáku pro XPS
- co nejvyšší podíl CA fáze
- maximální slinutí materiálu pro dosažení potřebného vakua v analyt. komoře XPS
- dobrá kvalita povrchu – čistota a rovnost

CA tableta byla připravena z 15 g směsi oxidů CaO a Al₂O₃ v molárním poměru 1:1 proto, aby bylo dosaženo vhodné stechiometrie pro vznik CA fáze. Směs byla homogenizována ve vibračním mlýnu HK 40 v zirkonové mlecí nádobě po dobu 160 s. Každých 40 s bylo mletí přerušeno kvůli odstranění materiálu nalepeného na stěnách nádoby. Ocelová forma pro lisování tablet s průměrem 40 mm byla vytřena odformovacím přípravkem CHRYSO Dem DEV Aqua 100 a směs oxidů byla přepravena z mlecí nádoby do ocelové formy. Lisování bylo realizováno na hydraulickém lisu BS 3000 pod tlakem 20 MPa po dobu 40 s a tlakem 100 MPa po dobu 200 s. Tableta byla vytlačena z formy na laboratorním lisu CDQ 1-4.1 a opatrně umístěna na korundové kuličky či platinové plíšky a na vypalovací podložku.

Tableta byla pro dosažení maximálního podílu CA fáze vypalována natříkrát v superkanthalové peci Clasic 5014 s programovatelným regulátorem CLARE 4. První výpal byl proveden na teplotu 1500 °C s nárůstem 10 °C/min a následnou výdrží 10 hod. Chlazení probíhalo řízeně rychlostí 3 °C/min na 500 °C a dále už neřízeně. Po prvním výpalu byla CA tableta rozemleta ve vibračním mlýnu HK 40 a znovu vylisována a vypálena dle výše popsaných podmínek. Po opětovném rozemletí probíhal 3. výpal na teplotu 1550 °C rychlostí 10 °C/min s výdrží 2 hod. Žárová mikroskopie ukázala, že při této teplotě by mělo být dosaženo dostatečného slinutí (viz kapitola 4.1). To je vhodné pro evakuaci vzorku při analýzách pomocí SEM a XPS. Po třetím výpalu bylo analyzováno mineralogické složení CA tablety pomocí XRD. Výsledky jsou popsány v kapitole 4.2.

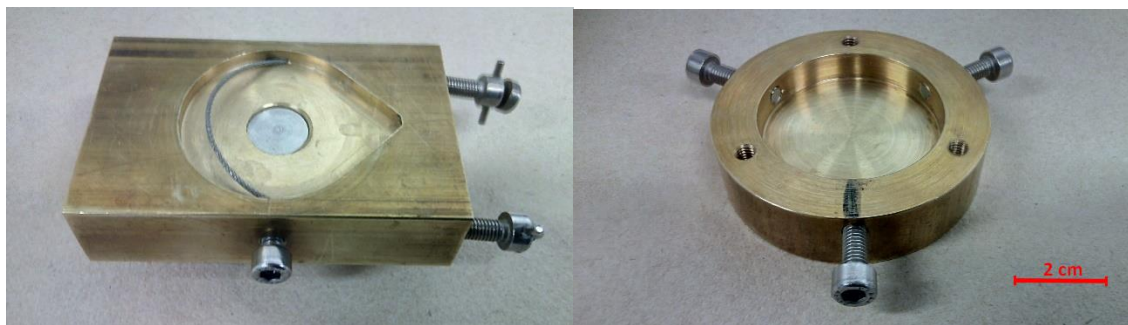
Po posledním výpalu se průměr tablety zmenšil přibližně na 36,20 mm a výška byla cca 5,70 mm. Reakční plocha tablety byla před experimentem vybroušena pomocí brusky Kompakt 1031 s brusnými papíry o zrnitosti 60 a 220. Po následném očištění reakční plochy pomocí tlakového vzduchu byla CA tableta připravena na proces mechanické aktivace.

3.3. Realizace experimentu mechanické aktivace

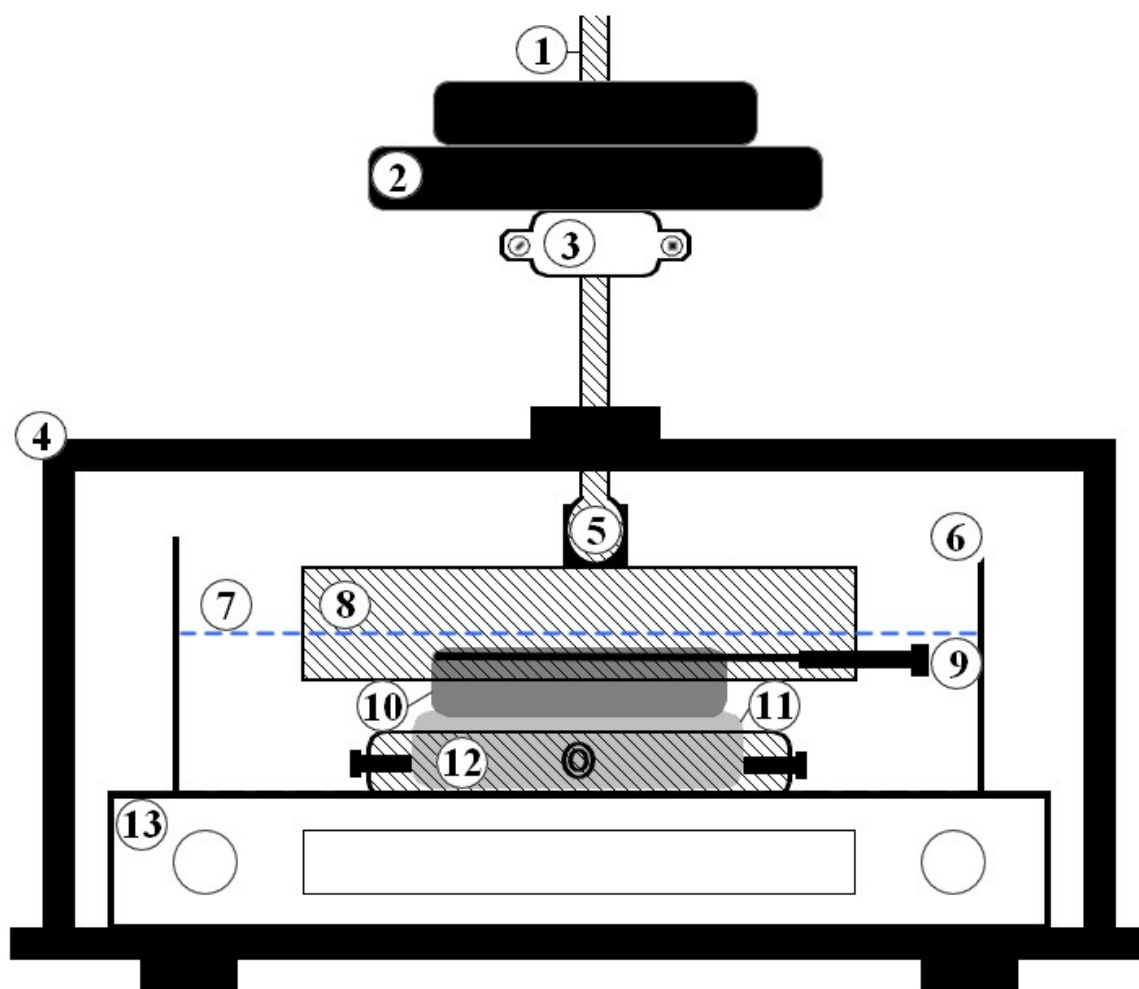
3.3.1. Popis mechanického aktivátoru

Za účelem mechanické aktivace chemických reakcí na rozhraní cement-polymer byl sestrojen přístroj, který lze nazvat jako mechanický (tribologický) aktivátor (funkční vzorek, VUT v Brně). [69] Při jeho sestrojování byl brán zřetel na poznatky z předchozího výzkumu [70].

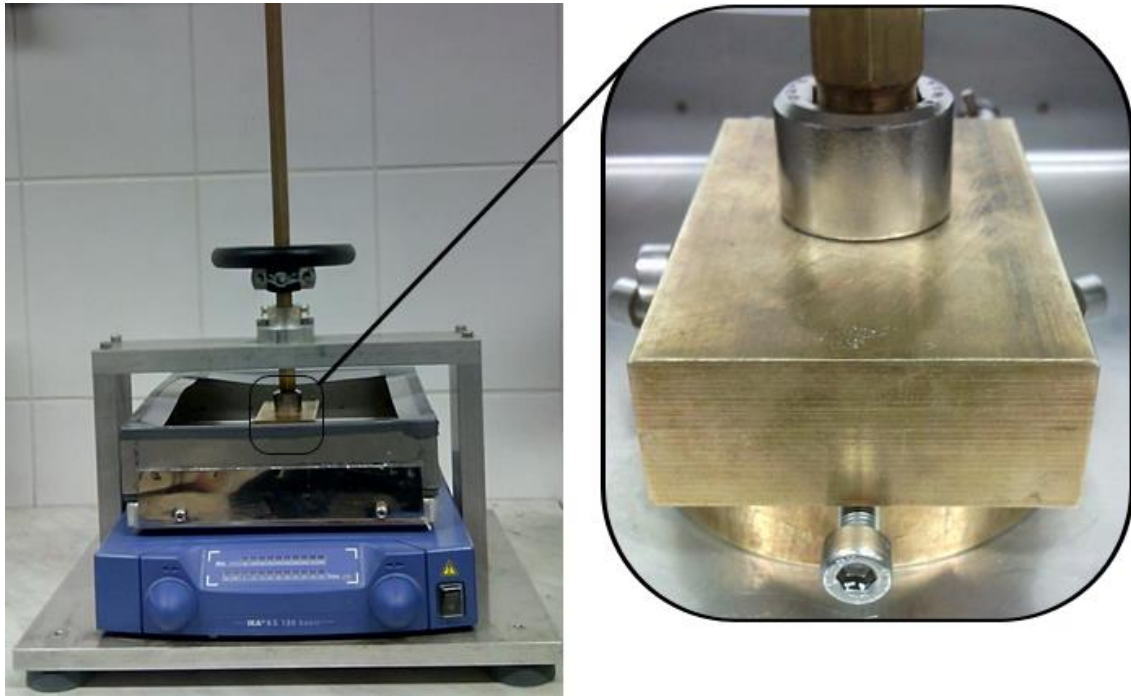
Základ přístroje tvoří laboratorní excentrická třepačka IKA KS 130 basic. Ta má nastavitelnou rychlost (až 800 rpm) a dobu otáčení (až 50 min). Orbitálním pohybem teoreticky umožňuje dosažení rovnoměrné aktivace v celé ploše, kdy každý bod tablety obepisuje kružnici o průměru 4 mm. Na třepačce je upnuta nerezová reakční nádoba. V ní se nachází dva mosazné držáky (obr. 22) – do spodního držáku je upnuta PVAI tableta pomocí tří šroubů. V horním držáku je uchycena CA tableta pomocí ocelového lanka provléknutého dvěma šrouby. Na horní straně tohoto držáku je připevněn kloub, který kompenzuje případné vychýlení (neplanparalelnost) povrchů a dopomáhá tak dobrému kontaktu ploch obou tablet. Na kloub dosedá nosná tyč s objímkou. Nosná tyč je upevněna v pomocné hliníkové konstrukci tak, aby směřovala kolmo dolů. Objímka slouží k uložení závaží na nosnou tyč. Schéma přístroje je zobrazeno na obr. 23 a jeho reálná podoba na obr. 24.



Obr. 22 Horní (vlevo) a spodní držák tablety



Obr. 23 Nákres mechanického aktivátoru (1 – nosná tyč, 2 – závaží, 3 – objímka, 4 – pomocná konstrukce, 5 – kloub, 6 – reakční nádoba, 7 – vodní hladina, 8 – držák horní tablety, 9 – šroub s ocelovým lankem, 10 – CA tableta, 11 – PVAI tableta, 12 – držák spodní tablety, 13 – třepačka IKA KS 130 basic)



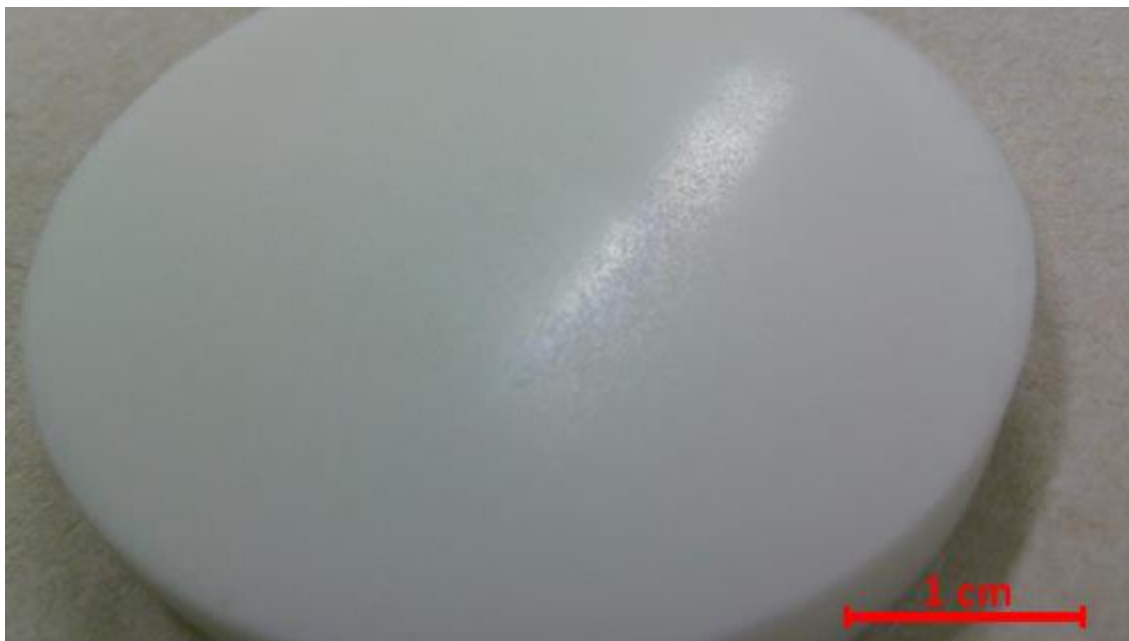
Obr. 24 Mechanický aktivátor

Mechanický aktivátor umožňuje definovat míru mechanické aktivace pomocí přítlaku a rychlosti otáčení třepačky. Díky kloubu a pomocné konstrukci dosahuje téměř dokonalého styku ploch obou tablet. Tablety jsou díky držákům snadno upevnitelné a celá aparatura svojí jednoduchostí experimenty s mechanickou aktivací usnadňuje. Vodotěsná reakční nádoba umožňuje provést mechanickou aktivaci v prostředí kapalin. Přístroj je vhodný pro tribologické testování nejrůznějších materiálů.

3.3.2. Proces mechanické aktivace

Postup při provádění experimentu byl následující:

- 1) Tablety byly upnuty do držáků. Do spodního držáku byla upnuta PVAI tableta. Aby nedošlo k nalepení tablety na držák, byla podložena PP folií. Spodní držák byl upevněn do reakční misky a PVAI tableta byla převrstvena destilovanou vodou.
- 2) Na třepačce bylo nastaveno a spuštěno otáčení.
- 3) Na nosnou tyč bylo nasazeno závaží a kloub horního držáku s CA tabletou.
- 4) Horní držák byl opatrně spuštěn a započala mechanická aktivace. Byl zahájen odečet času.
- 5) Po uplynutí požadované doby byl horní držák nadzvednut a vyjmut. Až poté byly vypnuty otáčky.
- 6) Obě tablety byly vyjmuty z držáků, omyty destilovanou vodou a ofouknuty stlačeným vzduchem z kompresoru. Po ofuku byl CA tableť byl viditelný duhově zbarvený a nesouvislý film (viz obr. 25).



Obr. 25 Povrch aktivované CA tablety

- 7) Tablety byly sušeny v sušárně WTB Binder E28 při 60 °C po dobu minimálně 18 hod.
- 8) Po vysušení byla CA tableta opatrně rozbita na několik kusů pomocí dláta a kladiva. Při rozbíjení CA tablety bylo nutné dbát na rozměrové nároky jednotlivých analytických technik.
- 9) Z cca 1 mm tlusté gelové až xerogelové vrstvičky vzniklé na povrchu PVAI tablety byly vyřezávány pomocí odlamovacího nože a pinzety kousky o rozměrech cca 5 × 5 mm.
- 10) Vzorky obou tablet byly uschovány v exsikátoru.
- 11) Analyzovány byly pomocí XPS, FT-IR, SEM a EDS.

Proces mechanické aktivace byl prováděn ve dvou sériích – s měnícím se přitlakem a měnícími se otáčkami. Jednotlivé vzorky a jejich aktivační podmínky jsou uvedeny v tab. 9. Vzorky z pokusu č. 2 byly zařazeny do obou sérií. Jako reference měla být použita také CA tableta pouze přiložená na tabletu z PVAI bez otáčení. Zde nastal problém s oddělením tablet od sebe. Na CA tabletě po oddělení zůstala nalepena příliš vysoká vrstva čistého PVAI a do fázového rozhraní CA-PVAI by proto nebylo možné pomocí použitých analytických technik nahlédnout. Jako alternativní reference pro analýzu CA tablet byla zvolena hydratovaná CA tableta bez kontaktu s PVA (CA-H) a aktivovaná korundová tableta (K-20N). Korundovou tabletou bylo korundové víčko s minimálním garantovaným obsahem korundu 95%.

Tab. 9 Značení vzorků a aktivační podmínky:

Č.	značení vzorku	ot./min [rpm]	smyk. rychl. [mm · s ⁻¹]	přítlak [N]	přítlak [kPa]	čas [s]
1	CA-15N; PVAI-15N	160	33,5	15	14,7	300
2	CA-20N; PVAI-20N	160	33,5	20	19,6	300
3	CA-25N; PVAI-25N	160	33,5	25	24,6	300
4	CA-30N; PVAI-30N	160	33,5	30	29,5	300
5	CA-35N; PVAI-35N	160	33,5	35	34,4	300
6	CA-50rpm; PVAI-50rpm	50	10,5	20	19,6	300
2	CA-160rpm; PVAI-160rpm	160	33,5	20	19,6	300
7	CA-240rpm; PVAI-240rpm	240	50,3	20	19,6	300
8	CA-320rpm; PVAI-320rpm	320	67,0	20	19,6	300
9	CA-400rpm; PVAI-400rpm	400	83,8	20	19,6	300
10	CA-H	0	0	0	0	300
11	K-20N	160	33,5			

3.4. Metody měření, použité přístroje

V rámci experimentální části byly použity tyto přístroje:

- Žárový mikroskop EM-201 (Hesse Instruments)
- Rentgenový difraktometr Empyrean (PANalytical)
- FT-IR spektrometr iS50 (Nicolet)
- Rastrovací elektronový mikroskop JSM-7600F (JEOL)
- Rentgenový fotoelektronový spektrometr AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical)
- Laboratorní lis CDQ 1-4.1 (TOS Rakovník)
- Kompresor 200/10/24 (Herkules)
- Vibrační mlýn HK40 (Hájek a Koutský)
- Superkanthalová pec 5014 s teplotním regulátorem CLARE 4.0 (Clasic)
- Bruska a leštička Kompakt 1031 (MTH)
- Sušárna WTB Binder E28
- Hydraulický lis BS 3000 (Beton System)
- Mechanický aktivátor (funkční vzorek, VUT v Brně) [69]
- Naprašovací zařízení Polaron SC7640 (Quorum Technologies)

3.4.1. Žárová mikroskopie

Žárová mikroskopie kombinuje optické a termální metody analýzy vzorku. Její princip spočívá v pozorování tvaru zkušební tělíska v závislosti na teplotě. Výstupem je kromě snímku samotného zkušební tělíska také tzv. žárově mikroskopická křivka – křivka závislosti relativní výšky či jiných rozměrů zkušební tělíska (pozorované plochy atd.) na teplotě. Z naměřených dat lze zjistit důležité charakteristiky materiálu jako např. teplota slinování, tuhnutí aj.

K analýze CA materiálu byl použit horizontálně uspořádaný žárový mikroskop EM-201 od Hesse Instruments (vyobrazený na obr. 26). Tento mikroskop umožňuje analýzy až do 1750 °C. K pozorování vzorku je použita světelná mikroskopie.

Z již vypáleného CA bylo ručně vylisováno válcovité tělísko o výšce cca 3 mm. To bylo ohříváno v oxidační atmosféře na 1630 °C rychlostí 5 °C/min.



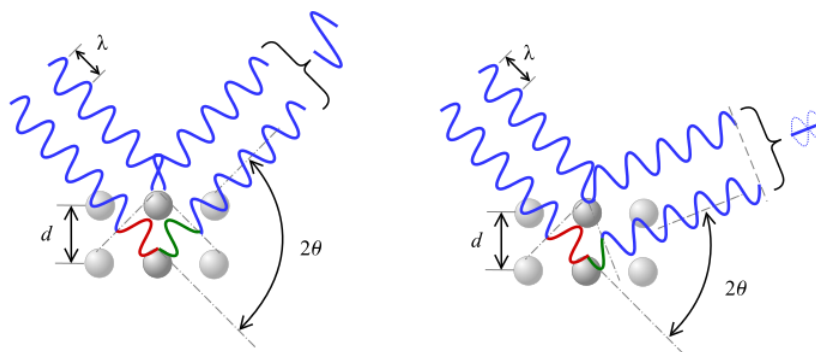
Obr. 26 Žárový mikroskop EM-201 [71]

3.4.2. Rentgenová difrakce (XRD)

XRD neboli rentgenová difrakce je analytickou metodou založenou na interakci monochromatického RTG záření s hmotou. Krom schopnosti RTG záření s hmotou interagovat je důležitým faktem i jeho schopnost hmotou pronikat (vzhledem k své vysoké energii). Při interakci tohoto záření s atomy krystalové mřížky dochází k jeho reflexi na jednotlivých vrstvách krystalické mřížky. Reflektované paprsky spolu interferují a tato interference je konstruktivní v případě splnění Braggovy podmínky (viz obr. 27) a rovnice 6:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (6)$$

,kde n je řád difrakce, λ vlnová délka rentgenového záření, d mezivrstevná vzdálenost a θ je úhel difrakce.



Obr. 27 Braggova podmínka [72]

Výsledkem je, že každá krystalická struktura má charakteristický soubor difrakcí odpovídající souborům rovnoběžných rovin, tzn. každá látka má unikátní difraktogram. Difraktogram je tedy výstupem z měření. [73]

XRD se svou reprodukovatelností, nedestruktivností a nenáročností na přípravu vzorku patří mezi nejpoužívanější analytické techniky v anorganické chemii. XRD lze použít k: [73]

- identifikaci krystalických materiálů
- charakterizaci krystalických minerálů
- stanovení mřížkových parametrů
- kvantitativní stanovení krystalických látek resp. stanovení amorfního podílu
- měření textury vzorku jako např. orientace zrn
- stanovení struktur krystalických fází (mřížkových parametrů)
- analýza tenkých vrstev

Rentgenový difraktometr Empyrean (viz obr. 28) od výrobce PANalytical je moderním víceúčelovým difraktometrem. Klíčovou částí tohoto rentgenového difraktometru je 3D detektor PIXcel^{3D} (obr. 28 vlevo). Tento detektor lze použít jako bodový, čárový nebo plošný, přičemž umožňuje analýzu prachových částic, tenkých vrstev, nanomateriálů a pevných látek. Kromě víceúčelovosti tohoto detektoru je výhodou i rychlý sběr dat a vysoké rozlišení. [70]



Obr. 28 XRD Empyrean [74]

Empyrean umožňuje měření za vyšší vlhkosti a vyšších teplot díky vysokoteplotní komoře HTK 16N Anton Paar a vlhkostní komoře CHC Anton Paar plus+. Dále lze analyzovat nanovrstvy technikou SAXS a pomocí Rietveldovy metody lze difraktometr použít ke kvantitativnímu stanovení krystalických fází. [70]

Při měření jemně rozemleté CA tablety bylo využito záření $\text{CuK}\alpha$ a difraktované paprsky byly detekovány pod úhlem 2θ od 5° do 60° s krokem $0,013^\circ$. Zastoupení jednotlivých fází bylo stanoveno Rietveldovou analýzou. Pro stanovení amorfního podílu bylo použito CaF_2 jako reference.

3.4.3. FT-IR spektroskopie

IR spektroskopie je analytickou metodou využívající interakce hmoty s IČ zářením (0,78 – 1000 μm). Záření o této energii je molekulami absorbováno za současné změny jejich vibračně rotačních stavů. Detekcí IČ záření prošlého (odraženého) vzorkem je získáno spektrum závislosti intenzity signálu na vlnové délce (vlnočtu). Kolísání intenzit při konkrétních vlnových délkách předznamená interakci záření s danou molekulou. Každá vazba interaguje s IČ zářením při jiných vlnových délkách, a proto má každá látka charakteristické spektrum. FT-IR spektroskopie funguje na principu interference zdrojového záření a měření interferogramu po jeho průchodu vzorkem. Interferogram je poté Fourierovou transformací převeden na spektrum.

ATR je jednou z FT-IR technik. Využívá jedno či vícenásobného totálního odrazu záření od vzorku, který je v těsném kontaktu s ATR krystalem (IR transparentní materiál s vhodným indexem lomu). Hloubka penetrace záření je v tomto případě řádově 1 μm . Tato technika nevyžaduje žádnou úpravu vzorku.

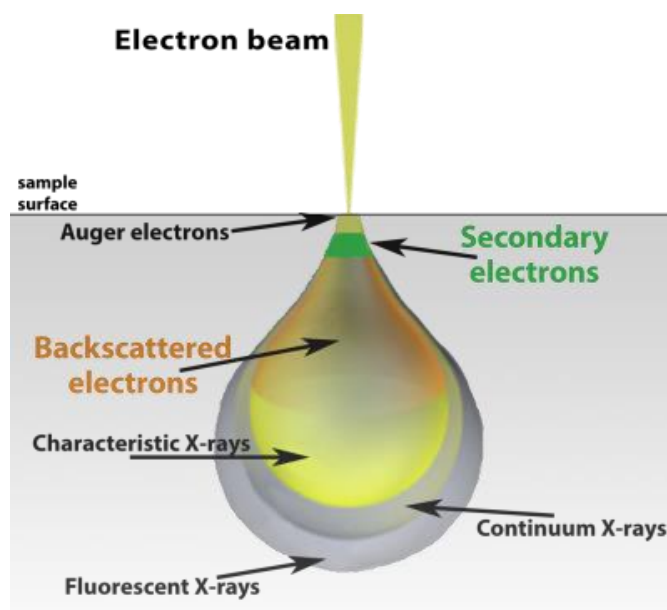
Měření FT-IR spekter probíhalo na přístroji iS50 (konkrétně na ATR jednotce) od firmy Nicolet. Byla měřena absorbanční spektra v oblasti 400 – 4000 cm^{-1} s rozlišením 8 cm^{-1} .

3.4.4. Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je typem mikroskopie, která využívá k zobrazování předmětů svazek elektronů. Jedná se o komplexní techniku umožňující topografické a 3D zobrazování vzorku s možností kombinace s technikami chemické analýzy jako je EDS nebo EBSD. Pro svoji univerzálnost, abnormálně vysoké rozlišení a řádově i stotisícové zvětšení je v praxi hojně využívána (i přes vyšší pořizovací náklady).

Princip spočívá v produkci primárních elektronů v elektronové trysce a jejich urychlováním a fokusací na vzorek pomocí elektromagnetických prvků. Se vzorkem primární elektrony interagují za vzniku několika signálů. Měřením těchto signálů lze získat cenné informace o topografii a složení vzorku. Těmito signály jsou (viz také obr. 29):

- Sekundární elektrony (SE) – vnější elektrony vyražené interakcí s primárními. Mají nízkou energii a jsou zodpovědné za topografický kontrast.
- Zpětně odražené elektrony (BSE) – produkt nepružné srážky primárních elektronů se vzorkem. V důsledku jejich detekce získáváme chemický kontrast. Lze je využít ke krystalografickému měření.
- RTG záření – důsledek neelastických srážek elektronů, kdy přesunem elektronů z vyšších vrstev do vakancí dochází k uvolnění záření o charakteristické vlnové délce, odpovídající energetické náročnosti přechodu. Měřením emitivního RTG záření pomocí EDS je možné zjistit prvkové složení dané oblasti.
- Augerovy elektrony – vnější elektrony excitované RTG zářením.
- Katodoluminiscence – jev uvolňování fotonů z viditelné oblasti záření způsobené interakcí vzorku s elektrony.



Obr. 29 Produkty interakce primárních elektronů se vzorkem [75]

Pro SEM analýzu byl použit elektronový mikroskop JSM-7600F (obr. 30) japonského výrobce JEOL. Tento přístroj je schopen zvětšení až $10^6 \times$ a maximálního rozlišení 0,8 nm. Jako zdroj elektronů využívá autoemisní trysku (FEG). Zobrazování bylo prováděno jak v módu SE s Everhardt – Thornleyho detektorem, tak v módu BSE. Semikvantitativní analýza byla prováděna pomocí EDS Oxford Instruments X-MAX. Snímky byly prováděny převážně v módu zpětně odražených elektronů s urychlovacím napětím 15 kV. Před pozorováním bylo nutné vzorky zvodivět Au/Pd (cca 5nm) v napařovací zařízení Polaron SC7640.



Obr. 30 SEM JEOL 7600-F [76]

3.4.5. Rentgenová fotoelektronová spektrometrie (XPS, ESCA)

XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) nebo také ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) je moderní analytickou technikou používanou ke kvantitativní povrchové analýze pevných látek. Je velmi citlivou (0,1 %, za speciálních podmínek až ppm) reprodukovatelnou technikou schopnou analyzovat velmi tenké vrstvy (10 nm).

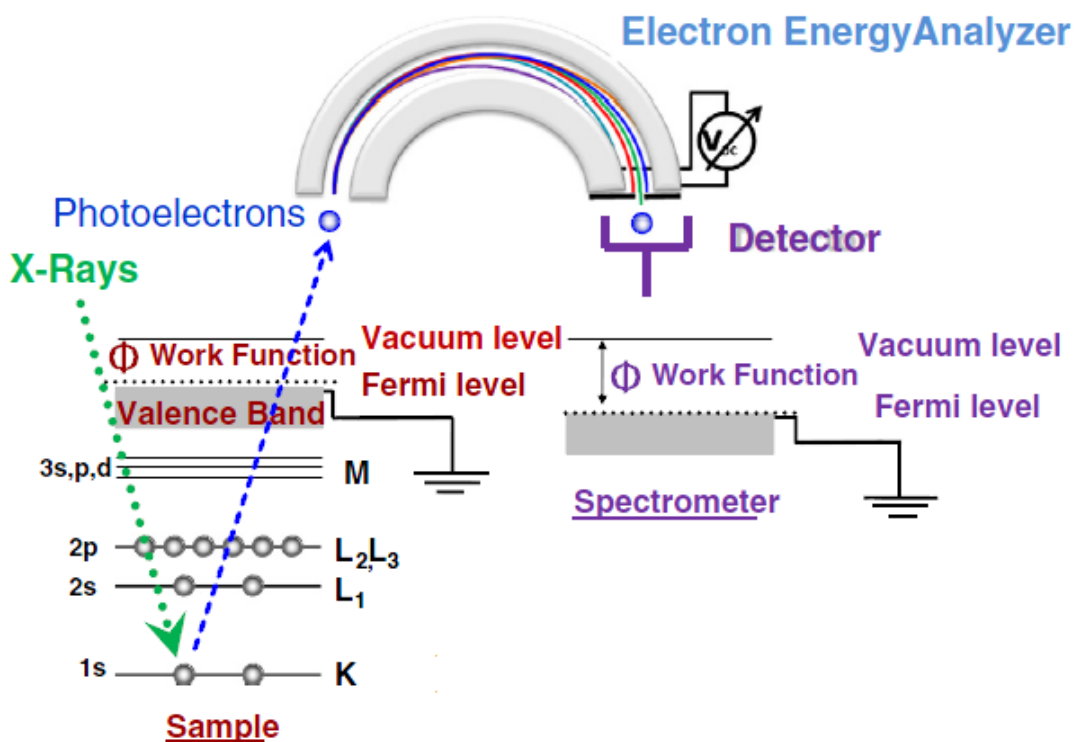
Princip XPS spočívá ve fotoelektrickém jevu objeveném Hertzem 1887 a objasněném Einsteinem 1905. Interakcí monochromatického RTG záření se vzorkem dochází k excitaci vnitřních elektronů ve vzorku a jejich přesunu pryč z elektronového obalu do kontinua. Emitované „fotoelektrony“ mají energii odpovídající zákonu zachování energie: [77]

$$h\nu = E_{\text{vaz}} + E_{\text{kin}} \quad (7)$$

,kde h je Planckova konstanta, ν je frekvence budícího fotonu, E_{vaz} a E_{kin} jsou vazebná, resp. kinetická energie fotoelektronu. Známe-li tedy energii budícího RTG záření a jsme-li schopni změřit kinetickou energii fotoelektronu, můžeme snadno vypočítat vazebnou energii dané vazby, z níž byl fotoelektron emitován. Za uvedení této myšlenky do praxe v podobě XPS získal K. Siegbahn r. 1981 Nobelovu cenu.

Schéma XPS je znázorněno na obr. 31. V první řadě dochází k produkci RTG záření pomocí RTG lampy. Ze žhaveného wolframového vlákna jsou emitovány elektrony z vnitřních hladin a jsou urychlovány k anodě z charakteristického materiálu (Mg, Al). Z anody jsou excitovány elektrony, které při deexcitaci emitují charakteristické RTG záření. Toto záření je fokusováno na vzorek a interaguje dle výše popsaného způsobu. Emitované fotoelektrony jsou pomocí elektromagnetických prvků směřovány do koncentrického hemisférického analyzátoru CHA/HSA, který volbou napětí selektuje fotoelektrony dle kinetické energie. Fotoelektrony s vhodnou energií projdou bez kolize se stěnou do detektoru (obvykle elektronového násobiče).

Výstupem je závislost intenzity signálu na vazebné energii fotoelektronu. Vazebná energie jednotlivých prvků se značně liší. Navíc dochází k posunům (tzv. shiftům) v závislosti na vazebných partnerech. Pro rozlišení typu vazby prvku v molekule se používá tzv. fitování pásů modelovými profilovými funkcemi.



Obr. 31 Schéma XPS [78]

Pro analýzu fázových rozhraní byl použit RTG fotoelektronový spektrometr AXIS Ultra DLD výrobce Kratos Analytical (obr. 32). Tento přístroj je vybaven AlK α anodou, HSA analyzátozem a DLD detektorem. Vyznačuje se vysokým rozlišením a citlivostí. Je schopný provádět rychlé 2D chemické mapování vzorku. Spektrometr je díky fokusačním prvkům schopen snímat plochu menší než 15 μm . Je vybaven také iontovým dělem (Ar⁺) pro destruktivní hloubkovou analýzu.



Obr. 32 AXIS Ultra DLD [79]

Vzorky byly na XPS analyzovány za následujících podmínek:

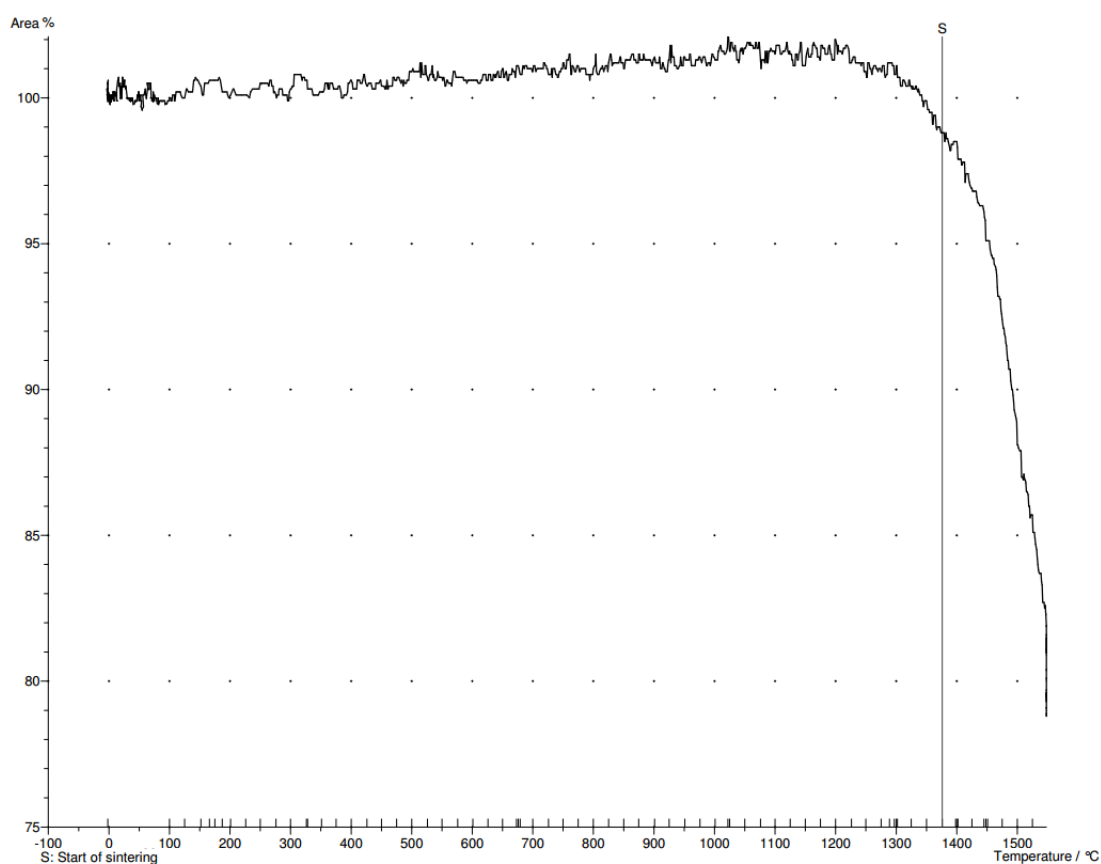
- rentgenová lampa ($\text{AlK}\alpha$; 1486,7 eV) s výkonem 150 W (10 mA, 15kV)
- zkoumaná plocha 300 x 700 μm
- vakuum o hodnotě $2 \cdot 10^{-8}$ torr
- neutralizace náboje u všech vzorků
- spektra s vysokým rozlišením s krokem 0,1 eV a „pass energy“ 20 eV
- spektra analyzována pomocí programu CasaXPS verze 2.3.15 s použitím Shirleyho pozadí; hlavní čára uhlíku C 1s nastavena na 284,40 eV

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

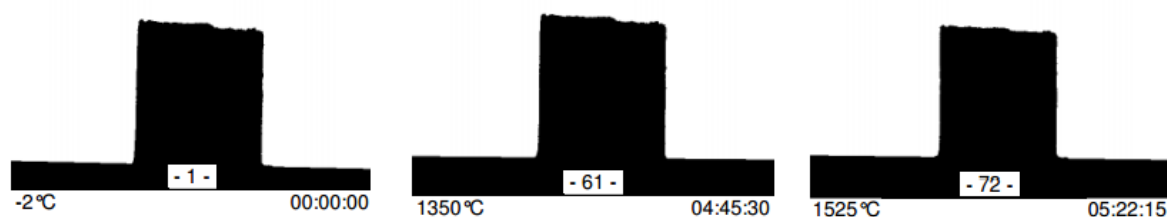
4.1. Žárová mikroskopie

Pomocí žárové mikroskopie byla stanovena teplota počátku slinování vzorku na 1376 °C. Nad touto teplotou docházelo k poklesu měřené plochy vzorku tak, jak je tomu na žárově mikroskopické křivce na obr. 33. Za účelem snížení pórovitosti, která zapříčinila obtížné vakuování vzorku při XPS měření, byla zvolena teplota pro výsledný výpal tak, aby vznikalo větší množství taveniny a došlo k uzavření pórů. Na snímcích z obr. 34 je pozorovatelné snížení ostrosti hran vlivem slinování vzorku.

Režim výpalu byl nastaven na 1550 °C po dobu 2 h. Při této teplotě došlo ke zdatelnému uzavření pórovitosti při současném zachování makroskopického tvaru tablety.



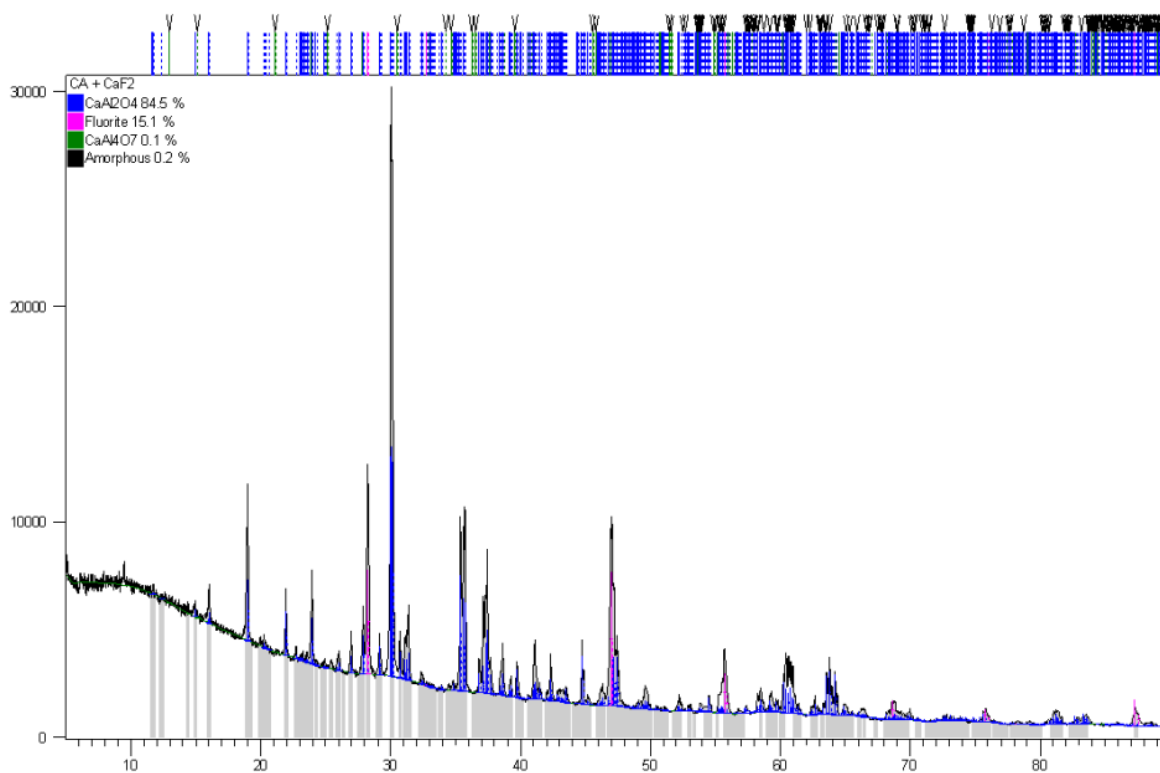
Obr. 33 Závislost pozorované plochy vzorku na teplotě



Obr. 34 Snímky zkušebního tělíska

4.2. XRD analýza

Mineralogické složení CA tablet po výpalu bylo kontrolováno pomocí XRD. Z naměřeného difraktogramu na obr. 35 a z tabulky č. 10 je patrné, že vzorek obsahoval 99,6% minerálu CA. CaF_2 byl do práškové směsi přimíchán před analýzou pouze jako reference pro určení amorfního podílu. – v tab. 10 proto není zahrnut. Vzhledem k většímu množství vyráběných tablet bylo nutné je vypalovat v několika sériích. Pro kontrolu reprodukovatelnosti mineralogického složení CA tablety byly tedy pořizovány difraktogramy tablet z několika různých sérií. Obsah CA fáze vždy dosahoval alespoň 99 %. Všechna měření ukazovala přítomnost menšího množství CA_2 , což koresponduje s pozorováním na SEM (kapitola 4.4.1). Amorfní podíl činil cca 0,3 % vzorku.



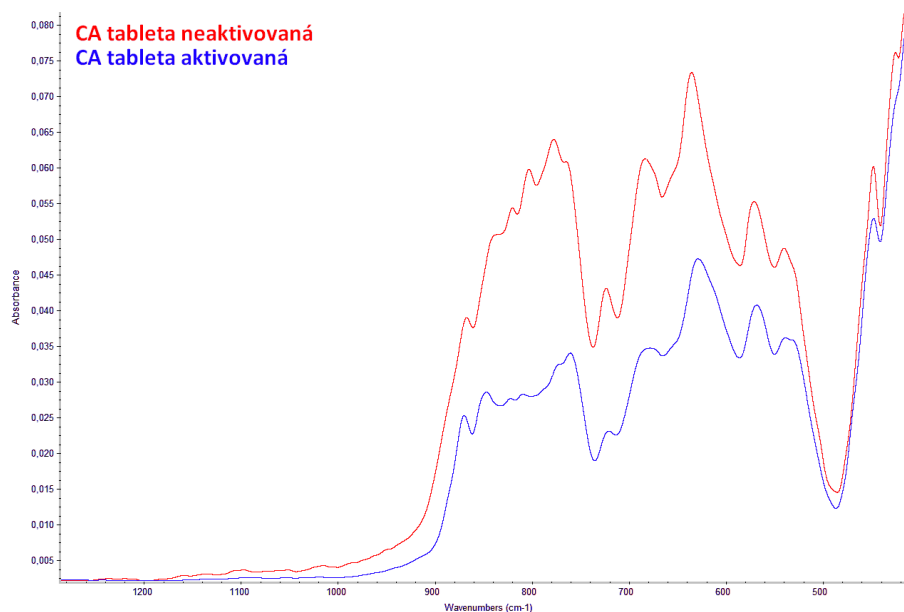
Obr. 35 Difraktogram CA tablety

Tab. 10 XRD – semikvantitativní analýza:

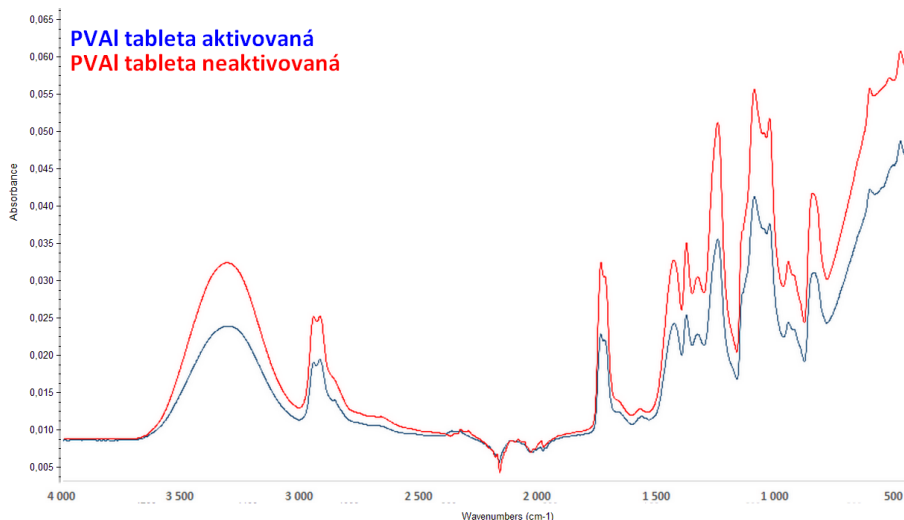
Fáze	Zastoupení [%]
CA	99,6
CA_2	0,1
Amorfní podíl	0,3

4.3. FT-IR spektroskopie

Naměřená FT-IR spektra jsou k vidění na obr. 36 (CA tablety) a 37 (PVAI tablety). Na aktivovaných tabletách nebyly detekovány žádné nové píky oproti neaktivovaným. Spektra se lišila pouze rozdílnými intenzitami absorpčních pásů způsobenými různým přitlakem materiálu na ATR krystal. Ukázalo se, že pomocí FT-IR spektroskopie je vrstva aktivačních produktů neměřitelná.



Obr. 36 FT-IR spektra CA tablet

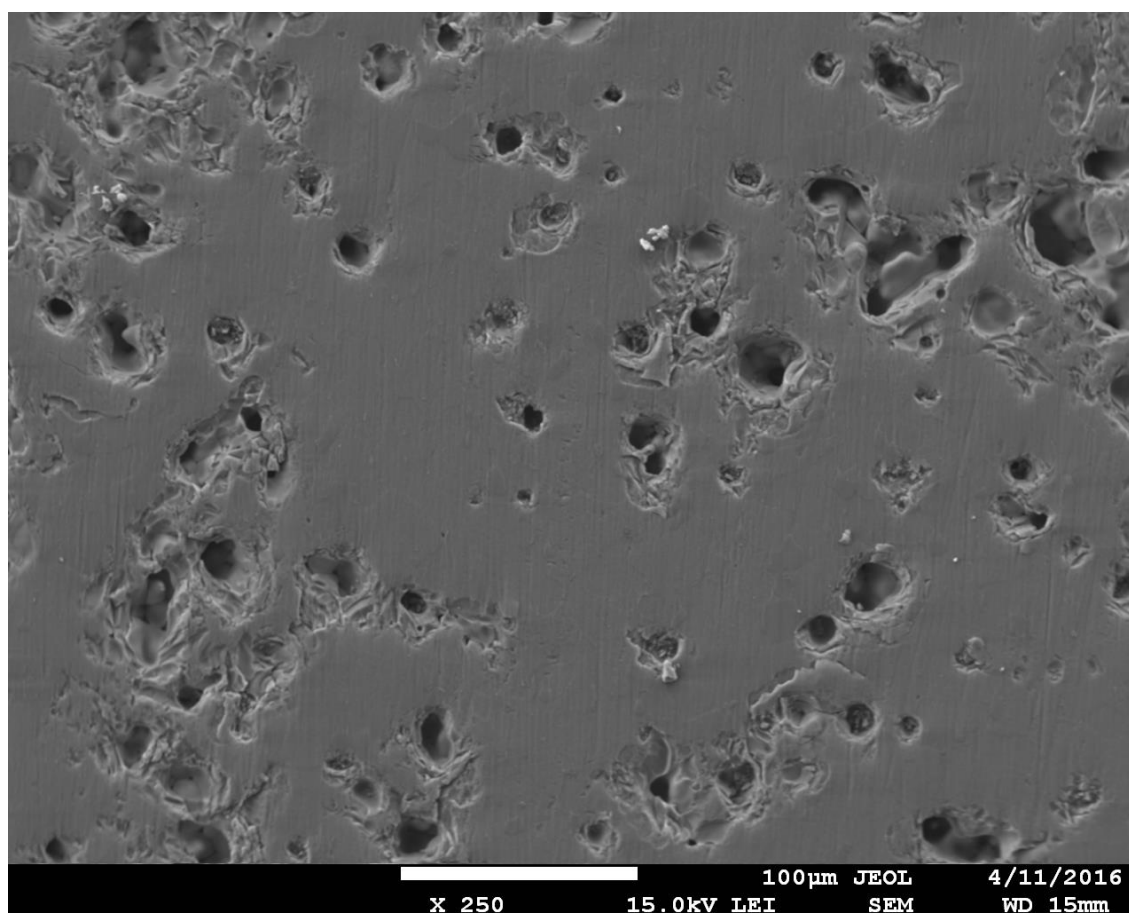


Obr. 37 FT-IR spektra PVAI tablet

4.4. SEM mikroskopie a EDS analýza

4.4.1. SEM a EDS analýza CA tablet

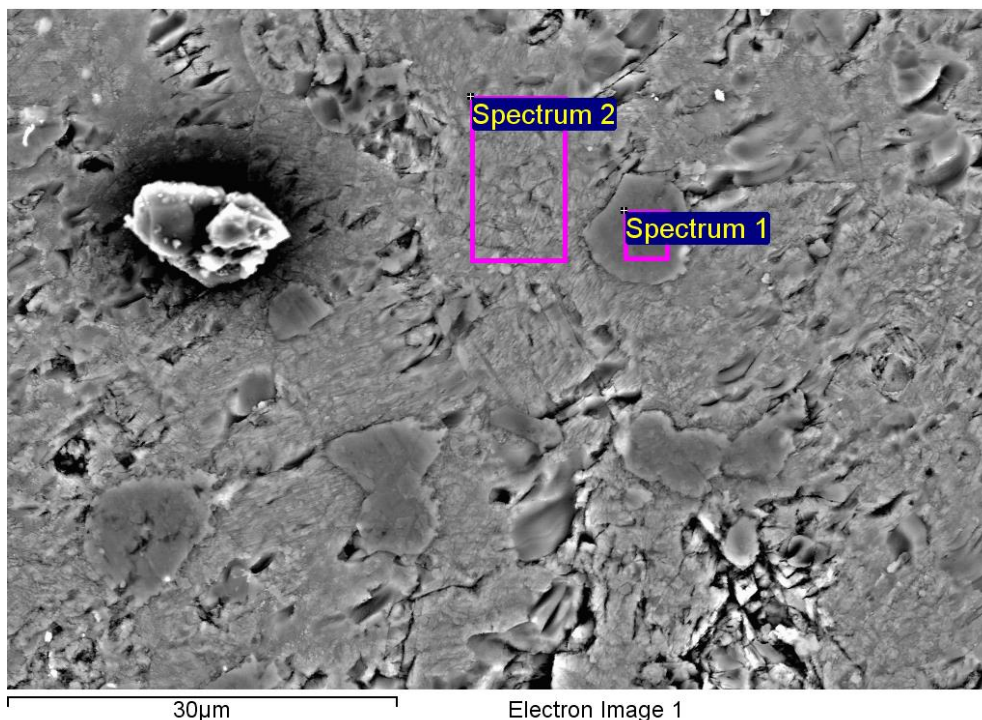
Topografický snímek CA tablety (v módu SE) je zobrazen na obr. 38. Na tabletě je viditelná porozita. Rovinnou oblast tvoří plasticky zdeformovaný CA materiál, který vzniknul deformací zrn při broušení povrchu tablety na brusce. Rovnoběžné vertikální rýhy v této oblasti jsou další stopou, kterou po sobě broušení zanechalo. V okolí pórů si lze povšimnout členitějšího povrchu, což je důsledek vytrhávání zrn z kompaktní struktury. Na povrchu jsou patrné taktěž drobné částice – jedná se o kontaminanty a drobné úlomky z tablety.



Obr. 38 Reliéf CA tablety (SE)

Podobnou strukturu bylo možné pozorovat i v módu BSE (obr. 39 až 49). Místo topografie zde vynikal především chemický kontrast. Tmavými místy jsou póry, a v jejich okolí se opět nachází vytrhaná zrna. Pomocí EDS analýzy (spektrum 2 v obr. 39 a tab. 11) bylo dokázáno, že většinu plochy tvoří CA – stechiometrický poměr Ca:Al byl 1:2. Tento fakt koresponduje s XRD měřením v kapitole 4.2.

V plasticky deformované zóně jsou viditelné i tmavě šedé skvrny (na obr. 39 ozn. spektrum 1). Jedná se o zrna minerálu s vyšším obsahem Al. Al má nižší atomovou hmotnost než Ca, a proto jsou minerály s vyšším obsahem Al v módu BSE zobrazovány s nižší intenzitou. Jak je patrné z EDS analýzy (tab. 11), stechiometrický poměr Ca:Al v tmavě šedých místech je cca 1:4. To dokazuje, že se jedná o CA_2 .



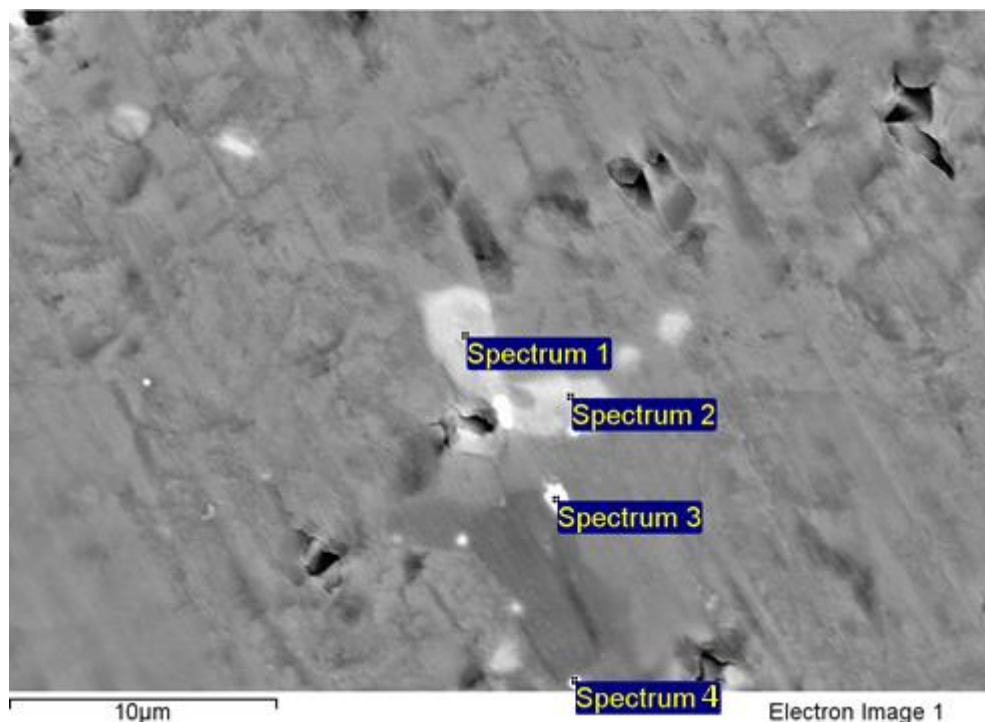
Obr. 39 SEM snímek CA tablety (BSE) a místa EDS analýzy

Tab. 11 Molární zastoupení prvků na povrchu CA tablety:

Oblast	mol. [%]			
	C	O	Al	Ca
Spectrum 1	2,53	58,48	31,47	7,53
Spectrum 2	3,03	57,64	26,70	12,63

Světlá místa na povrchu tablety poukazují na přítomnost kontaminantů. Ve světlých místech (spektra 1 a 2 na obr. 40) byl pomocí EDS (tab. 12) detekován Si, Mo a P. Je pravděpodobné, že se jedná o kontaminaci z pece. Z $MoSi_2$ jsou vyrobena topná tělesa a fosfor je přítomen ve vyzdívce v podobě fosfátového pojiva. Během výpalu došlo zřejmě k těkání fosforu a vzniku sloučeniny P, Mo a Si. Do objemu CA tablety se tento kontaminant dostal rozemíláním a opětovným lisováním materiálu mezi výpaly.

Nejsvětlejší místa na tabletě (spektra 3 a 4 na obr. 40) obsahovala Zr. Jednalo se o ZrO_2 – nežádoucí omel ze zirkonové mlecí nádoby.



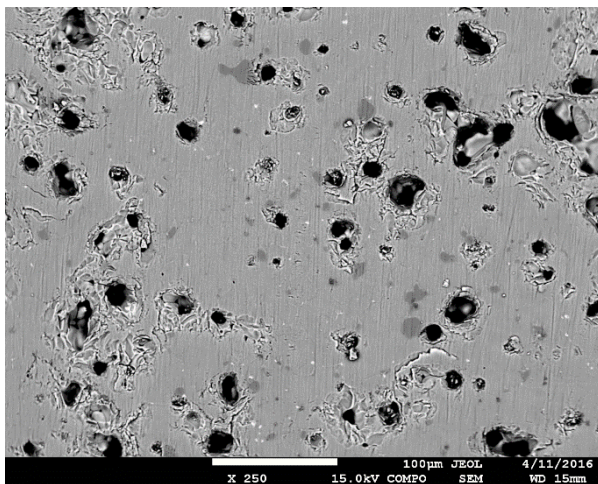
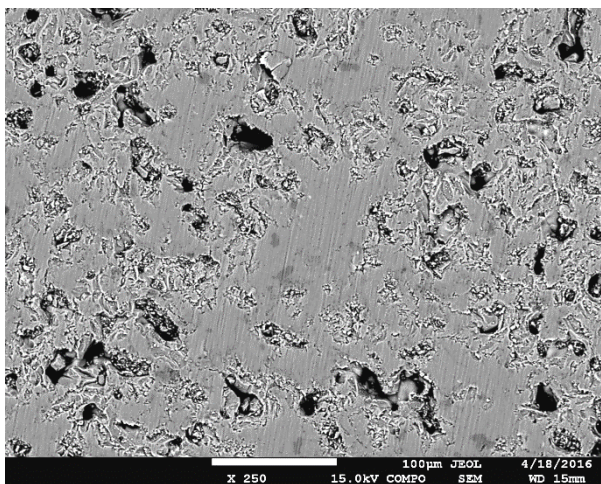
Obr. 40 Povrch CA tablety (BSE) a EDS analýza kontaminantů

Tab. 12 Molární zastoupení prvků na povrchu CA tablety 2:

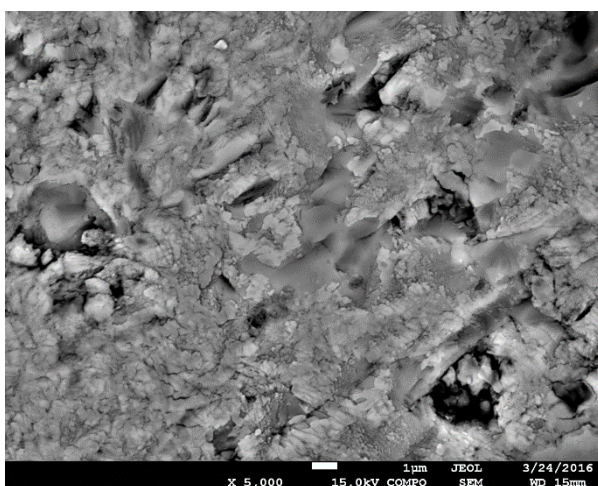
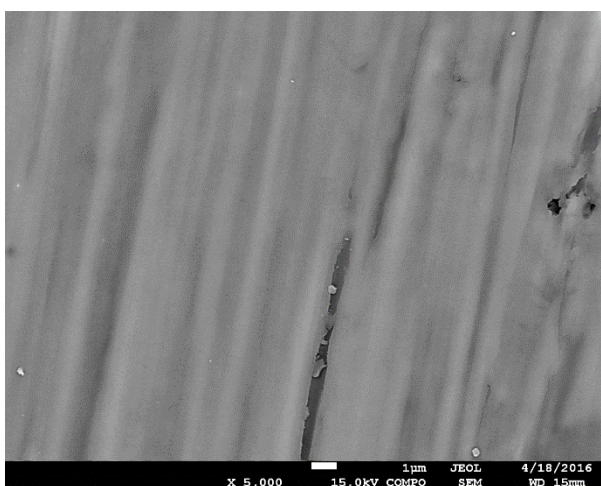
Oblast	[mol. %]							
	C	O	Al	Si	P	Ca	Zr	Mo
Spectrum 1	3,23	57,90	21,36	1,20	1,21	13,45		1,65
Spectrum 2	3,65	57,46	21,68	1,18	1,17	13,36		1,50
Spectrum 3	3,13	61,42	19,19			11,28	4,98	
Spectrum 4	3,64	60,31	22,37			10,84	2,84	

Srovnání povrchu hydratované a nehydratované CA tablety je k vidění na obr. 41 a 42. Bylo pozorováno, že v přítomnosti vody nedocházelo k hydrataci jako takové, ale spíše jen k hydrolyze plasticky deformované souvislé vrstvy CA, solvataci iontů do vodného prostředí, a tím k vytvoření tenké popraskané vrstvy hydrolyzovaného CA. Pojem hydratovaná CA tableta je tedy zavádějící, protože hydratace cementu zřejmě dosáhla pouze prvního stadia hydratace – „preindukční“ periody.

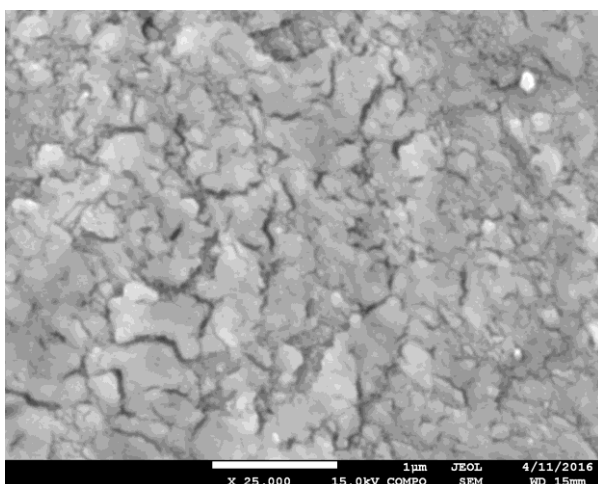
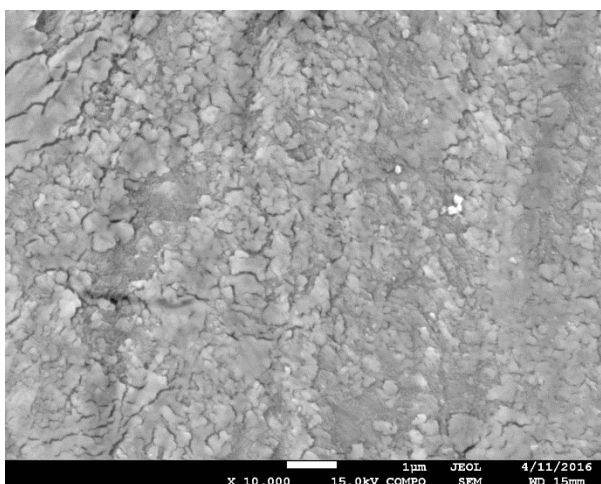
Detailnější rozdíl mezi hydrolyzovaným a nehydrolyzovaným povrchem je patrný až zobrazením povrchu při přiblížení 5000×. Na obr. 43 je zobrazena plasticky deformovaná vrstva nehydrolyzované tablety zmiňovaná výše. Na obr. 44 lze pozorovat nesouvislou hydrolyzovanou vrstvu a místy odhalená zrna. V detailu je vidět jak je vrstva hydrolyzovaného CA popraskaná a obsahuje nanopóry a nanopraskliny (obr. 45 a 46). Minerál CA_2 se rozpouští mnohem pomaleji než CA, a proto jeho zrna vystupují do prostoru. Ostré rozhraní mezi CA_2 a hydrolyzovanou vrstvou lze vidět na obr. 47.



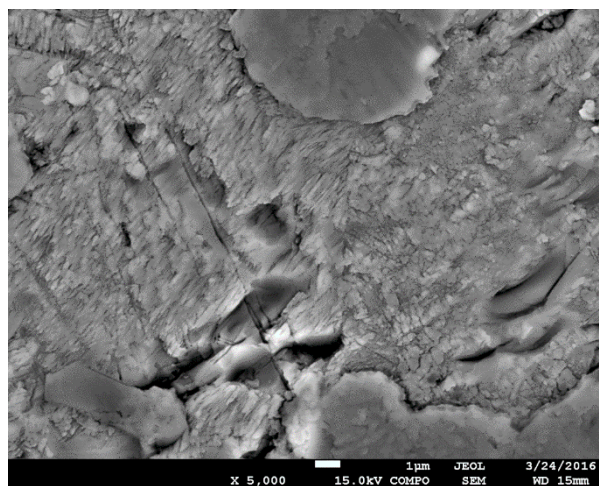
Obr. 41 Nehydrat. CA tableta (BSE, mgf. 250×) **Obr. 42** Hydrat. CA tableta (BSE, mgf. 250×)



Obr. 43 Nehydrat. CA tableta (BSE, mgf. 5000×) **Obr. 44** Hydrat. CA tableta (BSE, mgf. 5000×)

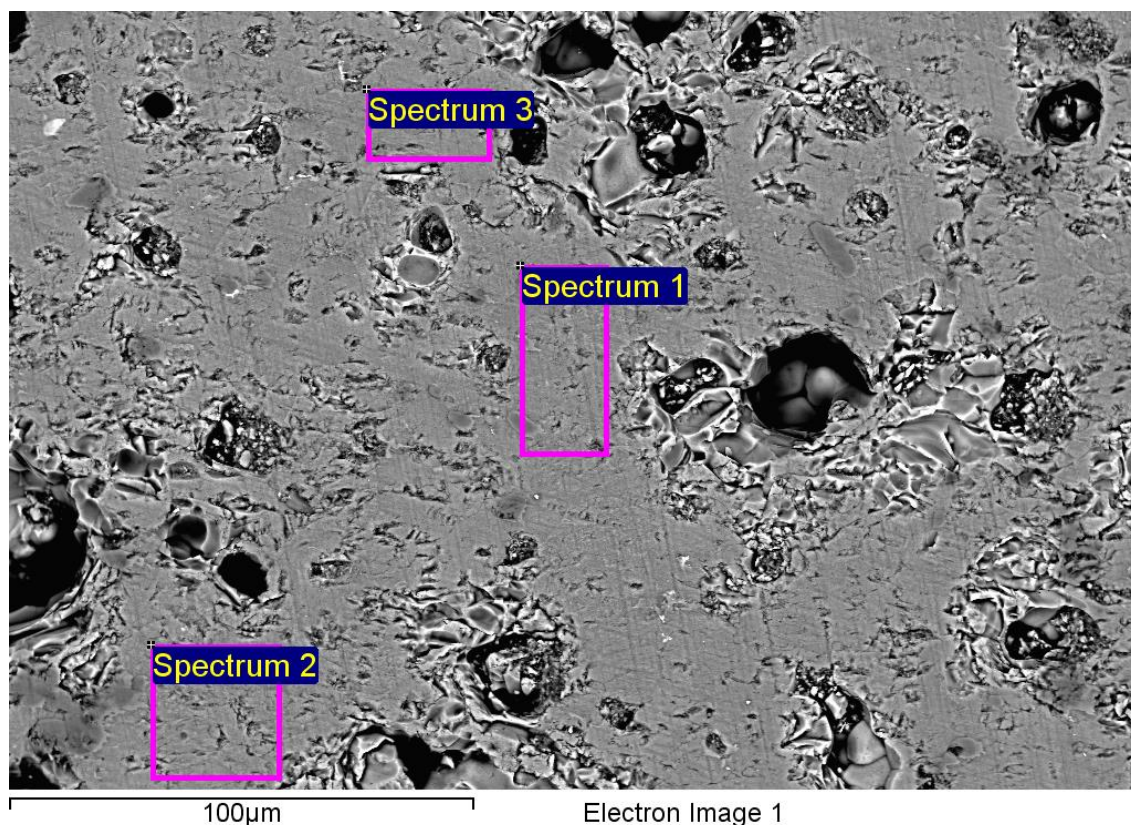


Obr. 45 Hydrol. vrstva (BSE, mgf. 10000×) **Obr. 46** Hydrol. vrstva (BSE, mgf. 25000×)



Obr. 47 Detail grossitu (BSE, mgf. 5000×)

Z EDS analýzy hydrolyzované vrstvy (obr. 48 a tab. 13) je patrné, že v ní byl přítomen Al a Ca ve stechiometrickém poměru CA – tedy přibližně 2:1. Vždy bylo detekováno malé množství hliníku nad tento poměr. Z toho lze usuzovat, že při hydrolyze kalcium aluminátových fází se do vodného prostředí rychleji uvolňují ionty Ca (dle Hewetta je při rozpouštění CAC iontů poměr Ca:Al v roztoku cca 1,2:1 [80]). Rozpouštění Al probíhá komplikovaněji – hydroxylací na tetrahydroxohlinitanový anion. Al se spíše hromadí v částečně hydroxylované podobě na povrchu tablety, než aby se jako plně hydroxylovaný $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ uvolnil do vodného prostředí.

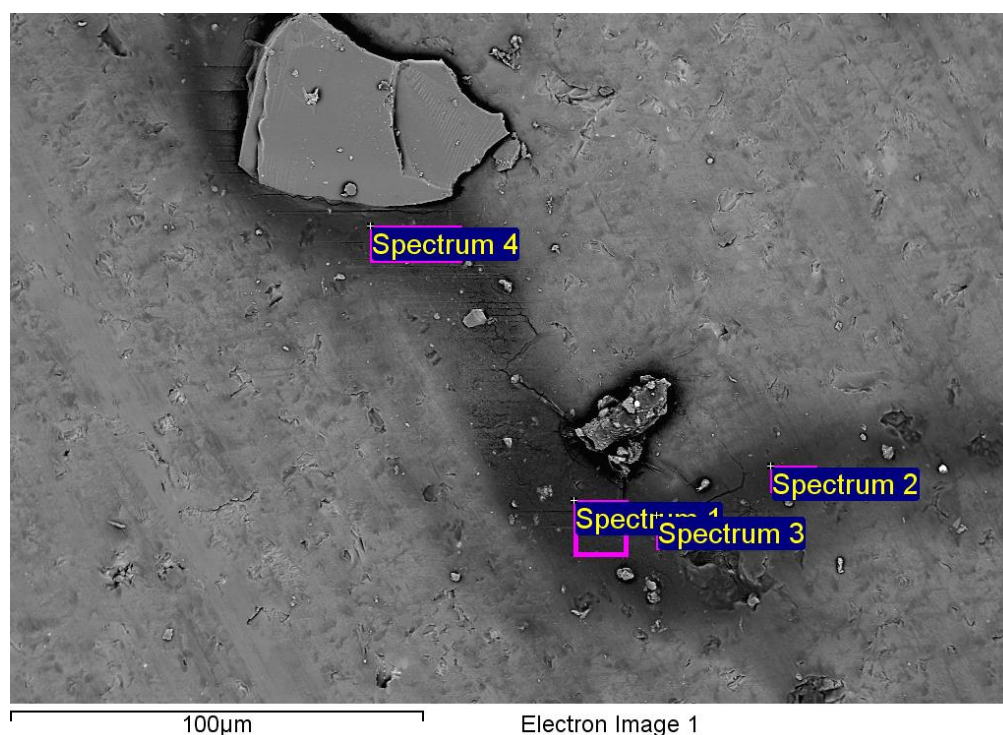


Obr. 48 SEM snímek – EDS analýza aktivované tablety

Tab. 13 Molární zastoupení prvků v aktivované tabletě:

Oblast	mol. [%]			
	C	O	Al	Ca
Spectrum 1	3,74	57,78	26,20	12,28
Spectrum 2	3,67	57,81	26,14	12,37
Spectrum 3	4,16	57,45	26,14	12,25
Průměr	3,86	57,68	26,16	12,30

Na povrchu aktivovaných CA tablet nebyla pomocí SEM viditelná a pomocí EDS detekovatelná aktivovaná vrstva PVAI (síťovaná přes Al dle schématu na obr. 11). V případě nedostatečného oplachu byl na tabletě zachycen naplavený PVAI (tmavá skvrna na obr. 49). EDS spektrum v místech, kde se naplavený PVAI vyskytoval, dle očekávání obsahovalo podstatně vyšší procento C a také vyšší procento Al (tab. 14). S rostoucím procentuálním zastoupením uhlíku rostl mírně i poměr Al:Ca. Lze se domnívat, že polymer je bohatší na hliník právě z důvodu mechanicky aktivovaného síťování dle schématu na obr. 11.



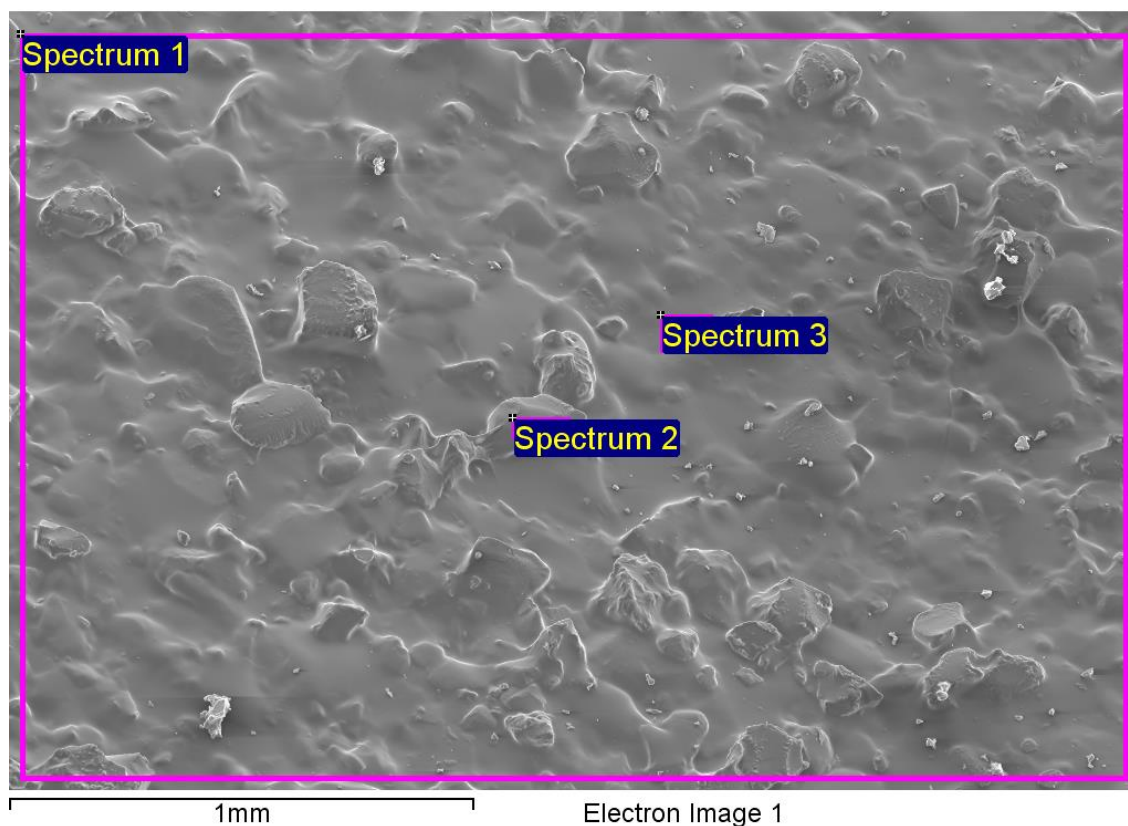
Obr. 49 SEM snímek – EDS analýza naplaveného PVAI

Tab. 14 Molární zastoupení prvků v naplaveném PVAI:

Oblast	[mol. %]			
	C	O	Al	Ca
Spectrum 1	58,27	28,48	9,92	3,32
Spectrum 2	33,06	43,93	16,99	6,02
Spectrum 3	39,38	39,55	15,60	5,46
Spectrum 4	44,77	35,71	14,56	4,97
Průměr	43,87	36,92	14,27	4,94

4.4.2. SEM a EDS analýza PVAI tablety

Na SEM snímcích PVAI tablety (obr. 50) byl k vidění poměrně členitý povrch tvořený jednotlivými částicemi polymeru spojenými či překrytými vrstvou gelu až xerogelu. Mimo to byly na povrchu kontaminanty a úlomky z CA tablety. EDS analýzou (tab. 15) byl detekován pouze C a O v různých poměrech, což odpovídá proměnlivému obsahu vody.



Obr. 50 SEM snímek – EDS analýza PVAI tablety

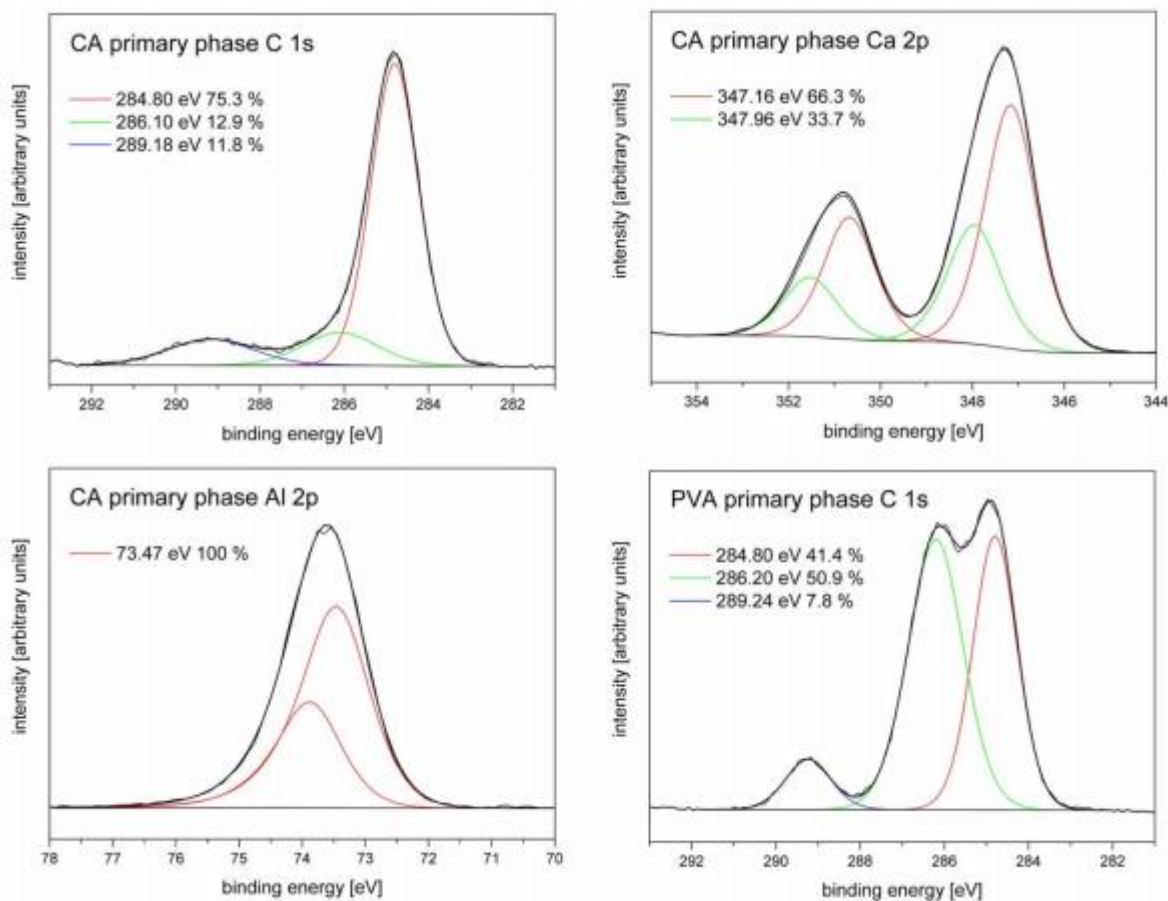
Tab. 15 Molární zastoupení prvků v PVAI tabletě:

Oblast	[mol. %]	
	C	O
Spectrum 1	61,25	38,75
Spectrum 2	74,32	25,68
Spectrum 3	68,87	31,13
Průměr	68,15	31,85

4.5. XPS

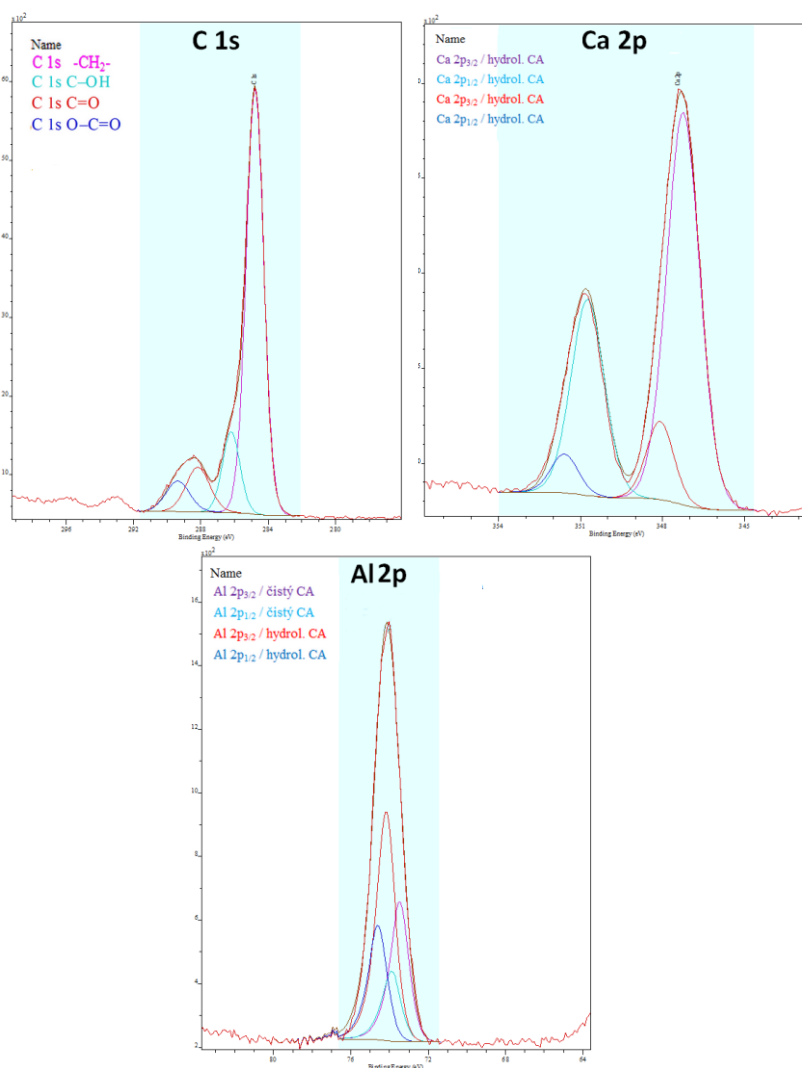
4.5.1. XPS analýza neaktivovaných tablet

Analýza neaktivovaných tablet byla předmětem předchozí výzkumné činnosti. Na neaktivované CA a PVAI tablety byla Kalinou a kol. naměřena spektra uvedená na obr. 51. [81] Na povrchu CA tablety byla v C 1s spektru viditelná kontaminace. Jako hlavní pík spektra byl nařitován pík 284,40 eV náležící elektronům ze skeletálních uhlíků uhlovodíkových řetězců. Píky při energiích 286,10 a 289,18 eV náležely C 1s elektronům z uhlíků s hydroxylovými (C-OH) resp. acetátovými (O=C-OH) substituenty. 2p spektrum vápníku obsahovalo dubletové píky dvou vazebných stavů Ca v poměru 2:1. V Al 2p spektru byl detekován jediný dubletový (Al 2p_{3/2} a Al 2p_{1/2}) pík – 73,47 eV. Tento pík je charakteristický pro 2p elektrony Al ve formě AlO₄ tetraedrů, vázaných do trojrozměrné sítě.



Obr. 51 XPS spektra neaktivovaných nehydratovaných tablet [81]

Aby bylo možné rozlišit změny na fázovém rozhraní vlivem mechanické aktivace od změn způsobených hydratací CA, byla jako reference proměřena také neaktivovaná hydratovaná tableta. U této tablety byla naměřena spektra z obr. 52. Oproti C 1s spektru z neaktivované nehydratované tablety byl ve spektru dořívován pík 288,18 eV. Tento pík odpovídal 1s elektronům uhlíku vázaného dvojnou vazbou na kyslík (C=O). V Ca 2p spektru byly nalezeny stejné píky jako v nehydratované tabletě s drobným energetickým shiftem (cca 0,1 eV), způsobeným hydrolyzou CA fáze, pozorované také pomocí SEM v kapitole 4.4. Vlivem solvatace Ca iontů byl poměr obou vazebných stavů ve vápníku rozdílný. V Al 2p spektru lze vidět dubletový pík původní (odhalená CA fáze) a nový pík při 74,17 eV odpovídající elektronům Al z hydrolyzované CA fáze.



Obr. 52 XPS spektra neaktivovaných hydratovaných CA tablet

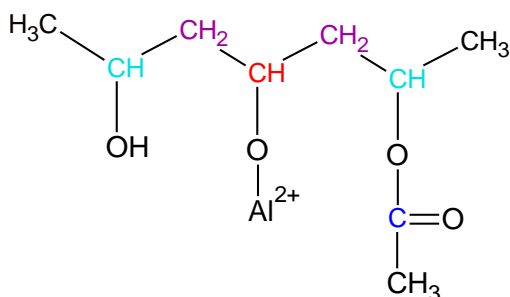
4.5.2. XPS analýza aktivovaných CA tablet

V C 1s spektrech uhlíku lze pozorovat píky odpovídající několika vazebným stavům uhlíku. Vazebné stavy jsou barevně rozlišeny na obr. 53 a toto barevné rozlišení je dodržováno ve všech měřených spektrech. Na obr. 54 lze vidět, že C 1s spektrum CA tablet se po aktivaci podobalo spektru PVAI. Z toho lze vyvodit, že CA tableta byla překryta PVAI.

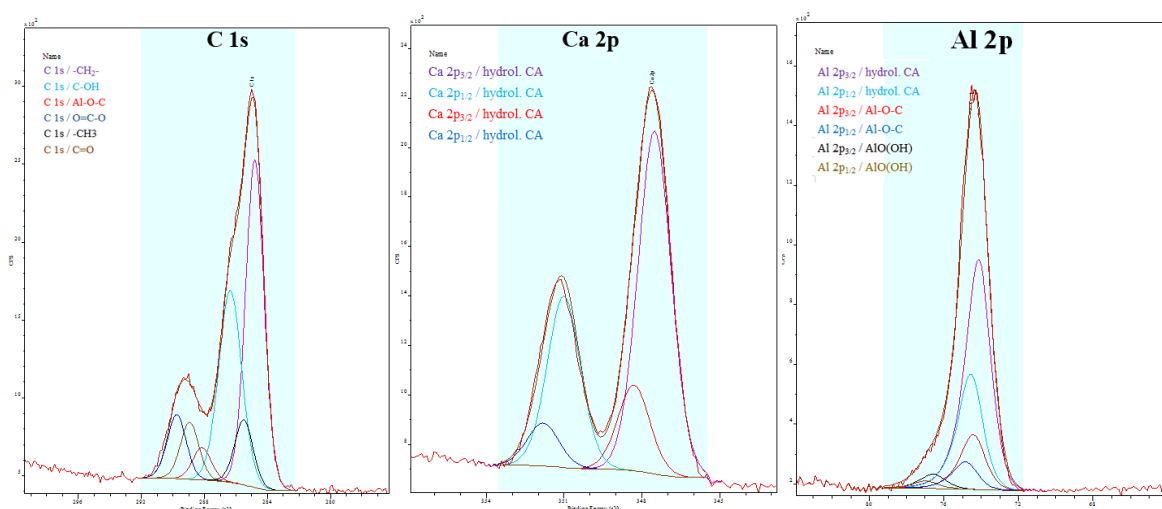
U aktivovaných tablet vyvstávaly v C 1s spektru 2 nové píky oproti neaktivovaným – pík o hodnotě 285,5 eV odpovídající 1s elektronům koncových methylových uhlíků z acetátových skupin a pík s cca 287,9 eV náležící 1s elektronům uhlíku vázaného na O a Al (pík diskutovaný Kalinou a kol. [44, 81]). Tento pík prokazuje síťování PVAI přes hydroxylové skupiny pomocí Al (C-O-Al vazby) dle schématu na obr. 11.

Tuto reakci potvrzovala i Al 2p spektra. V Al 2p spektru byly k vidění dva píky – ten při cca 74,1 eV odpovídal stejně jako na neaktivované hydratované tabletě 2p elektronům hydrolyzovaného hliníku v CA fázi. Pík 74,5 eV je píkem 2p elektronů z Al vázaného v C-O-Al vazbách. V Al 2p spektru tablety CA-320rpm (67,0 mm · s⁻¹) se nacházel pík 76,6 eV. Tento pík mohl odpovídat 2p elektronům Al ve vykrytalizovaném AlO(OH).

V Ca 2p spektru byly k vidění píky, které pravděpodobně odpovídají Ca 2p elektronům hydrolyzované CA fáze.



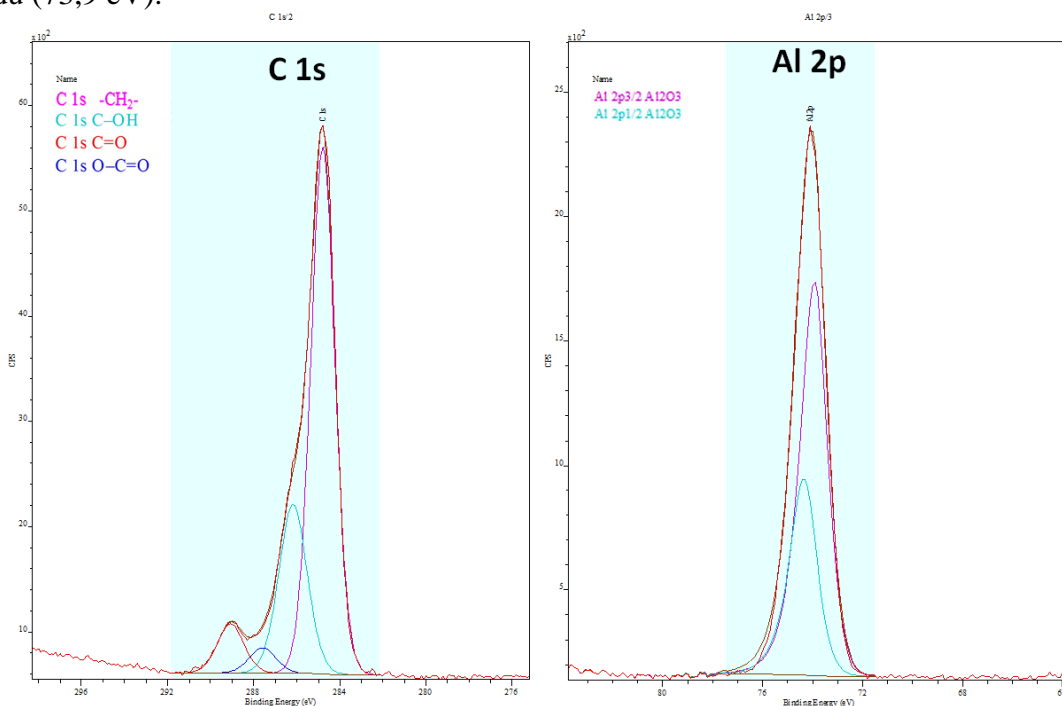
Obr. 53 Rozlišení vazebných stavů uhlíku na fázovém rozhraní



Obr. 54 XPS spektra aktivované hydratované CA tablety (CA-320rpm)

4.5.3. XPS analýza korundové tablety

Korund byl použitý jako reference, aby bylo dokázáno, že u inertního materiálu, na kterém nebude docházet k mechanické aktivaci, nebudou na XPS naměřeny píky síťování prokazující. To potvrzují spektra na obr. 55. V C 1s spektru se pík s energií 287,9 eV vůbec nevyskytuje a v Al 2p spektru je jen dubletový pík odpovídající elektronům Al v uspořádání korundu (73,9 eV).



Obr. 55 XPS spektra aktivované korundové tablety (CA-320rpm)

4.5.4. Shrnutí XPS analýz

Všechna naměřená spektra (C 1s, Al 2p a Ca 2p) aktivovaných CA tablet jsou vyobrazena v příloze 8.1. Naměřené píky z jednotlivých spekter jsou shrnuty v tabulce 16. Procentuální zastoupení plochy píků v jednotlivých spektrech se nachází v tab. 17. Lze si povšimnout, že píky některých vazeb obsahovaly i výraznější chemické shifty. Vzhledem k tvaru spekter a vzájemné poloze všech píků však lze usuzovat, že se jedná o ty samé píky.

Tab. 16 Polohy píkû v naměřených XPS spektrech aktivovaných CA tablet:

Přítlaková série	Vazebná energie (šířka piku) [eV(FWHM)]						
	CA neakt. ¹ -	CA hydrat. -	CA 15N 14,7 kPa	CA 20N 19,6 kPa	CA 25N 24,6 kPa	CA 30N 29,5 kPa	CA 35N 34,4 kPa
C 1s / -CH ₂ -	284,8 (1,2)	284,8 (1,2)	284,8 (1,1)	284,8 (1,2)	284,8 (1,2)	284,8 (1,1)	284,8 (1,2)
C 1s / C-OH	286,1 (1,4)	286,2 (1,2)	286,3 (1,4)	286,3 (1,5)	286,3 (1,5)	286,3 (1,4)	286,3 (1,5)
C 1s / C-O-Al ²			287,8 (1,1)	288,0 (1,2)	287,9 (1,2)	288,0 (1,1)	288,2 (1,2)
C 1s / O=C-O	289,2 (1,2)	289,4 (1,7)	289,4 (1,2)	289,4 (1,2)	289,4 (1,2)	289,3 (1,1)	289,5 (1,2)
C 1s / -CH ₃			285,5 (1,1)	285,5 (1,2)	285,5 (1,2)	285,5 (1,1)	285,5 (1,2)
C 1s / C=O		288,2 (1,7)	288,7 (1,1)	288,8 (1,2)	288,7 (1,2)	288,5 (1,1)	288,7 (1,2)
Al 2p _{3/2} / čistý CA	73,5 (1,2)	73,5 (1,1)					
Al 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		74,2 (1,1)	73,9 (1,4)	74,1 (1,1)	74,0 (1,2)	73,8 (1,1)	74,0 (1,3)
Al 2p _{3/2} / Al-O-C			74,3 (1,4)	74,6 (1,1)	74,6 (1,2)	74,7 (1,1)	74,5 (1,3)
Al 2p _{3/2} / AlO(OH)							
Ca 2p _{3/2} / čistý CA okt. ⁴	347,2 (1,3)						
Ca 2p _{3/2} / čistý CA tetr. ⁴	348,0 (1,4)						
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		347,2 (1,4)	347,4 (1,6)	347,5 (1,4)	347,6 (1,5)	347,5 (1,2)	347,5 (1,5)
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		348,1 (1,2)	348,6 (1,6)	348,2 (1,3)	348,5 (1,4)	348,3 (1,3)	348,3 (1,4)
Otáčková série	Vazebná energie (šířka piku) [eV(FWHM)]						
Spektrum/vazba	CA neakt. ¹ -	CA hydrat. -	CA 50rpm 10,5 mm/s	CA 160rpm 33,5 mm/s	CA 240rpm 50,3 mm/s	CA 320rpm 67,0 mm/s	CA 400rpm 83,8 mm/s
C 1s / -CH ₂ -	284,8 (1,2)	284,8 (1,2)	284,8 (1,2)	284,8 (1,2)	284,8 (1,1)	284,8 (1,4)	284,8 (1,3)
C 1s / C-OH	286,1 (1,4)	286,2 (1,2)	286,3 (1,5)	286,3 (1,5)	286,4 (1,4)	286,4 (1,7)	286,4 (1,6)
C 1s / C-O-Al ²			287,7 (1,2)	288,0 (1,2)	288,2 (1,1)	288,2 (1,4)	287,9 (1,3)
C 1s / O=C-O	289,2 (1,2)	289,4 (1,7)	289,4 (1,2)	289,4 (1,2)	289,4 (1,1)	289,8 (1,4)	289,7 (1,3)
C 1s / -CH ₃			285,5 (1,2)	285,5 (1,2)	285,5 (1,1)	285,5 (1,4)	285,5 (1,3)
C 1s / C=O		288,2 (1,7)	288,7 (1,2)	288,8 (1,2)	288,8 (1,1)	288,9 (1,4)	289,0 (1,3)
Al 2p _{3/2} / čistý CA	73,5 (1,2)	73,5 (1,1)					
Al 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		74,2 (1,1)	74,1 (1,4)	74,1 (1,1)	74,0 (1,2)	74,1 (1,5)	73,9 (1,2)
Al 2p _{3/2} / Al-O-C			74,5 (1,4)	74,6 (1,1)	74,5 (1,2)	74,4 (1,5)	74,6 (1,2)
Al 2p _{3/2} / AlO(OH)						76,6 (1,5)	
Ca 2p _{3/2} / čistý CA okt. ⁴	347,2 (1,3)						
Ca 2p _{3/2} / čistý CA tetr. ⁴	348,0 (1,4)						
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		347,2 (1,4)	347,4 (1,5)	347,5 (1,4)	347,4 (1,4)	347,5 (1,5)	347,4 (1,5)
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		348,1 (1,2)	348,6 (1,3)	348,2 (1,3)	348,1 (1,2)	348,3 (1,5)	348,3 (1,6)

1 – Hodnoty naměřené Kalinem a kol. [81]

2 – Sítování dle mechanismu na obr. 11.

3 – „CA hydrol.“ znamená hydrolyzovaná CA fáze s vyplavenými Ca a hydroxylovanými Al ionty pozorovaná také na SEM (4.4).

4 – „tetr.“ a „okt.“ znamená tetraedrické a oktaedrické uspořádání vápníku ve struktuře CA. Struktura CA odpovídá β-tridymitu.

Tab. 17 Plochy píkú v naměřených XPS spektrech aktivovaných CA tablet:

Přítlaková série		% zastoupení plochy píku v daném spektru [%]					
Spektrum/vazba	CA neakt. ¹	CA hydrat.	CA 15N 14,7 kPa	CA 20N 19,6 kPa	CA 25N 24,6 kPa	CA 30N 29,5 kPa	CA 35N 34,4 kPa
C 1s / -CH ₂ -	75,3	69,79	37,59	42,14	34,77	47,36	37,6
C 1s / C-OH	12,9	13,27	45,22	41,9	45,98	33,38	39,42
C 1s / C-O-Al ²			3,37	1,67	2,67	2,51	2,75
C 1s / O=C-O	11,8	6,9	6,36	6,18	7,42	7,19	8,87
C 1s / -CH ₃			6,33	6,15	7,38	7,16	8,83
C 1s / C=O		10,04	1,13	1,95	1,77	2,39	2,53
Al 2p _{3/2} / čistý CA	100	37,83					
Al 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		62,17	57,18	73,62	58,63	54,68	70,01
Al 2p _{3/2} / Al-O-C			42,82	26,38	41,37	45,32	29,99
Al 2p _{3/2} / AlO(OH)							
Ca 2p _{3/2} / čistý CA okt. ⁴	66,3						
Ca 2p _{3/2} / čistý CA tetr. ⁴	33,7						
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		85,85	84,36	88,11	83,84	55,85	88,24
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		14,15	15,64	11,89	16,16	44,15	11,76
Otáčková série		% zastoupení plochy píku v daném spektru [%]					
Spektrum/vazba	CA neakt. ¹	CA hydrat.	CA 50rpm 10,5 mm/s	CA 160rpm 33,5 mm/s	CA 240rpm 50,3 mm/s	CA 320rpm 67,0 mm/s	CA 400rpm 83,8 mm/s
C 1s / -CH ₂ -	75,3	69,79	47,44	42,14	39,31	41,57	36,06
C 1s / C-OH	12,9	13,27	32,95	41,9	39,41	30,38	36,92
C 1s / C-O-Al ²			3,79	1,67	1,72	4,13	2,92
C 1s / O=C-O	11,8	6,9	6,61	6,18	8,82	8,33	8,92
C 1s / -CH ₃			6,58	6,15	8,78	8,29	8,88
C 1s / C=O		10,04	2,63	1,95	1,96	7,29	6,31
Al 2p _{3/2} / čistý CA	100	37,83					
Al 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		62,17	75,38	73,62	70,66	75,08	55,66
Al 2p _{3/2} / Al-O-C			24,62	26,38	29,34	17,85	44,34
Al 2p _{3/2} / AlO(OH)						6,97	
Ca 2p _{3/2} / čistý CA okt. ⁴	66,3						
Ca 2p _{3/2} / čistý CA tetr. ⁴	33,7						
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		85,85	90,08	88,11	86,78	80,51	74,65
Ca 2p _{3/2} / hydrol. CA ³		14,15	9,92	11,89	13,22	19,49	25,35

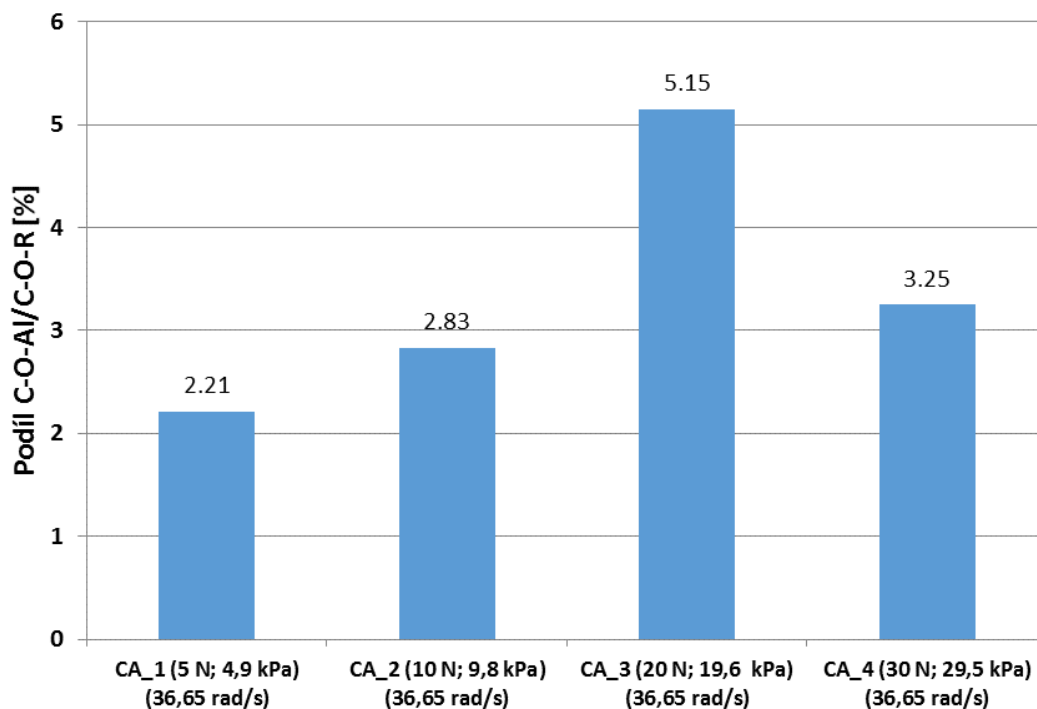
1 – Hodnoty naměřené Kalinem a kol. [81]

2 – Síťování dle mechanismu na obr. 11.

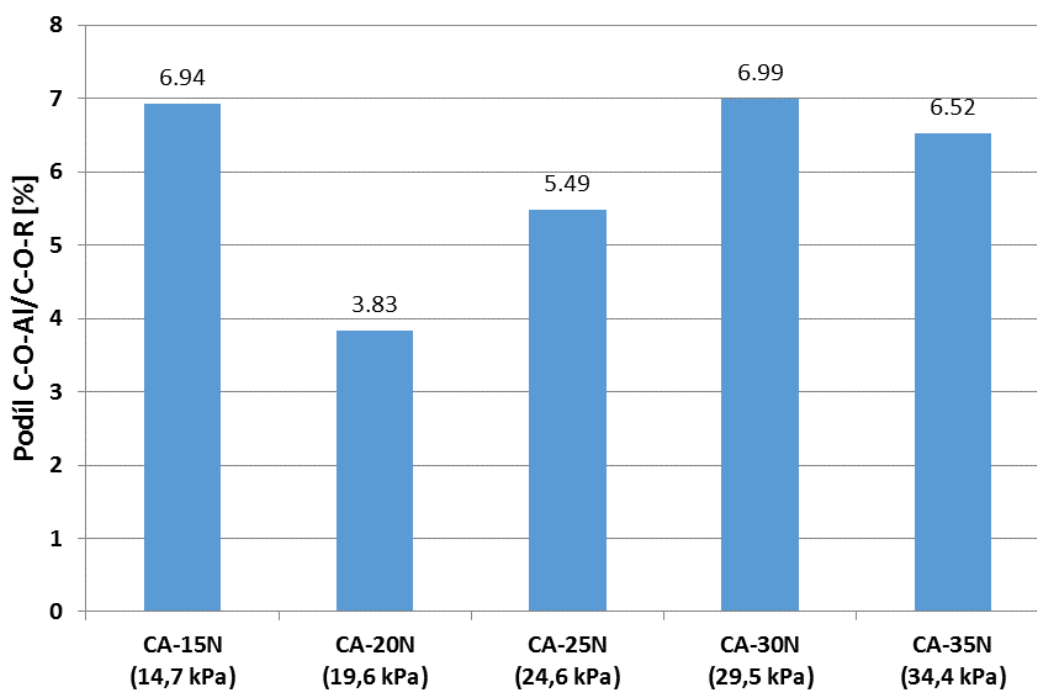
3 – „CA hydrol.“ znamená hydrolyzovaná CA fáze s vyplavenými Ca a hydroxylovanými Al ionty pozorovaná také na SEM (4.4).

4 – „tetr.“ a „okt.“ znamená tetraedrické a oktaedrické uspořádání vápníku ve struktuře CA. Struktura CA odpovídá β-tridymitu.

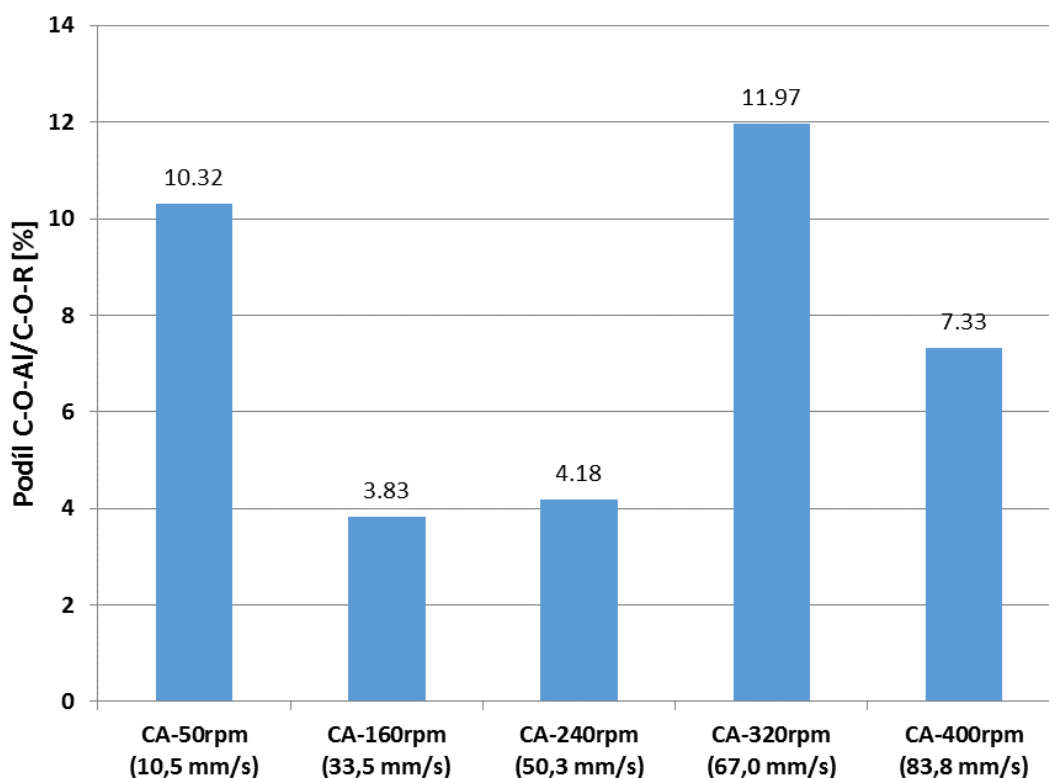
S měnícími se aktivačními podmínkami by na fázovém rozhraní mělo docházet ke změnám. V předchozím výzkumu [70, 81] bylo zjištěno, že s rostoucím přítlakem dochází k intenzivnějšímu provázání PVAI pomocí Al a tedy lepšímu zesíťování (dle schématu 11). Toto zesíťování bylo kvantifikováno relativním vztahem počtu C 1s elektronů ve vazbách C-O-Al ku elektronům vazeb C-O-R (kde R je H nebo Al). Byl nalezen zajímavý trend, kdy do určitého přítlaku roste podíl C-O-Al vazeb (zesíťování). Při vyšších přítlacích byly naměřeny nižší hodnoty zesíťování vlivem tenčí aktivační vrstvy a lepšímu odvodu reakčních produktů. Graf je uveden na obr. 56. Při použití mechanického aktivátoru a tedy optimalizaci celého aktivačního procesu se tento trend nepotvrdil (viz obr. 57 a 58).



Obr. 56 Vliv přítlačku na podíl vazeb C-O-Al ku C-O-R ($R = Al, H$) [69]



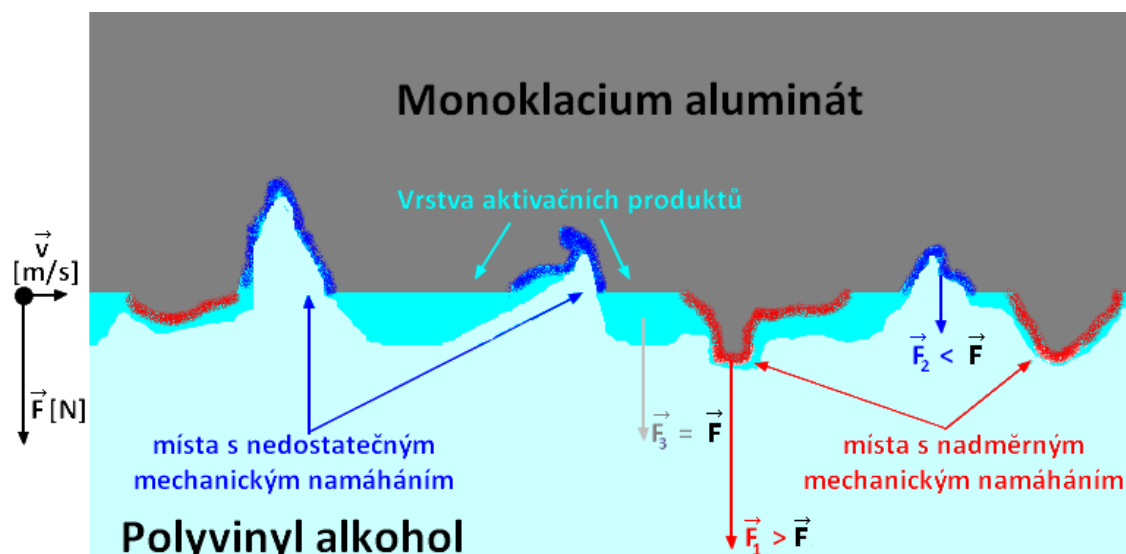
Obr. 57 Vliv přítlačku mechanického aktivátoru na podíl vazeb C-O-Al ku C-O-R ($R = Al, H$)



Obr. 58 Vliv otáček mechanického aktivátoru na podíl vazeb C-O-Al ku C-O-R ($R = Al, H$)

Mechanická aktivace je dějem natolik komplikovaným, že byl výše komentovaný síťovací mechanismus PVAI doprovázen jinými konkurenčními ději jako např. stíráním reakčních produktů, mechanickým rozrušováním vazeb atd. Tyto děje pravděpodobně převažovaly nad ději studovanými v této práci. Na obr. 59 je znázorněno, jak mohl proces mechanické aktivace na rozhraní CA-PVAI probíhat. V pórech (modrá místa), kde je přítlak nižší se hromadí nezreagovaný PVAI. Ve vyvýšených místech dochází vlivem vyššího lokálního přítlaku k intenzivní mechanické aktivaci, nicméně produkty reakce jsou stírány.

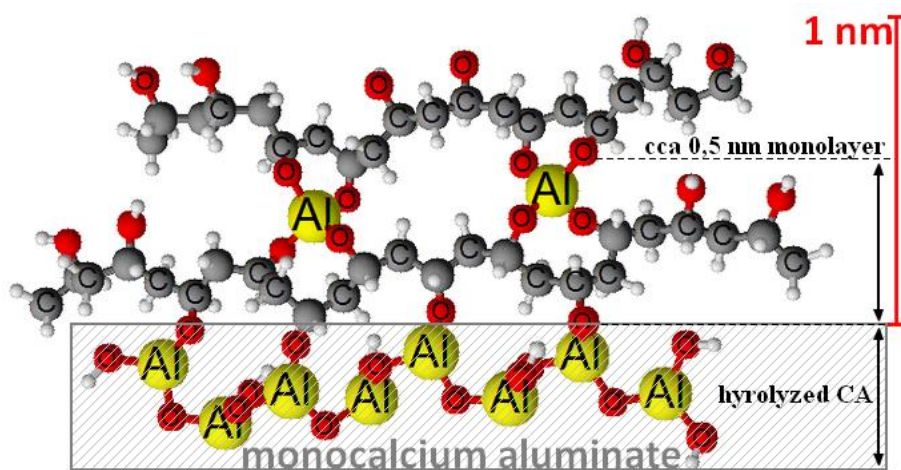
Tento fakt se pravděpodobně promítl do výsledků XPS měření. PVAI se mohl lokálně koncentrovat při odpařování vody z rozhraní, kdy se gel smršťoval. Nerovnoměrné rozložení PVAI mohlo být pozorováno také hned po pokusu mechanické aktivace, kdy byl na tabletě viditelný nesouvislý film (viz obr. 25).



Obr. 59 Rozložení dějů na rozhraní cement-polymer

Dalším poznatkem bylo, že aktivovaná vrstva je velice tenká (řádově jednotky nm). Iontovým odprašováním pomocí Ar^+ děla byla aktivační vrstva odstraněna prakticky okamžitě. Právě z důvodu malé tloušťky vrstvy nebo z důvodu její nespojitosti byl na XPS výrazně viditelný podkladový materiál. Z těchto a výše popsaných důvodů lze považovat analýzu mechanicky aktivované vrstvy za obtížnou.

Model z obr. 60 ukazuje, že tloušťka hypotetické monovrstvy zesíťovaného PVAI pomocí $[\text{Al}(\text{OH}_4)]^-$ iontů na hydrolyzovaném podkladu dosahuje cca 0,5 nm. Pomocí XPS (analýzní hloubka cca 10 nm) je možné měřit maximálně dvacetinásobnou vrstvu.

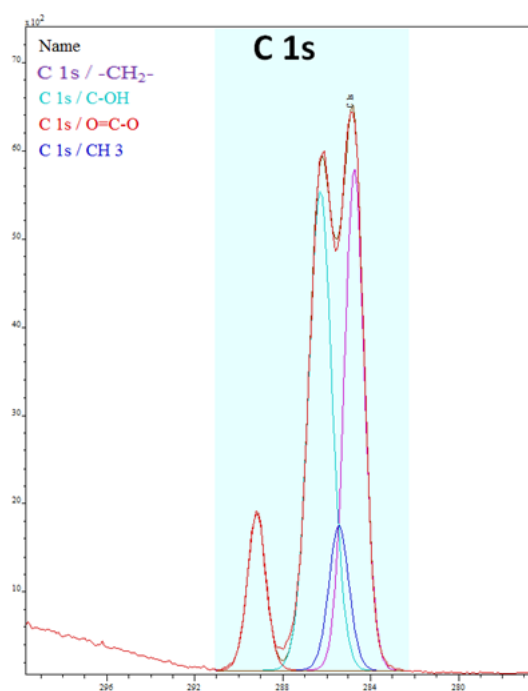


Obr. 60 Modelový odhad výšky mechanicky aktivované vrstvy

4.5.5. XPS analýza aktivovaných PVAI tablet

Názorné spektrum aktivované PVAI tablety je uvedené na obr. 60. Spektra PVAI tablet z jednotlivých experimentů se téměř nelišila. Oproti spektrům neaktivované PVAI tablety byl na aktivovaných tabletách, stejně jako u CA aktivovaných tablet, doříván pík s vazebnou energií 285,4 eV. Ten opět náležel 1s elektronům koncových methylových uhlíků z acetátových skupin a polymerních řetězců.

Ze spekter vyplývá, že se vždy jednalo o čistý PVAI – na povrchu PVAI tablety nebyly detekovány žádné píky v oblastech Ca 2p a Al 2p. Lze se tedy domnívat, že produkty hydratace, hydrolyzy a sířovacích reakcí byly buď odváděny pryč z rozhraní do vodného roztoku a nebo zůstávaly na straně CA tablety.



Obr. 60 C 1s spektrum aktivované PVAI tablety (PVAI-20N)

5 ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala MDF kompozity – konkrétně procesy, které probíhají na fázovém rozhraní cement-polymer. V experimentální části bylo navázáno na předchozí výzkum. [44, 70, 81]

Proces mechanické aktivace chemických reakcí byl realizován na uměle vytvořeném rozhraní cement-polymer. Toto rozhraní bylo vytvořeno stykem ploch dvou tablet – polymerní (vylišované z PVAI POVAL[®] 23-88 S2) a CA (3 × vypálené tablety vylišované ze směsi oxidů CaO p.a. a Al₂O₃ NABALOX[®] NO 325). Pro kontrolu výsledných vlastností CA tablet (mineralogické složení, porozita) byly provedeny XRD a zároveň mikroskopické analýzy.

Samotná mechanická aktivace byla realizována prostřednictvím vzájemného tření ploch tablet o sebe ve speciálně konstruovaném přístroji – mechanickém aktivátoru (funkční vzorek, VUT v Brně) [69]. Tento přístroj umožňuje dosažení dobrého kontaktu a planparalelnosti ploch obou vylišovaných tablet a nastavení aktivačních podmínek (čas, tlak, smyková rychlost a chemické prostředí mechanické aktivace).

Pomocí mechanického aktivátoru byly aktivovány vzorky ve vodném prostředí s různým přitlakem (15 – 35 N; 14,7 – 34,4 kPa) a otáčkami (50 – 400 rpm resp ekvivalentní smyková rychlost 10,5 – 83,8 mm · s⁻¹). Po mechanické aktivaci byly vzorky CA i PVAI tablet analyzovány pomocí vhodných analytických technik – XPS, SEM, EDS, FT-IR.

Pomocí SEM v kombinaci s EDS byl mapován povrch vzorků. Na PVAI tabletě byl naměřen pouze PVAI a malé množství kontaminantů z cementu. Na CA tabletě byla k vidění popraskaná vrstva hydrolyzovaného CA. Tato vrstva byla produktem „preindukční“ periody hydratace – byla tvořena cementovým materiálem obsahujícím částečně hydroxylované (AlO₄)⁻ tetraedry a zároveň ochuzeným o solvované Ca²⁺ a plně hydroxylované [Al(OH)₄]⁻ ionty. Na CA tabletě byly k vidění také zrna CA₂ a kontaminanty z přípravy tablet v podobě ZrO₂ a sloučeniny Mo, Si a P. V případě nedostatečného oplachu byl na tabletě nalezen i naplavený PVAI, který obsahoval nepatrně vyšší poměr Al:Ca než CA. Pomocí SEM nebyla viditelná a pomocí EDS ani detekovatelná aktivační vrstva obsahující PVAI zesíťovaný přes hydroxylové skupiny pomocí iontů [Al(OH)₄]⁻, což jsou produkty mechanické aktivace chemických reakcí na rozhraní CA-PVAI.

XPS analýzy vycházely ze článku Kaliny a kol. [44] a byly optimalizovány dofitováním některých charakteristických píků. Snaha kvantifikovat míru zesíťování PVAI pomocí Al iontů se nesešla s úspěchem. S měnícími se aktivačními podmínkami nebyla v síťování PVAI vrstvy ani v dalších doprovodných reakcích nalezena žádná evidentní závislost. Lze se domnívat, že to bylo způsobeno složitými mechanismy procesu mechanické aktivace, kdy si konkurovalo několik různých dějů – např. tvorba produktů síťování a jejich stírání a odvod z mezifázového rozhraní atd.

Důležitým poznatkem byla informace o tloušťce vrstvy – vzhledem k tomu, že byl na XPS detekovatelný podkladový materiál (CA), nedosahovala aktivační vrstva více než 10 nm (s tím korespondovala rychlost iontového odprášení vrstvy pomocí Ar^+ děla), případně byla nesouvislá. Vzhledem k těmto skutečnostem nebylo možné vrstvu naměřit pomocí SEM ani FT-IR spektroskopie na ATR krystalu. K její analýze nepostačuje většina moderních analytických technik.

Proces mechanické aktivace byl optimalizován. Zrovna tak byly úspěšně zobecněny aktivační parametry převedením přítlaku a rychlosti otáčení na smykovou rychlost a tlak. Tak, jak je experiment mechanické aktivace popsán v této práci, je aplikovatelný i na jiné materiály. Pro analýzy fázových rozhraní polymer-cement lze využít XPS, avšak pouze k dokázání přítomnosti aktivační vrstvy, nikoliv však ke kvantifikaci reakčních produktů. Nový pohled na tuto problematiku by mohla přinést např. analytická technika Augerovy elektronové mikroskopie (AEM).

Pro snadnější měřitelnost aktivační vrstvy na XPS by byla možným řešením realizace procesu mechanické aktivace třením mezi dvěma polymerními tělesy v roztoku nasyceném Ca a Al ionty. Dvě polymerní plochy by vytvořením gelu dosáhly dokonalejšího styku a pravděpodobně by nedocházelo k nerovnoměrnému uspořádání vrstvy.

Dalším zkoumáním procesů mechanické aktivace na fázovém rozhraní MDF kompozitů a porozuměním složitých procesů by mohlo být v budoucnu dosaženo optimalizace aktivačních parametrů při výrobě těchto materiálů.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. WELHAM, N. a J. ROWE. Mechanical activation of minerals - Past, present and future?. In RAMM & ASMP 2009, Pennang, Malaysia. 1 - 3. června 2009
2. CAREY LEA, M. XLII. Notes on allotropic silver. *Philosophical Magazine Series 5*. 1891, **32**(197), 337-342. DOI: 10.1080/14786449108620193. ISSN 1941-5982.
3. TAKACS, L. M. Carey Lea, the first mechanochemist. *Journal of Materials Science*. 2004,**39**(16/17), 4987-4993. DOI: 10.1023/B:JMSC.0000039175.73904.93. ISSN 0022-2461.
4. BOLDYREV, V. V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids. *Russian Chemical Reviews*. 2006, **75**(3), 177-189. DOI: 10.1070/RC2006v075n03ABEH001205. ISSN 0036-021x
5. BOLDYREV, V. V. a K. TKÁČOVÁ. Mechanochemistry of Solids: Past, Present, and Prospects. *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2000, **8**(3), 121-132. DOI: 10.1023/A:1011347706721. ISSN 10647562.
6. HEINICKE, G. a H. P. HENNING. *Tribochemistry*. München: C. Hanser, 1984, 495 s. ISBN 34-461-3972-9.
7. BALÁŽ, P. *Extractive metallurgy of activated minerals*. 1. New York: Elsevier Science B.V., 2000. ISBN 04-445-0206-8.
8. KÜHN, M., P. A. THIESSEN a G. HEINICKE. Grundlagen der Tribochemie Abhandlungen der DAW zu Berlin. *Kristall und Technik*. Berlin, 1967, **5**(4), 1194. DOI: 10.1002/crat.19700050420. ISSN 00234753.
9. HEINICKE, G. Recent Advances on Tribochemistry. In: *Proc. Int. Symp. on Powder Technology*. Kyoto, 1981, 354-364.
10. GUTMAN, E. M. Mechanochemistry of Metals. *Metalurgija*. Moskva, 1974, 231.
11. BARTENEV, G. M. a I. V. RAZUMOVSKAJA. Phonon conception of fragile fracture solids. *Phis.-Chim. mekh materialov*. 1969, **5**(1), 60-68.
12. BUTJAGIN, P. J. *Ž. Vsesoj. obšč. D.I. Mendelejeva*. 1970,**18**, 90.
13. HÜTTIG, G. F. Zwischenzustände bei Reaktionen im festen Zustand und ihre Bedeutung für die Katalyse. *Handbuch Der Katalyse*. Vídeň: Springer Vienna, 1943, 318-331. DOI: 10.1007/978-3-7091-7994-9_9. ISBN 978-3-7091-7995-6.
14. ZELIKMAN, A. N., G. M. VOLDMAN a L. V. BELJAJEVSKAJA. Theory of Hydrometallurgical Processes. *Metalurgija*. Moskva, 1975.
15. HEEGN, H. Mechanische Aktivierung von Festkörpern. *Chemie Ingenieur Technik*. 1990, **62**(6), 458-464. DOI: 10.1002/cite.330620606. ISSN 0009286x.
16. TKÁČOVÁ, K., G. PAHOLIČ, V. ŠEPELÁK a F. SEKULA. Simple Model of Mechanical Activation of Solids. *Proc. Vth Int. Symp.: Part I*. Tatranská Lomnica, 1988, 70-79.
17. MCCORMICK, P. G. a F. H. FROES. The fundamentals of mechanochemical processing. *JOM*. 1998, **50**(11), 61-65. DOI: 10.1007/s11837-998-0290-x. ISSN 1047-4838.
18. BALÁŽ, P. a E. DUTKOVÁ. Applied mechanochemistry of solids (a review). In VI International Conference on Mechanochemistry and Mechanical Alloying (INCOME 2008), Jamshepdur, Indie. 1 - 4 prosince 2008.
19. CHEN, D., Y. ZHANG a Z. KANG. A low temperature synthesis of MnFe₂O₄ nanocrystals by microwave-assisted ball-milling. *Chemical Engineering Journal*. 2013, **215-216**, 235-239. DOI: 10.1016/j.cej.2012.10.061. ISSN 13858947.

20. POURGHAMRAMANI, P. a E. FORSSBERG. The characterization of structural changes in hematite ground in a confined particle bed using Rietveld analysis. *International Journal of Mineral Processing*. 2007, **83**(1-2), 47-59. DOI: 10.1016/j.minpro.2007.04.004. ISSN 03017516.
21. KUMAR, S. a R. KUMAR. Mechanical activation of fly ash: Effect on reaction, structure and properties of resulting geopolymer. *Ceramics International*. 2011, **37**(2), 533-541. DOI: 10.1016/j.ceramint.2010.09.038. ISSN 02728842.
22. MARJANOVIĆ, N., M. KOMLJENOVIĆ, Z. BAŠČAREVIĆ a V. NIKOLIĆ. Improving reactivity of fly ash and properties of ensuing geopolymers through mechanical activation. *Construction and Building Materials*. 2014, **57**, 151-162. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.01.095. ISSN 09500618.
23. YUAN, W., J. LI, Q. ZHANG a F. SAITO. Innovated Application of Mechanical Activation to Separate Lead from Scrap Cathode Ray Tube Funnel Glass. *Environmental Science*. 2012, **46**(7), 4109-4114. DOI: 10.1021/es204387a. ISSN 0013-936x.
24. LARSEN, M. B. a A. J. BOYDSTON. Successive Mechanochemical Activation and Small Molecule Release in an Elastomeric Material. *Journal of the American Chemical Society*. 2014, **136**(4), 1276-1279. DOI: 10.1021/ja411891x. ISSN 0002-7863.
25. LIU, X. a kol. Using high-temperature mechanochemistry treatment to modify iron oxide and improve the corrosion performance of epoxy coating – I. High-temperature ball milling treatment. *Corrosion Science*. 2015, **90**, 451-462. DOI: 10.1016/j.corsci.2014.04.015. ISSN 0010938x.
26. DRÁBIK, M. Contribution of materials chemistry to the knowledge of macro-defect-free (MDF) materials. *Pure and Applied Chemistry*. 2009, **81**(8), 1413-1421. DOI: 10.1351/PAC-CON-08-07-16. ISSN 1365-3075.
27. CZARNECKI, L. Essential concrete-polymer composite. In: *International Symposium Polymers in Concrete*. Guimarães: Department of Civil Engineering – University of Minho, 2006, 13-33. ISBN 972-99179-1-4.
28. ODLER, I. Special Inorganic Cements: Modern Concrete Technology. 1st ed. New York: CRC Press, 2000, 416 s. ISBN 0419227903.
29. DRABIK, M. a R. C. T. SLADE. Macrodefect-Free Materials: Modification of Interfaces in Cement Composites by Polymer Grafting. *Interface Science*. 2004, **12**(4), 375-379. DOI: 10.1023/B:INTS.0000042335.65518.11. ISSN 0927-7056.
30. BIRCHALL, J. D., A. J. HOWARD a K. KENDALL. Flexural strength and porosity of cements. *Nature*. 1981, **289**(5796), 388-390. DOI: 10.1038/289388a0. ISSN 0028-0836
31. KENDALL, K. a J.D. BIRCHALL. Materials Research Society Symposium. 1985, 143-150.
32. O. POPOOLA, W.M. KRIVEN a J.F. YOUNG, J. Amer. Cer. Soc. 1991, **74**, 1928.
33. S.A. RODGER a kol. J. Mater. Sci. 1985, **20**, 2853.
34. DRÁBIK, M. a kol. Chemistry of MDF materials based on sulfoaluminate ferrite belitic clinkers: syntheses and tests of moisture resistance. *Advances in Cement Research*. 1998, **10**(3), 129-133. DOI:10.1680/adcr.1998.10.3.129. ISSN 0951-7197.
35. EKINCI OGLU, O. a kol. Optimization of material characteristics of macro-defect free cement. *Cement and Concrete Composites*. 2012, **34**(4), 556-565. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2011.11.003. ISSN 09589465.
36. PARK, Ch.-K. Characterization of Fiber Reinforced Macro-Defect-Free Cementitious Materials. *Journal of the Ceramic Society of Japan*. 1998, **106**(1231), 268-271. DOI: 10.2109/jcersj.106.268. ISSN 1882-1022.
37. PTÁČEK, P. Applications of Strontium Aluminate Cements. *Strontium Aluminate - Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications*. InTech, 2014. DOI: 10.5772/58616. ISBN 978-953-51-1591-5.

38. MÁSilKO, Jiří. *Zvyšování odolnosti MDF kompozitů proti působení vody* [online]. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická, 2008 [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/13905>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta chemická. Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Šoukal.
39. ŠOUKAL, F. a kol. High temperature properties of MDF composite based on calcium aluminate cement and polyvinyl alcohol. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2014, **115**(2), 1245-1252. DOI: 10.1007/s10973-013-3481-9. ISSN 1388-6150.
40. ŠOUKAL, F. a kol. Macrodefect-free (MDF) cementy-review. 1-2. Praha: Vydavatelství SILIKA, 2007, 45-50. ISSN 1213-3930.
41. ALFANI, R. a kol. Effect of temperature on thermo-mechanical properties of Macro-Defect-Free cement-polymer composite. *Journal of Materials Science*. 1999, **34**(23), 5683-5687. DOI: 10.1023/A:1004701529490. ISSN 00222461.
42. DESAI, P. G., J. A. LEWIS a D. P. BEINTZ. Unreacted cement content in macro-defect-free composites: impact on processing-structure-property relations. *Journal of Materials Science*. 1994, **29**(24), 6445-6452. DOI: 10.1007/BF00354002. ISSN 0022-2461.
43. LEWIS, J. A., M. BOYER a D. P. BENTZ. Binder Distribution in Macro-Defect-Free Cements: Relation between Percolative Properties and Moisture Absorption Kinetics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1994, **77**(3), 711-716. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1994.tb05354.x. ISSN 0002-7820.
44. KALINA, L., D. MATOUŠEK a F. ŠOUKAL. Utilization of XPS Analysis for the Characterization of Mechanochemical Activation in Polymer-Cement Composite Materials. *Advanced Materials Research*. 2014, **1000**, 231-234. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1000.231. ISSN 1662-8985.
45. BONAPASTA, A. A. a kol. Cross-Linking of Poly(vinyl alcohol) Chains by Al Ions in Macro-Defect-Free Cements: A Theoretical Study. *Chemistry of Materials*. 2000, **12**(3), 738-743. DOI: 10.1021/cm990475t. ISSN 0897-4756.
46. BONAPASTA, A. A. a kol. Interaction between Ca Ions and Poly(acrylic acid) Chains in Macro-Defect-Free Cements: A Theoretical Study. *Chemistry of Materials*. 2001, **13**(1), 64-70. DOI: 10.1021/cm000505o. ISSN 0897-4756.
47. BENNETT, D. Innovations in concrete. London: Thomas Telford, 2002, 369 s. ISBN 978-072-7720-054.
48. SANTOS, R.S a kol. Macro-defect free cements Influence of poly(vinyl alcohol), cement type, and silica fume. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(5), 747-751. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00070-8. ISSN 00088846.
49. LEWIS, J.A. a M.A. BOYER. Effects of an organotitanate cross-linking additive on the processing and properties of macro-defect-free cement. *Advanced Cement Based Materials*. 1995, **2**(1), 2-7. DOI: 10.1016/1065-7355(95)90033-0. ISSN 10657355.
50. MÁSilKO, J. Syntéza vysokopevnostních kompozitů na bázi anorganického cementu a polymeru. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 102 s. Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
51. TITCHELL, I. Environmental degradation of macrodefect-free cements. *Journal of Materials Science*. 1991, **26**(5), 1199-1204. DOI: 10.1007/BF00544455. ISSN 0022-2461.
52. WANG, Z., Y. HAN a Y. HUA. Research on increasing effect of solution polymerization for cement-based composite. *Cement and Concrete Research*. 2003, **33**(10), 1655-1658. DOI: 10.1016/S0008-8846(03)00140-6. ISSN 00088846.
53. HLAVÁČ, Jan. *Základy technologie silikátů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1981.
54. TAYLOR, H. *Cement chemistry*. 2nd ed. London: T. Telford, 1997. ISBN 07-277-2592-0.

55. MUAN, A. a E. F. OSBORN. *Phase equilibria among oxides in steelmaking*. Reading, Mass.: Addison-Wesley Pub. Co, 1965.
56. Calcium Aluminate Cements: Hydration of Calcium Aluminate Cements. MYERS, P. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1646>
57. SCRIVENER, K. L., J.-L. CABIRON a R. LETOURNEUX. High-performance concretes from calcium aluminate cements. *Cement and Concrete Research*. 1999, **29**(8), 1215-1223. DOI: 10.1016/S0008-8846(99)00103-9. ISSN 00088846.
58. SAXENA, S. K. Polyvinyl Alcohol (PVA). Chemical and Technical Assessment (CTA), FAO 61st JECFA, 2004.
59. DEMERLIS, C.C a D.R SCHONEKER. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*. 2003, **41**(3), 319-326. DOI: 10.1016/S0278-6915(02)00258-2. ISSN 02786915.
60. MARK, H a J. I. KROSCWITZ. *Encyclopedia of polymer science and technology*. 3rd ed. Hoboken: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 04-712-7516-6.
61. CASTLE, T. CH. A kol. *Vinyl alcohol polymers with silane side chains and compositions comprising the same*. Užiténý vzor US 20140141262 A1. Přihlášeno 22.4.2014.
62. MLEZIVA, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 1. vyd. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901-5704-1.
63. TAMAKI, R a Y CHUJO. Synthesis of poly(vinyl alcohol) / silica gel polymer hybrids by in-situ hydrolysis method. *Applied Organometallic Chemistry*. 1998, roč. 12, 10-11, s. 755-762
64. JIKIHARA, A. a kol. Electrolytic Transport Properties of Anion-Exchange Membranes Prepared from Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinyl alcohol-co-methacryloyl aminopropyl trimethyl ammonium chloride). *Membranes*. 2013, **3**(1), 1-15. DOI: 10.3390/membranes3010001. ISSN 2077-0375.
65. DEMERLIS, C.C a D.R SCHONEKER. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). *Food and Chemical Toxicology*. 2003, **41**(3), 319-326. DOI: 10.1016/S0278-6915(02)00258-2. ISSN 02786915.
66. DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
67. Nabaltec [online]. *NABALOX® Aluminas*. 2015. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://www.nabaltec.de/download/produkte/NABALOX_1xx-7xx_Datasheet_EN.pdf
68. Kuraray [online]. *Kuraray POVAL & EXCEVAL*. 2014. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://www.kuraray.eu/fileadmin/Downloads/Poval/technical_data_sheets/TDS_KURAR_AYPOVAL_ENGLISCH_SINGLESHEET_18_08_2014.pdf
69. ŠOUKAL, F.; MATOUŠEK, D.; ŠTEFKA, K.; KALINA, L.: Mechanický aktivátor; Mechanický aktivátor. VUT v Brně, Fakulta chemická, lab. 0010. (funkční vzorek)
70. MATOUŠEK, D. *Vývoj metodiky pro studium mechanické aktivace chemických reakcí na fázových rozhraních*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 49 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D..
71. Heating Microscope with Automatic Image Analysis. <http://www.hesse-instruments.de/>[online]. 2016 [cit. 2016-05-14]. Dostupné z: http://www.hesse-instruments.de/content/products_erhm.php?Hilang=en
72. Bragg's law In: Wikipedia [online]. Wikimedia Foundation, 2003. Stránka naposledy edit. 16. 2. 2016. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Bragg%27s_law
73. DUTROW, B. L. a CH. M. CLARK. X-ray Powder Diffraction (XRD). [online]. [cit. 2016-04-19]. Dostupné z: http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html

74. RENTGENOVÝ DIFRAKTOMETR. *Centrum materiálového výzkumu* [online]. 2016 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://www.materialsresearch.cz/cz/laboratore/laboratoranorganickychpojiv/rentgenovydifraktometr/?preview=3bf4f81fd6d5fe3f694bdc1473e86e1c>
75. Sample-Electron Interaction. *Nanoscience Instruments* [online]. 2016 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://www.nanoscience.com/technology/sem-technology/sample-electron-interaction/>
76. SANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM) JSM-7600F. *PT. TEKNO LAB* [online]. 2009 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://www.teknolab.co.id/JEOL-JSM%207600.html>
77. X-ray Photoelectron Spectroscopy. [online]. [cit. 2013-12-01]. Dostupné z: <http://www.elettra.trieste.it/lightsources/labs-and-services/surface-lab/x-rayphotoelectron-spectroscopy.html>
78. HIKMET, S. a S. SEFIK. XPS for chemical- and charge-sensitive analyses. *Thin Solid Films*. 2013, **534**, 1-11. DOI: 10.1016/j.tsf.2013.02.002. ISSN 00406090. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040609013002253>
79. X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROMETER. *Tecotec Group* [online]. 2015 [cit. 2016-05-07]. Dostupné z: <http://tecotec.com.vn/en/xray-photoelectron-spectrometer/>
80. Calcium Aluminate Cements. HEWLETT, P. *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. Oxford: Elsevier Butterworth- Heinemann, 2001, s. 783-841. ISBN 0080535410.
81. KALINA, Lukáš, Jiří MÁŠILKO, Jan KOPLÍK a František ŠOUKAL. XPS characterization of polymer–monocalcium aluminate interface. *Cement and Concrete Research* [online]. 2014, 66, 110-114 [cit. 2016-05-07]. DOI: 10.1016/j.cemconres.2014.07.021. ISSN 00088846.

7 SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

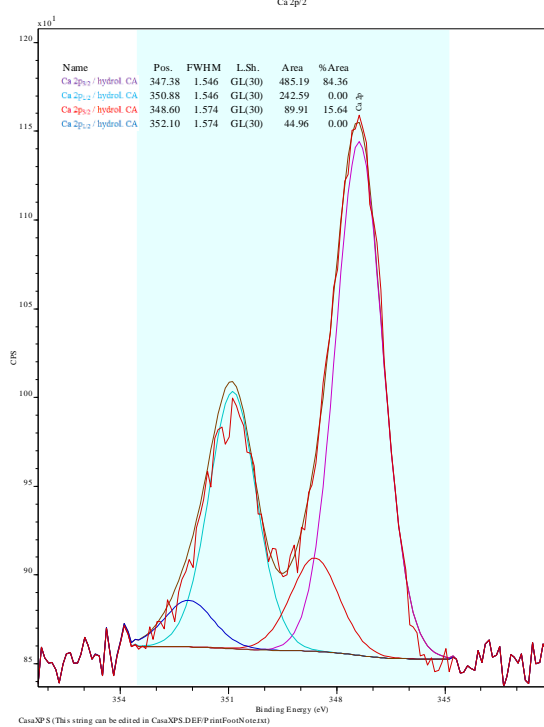
AAM	akrylamid
ATR	Attenuated total reflection (zeslabený úplný odraz)
BA/AN	butylakrylát/akrylonitril
$C_{12}A_7$	$12CaO \cdot 7Al_2O_3$; mayenit
C_2AH_8	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$
C_2AS	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$; gehlenit
C_2S	$2CaO \cdot SiO_2$; belit
C_3AH_6	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$
C_4AF	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$; brownmillerit
C_5A_3	$5CaO \cdot 3Al_2O_3$
C_6A_2F	$6CaO \cdot 2Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$
CA	$CaO \cdot Al_2O_3$
CA_2	$CaO \cdot 2Al_2O_3$; grossit
CAH_{10}	$CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 10H_2O$
CAC	vápenato-hlinitanový cement
C-PC	cement-polymer kompozit
CHA	koncentrický hemisférický analyzátor
DLD	detektor se zpožděním linií
EBS	difrakce zpětně odražených elektronů
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
FT-IR	Fourier transform infrared spectroscopy
FWHM	celková šířka v polovině maxima
HPMC	hydroxypropylmethyl celulóza
HSA	hemisférický sektorový analyzátor
IČ	infračervený
LMC	latex modified concrete
MDF	macro-defect-free
OPC	běžný portlandský cement
PA	polyamid
PAA	polyakrylamid
PBA	polybutylakrylát
PC	polymer concrete
PCC	polymer cement concrete
PIC	polymerem impregnované cementy
PMMA	polymethylmetakrylát
PMC	polymerem modifikované cementy
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid

PVAc	polyvinylacetát
PVAI (PVA)	polyvinylalkohol
SAC	sulfoaluminátový cement
SACP	kopolymer styrenu a akrylonitrilu
SAFB	sulfoaluminát-ferrit-bellit
SAXS	small-angle-x-ray scattering
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
w/c	vodní součinitel
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie
XRD	Rentgenová difrakce

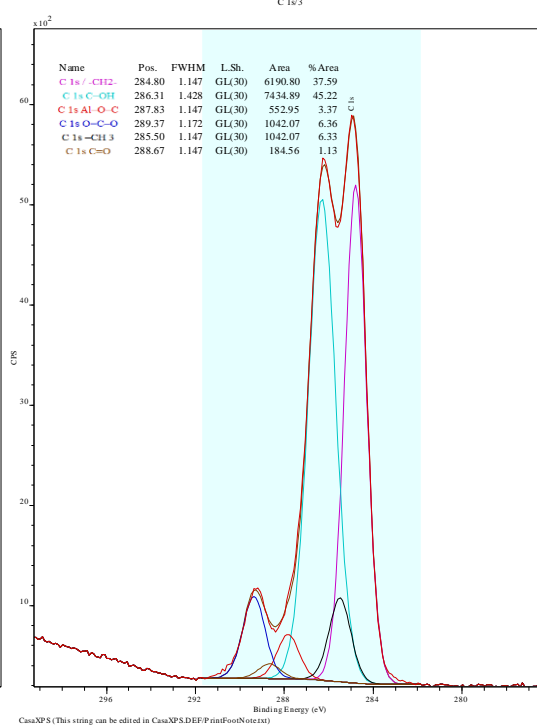
8 PŘÍLOHY

8.1. XPS spektra aktivovaných CA tablet

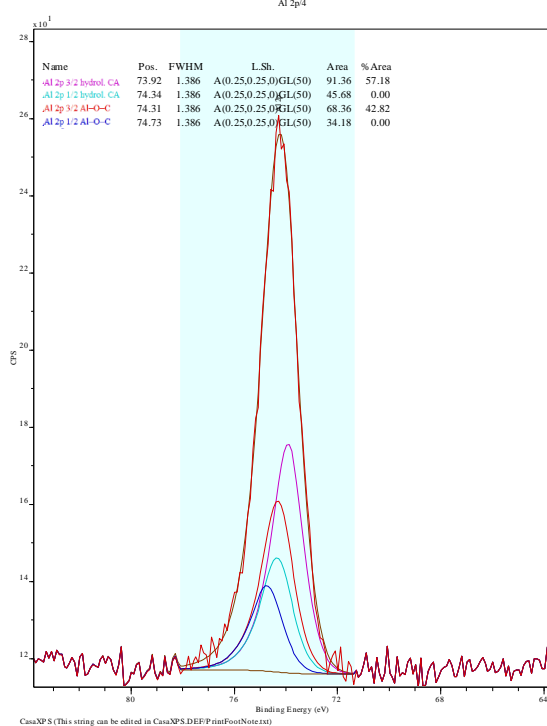
Ca 2p spektrum tablety CA-15N:



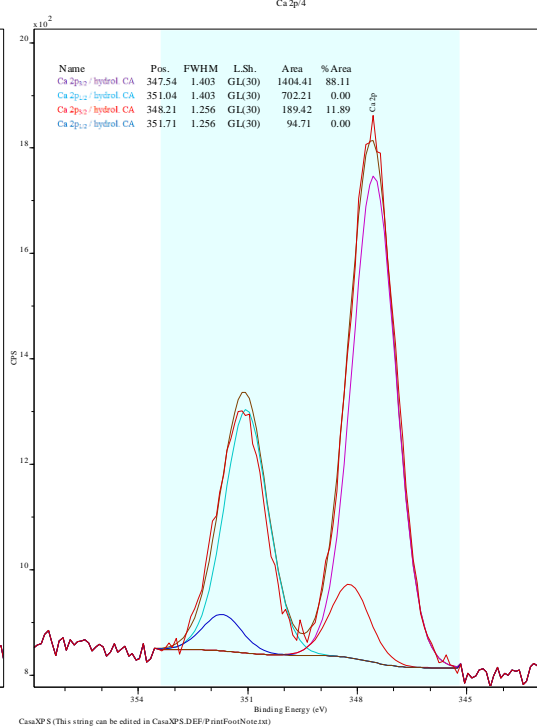
C 1s spektrum tablety CA-15N:



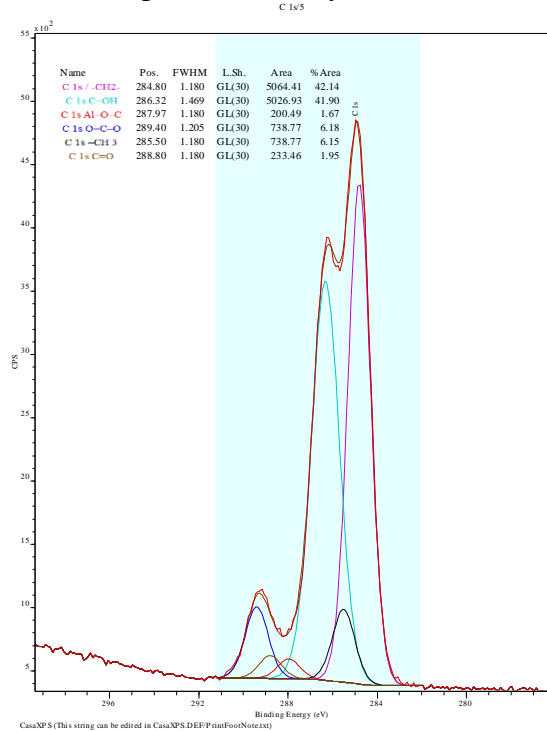
Al 2p spektrum tablety CA-15N:



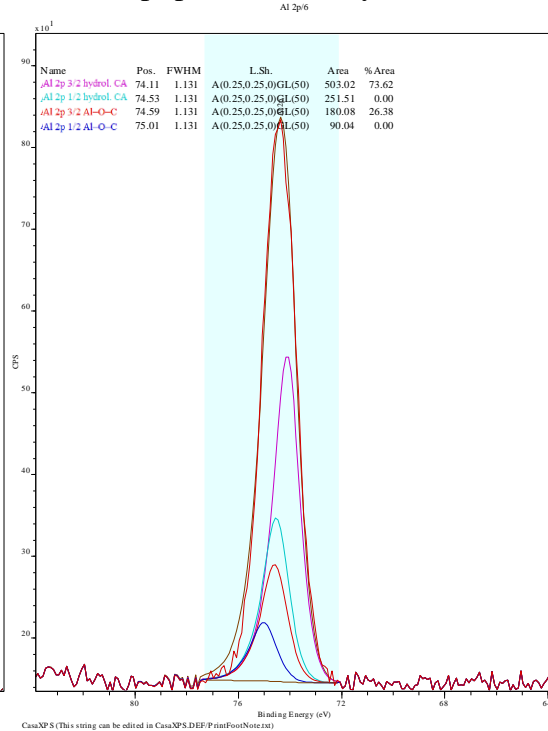
Ca 2p spektrum tablety CA-20N:



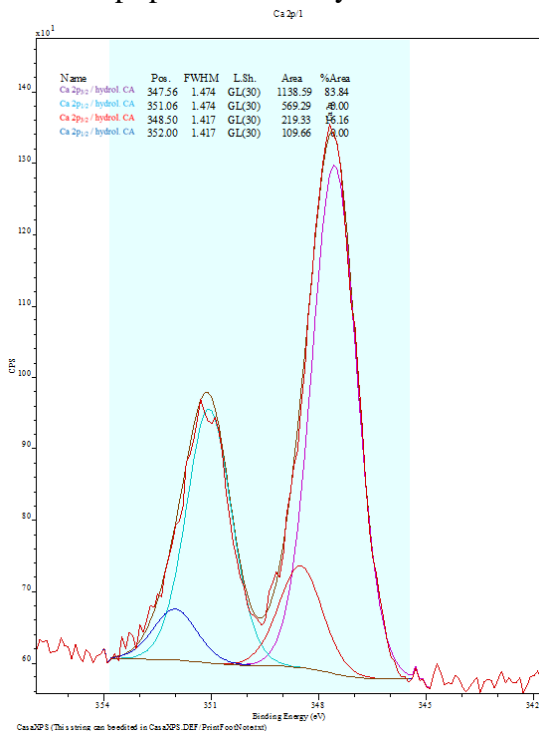
C 1s spektrum tablety CA-20N:



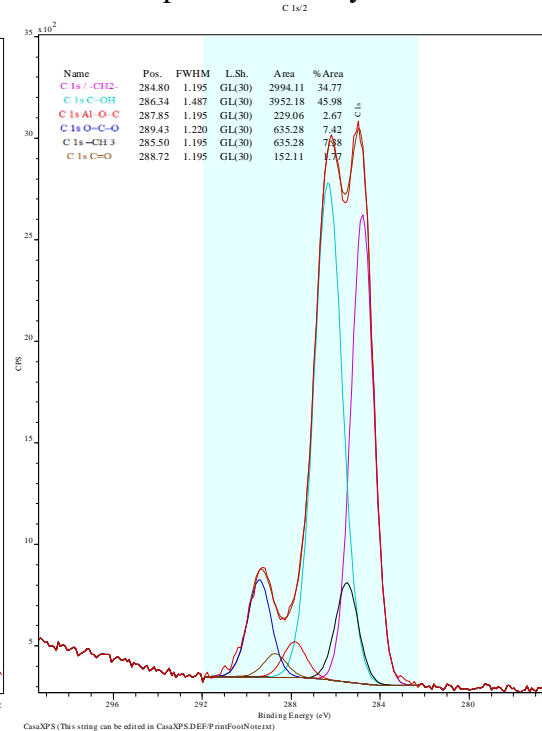
Al 2p spektrum tablety CA-20N:



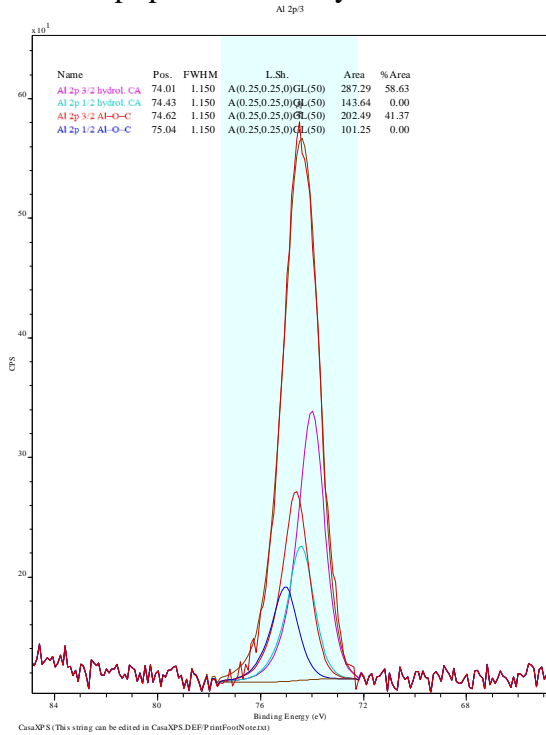
Ca 2p spektrum tablety CA-25N:



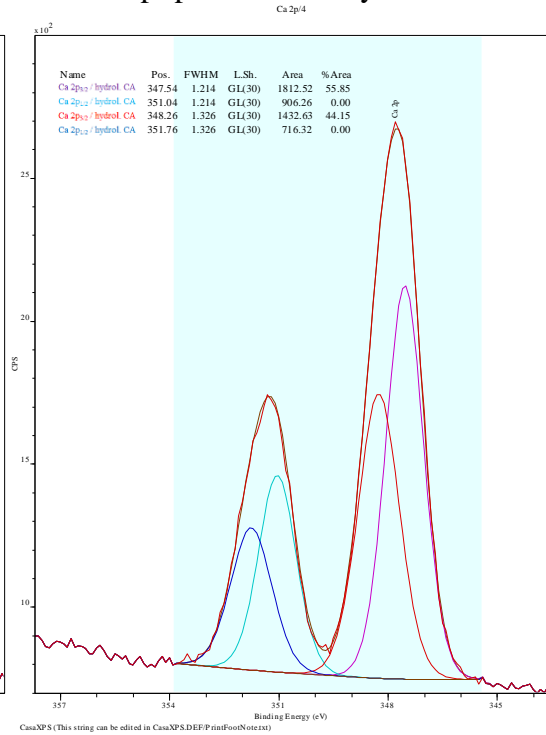
C 1s spektrum tablety CA-25N:



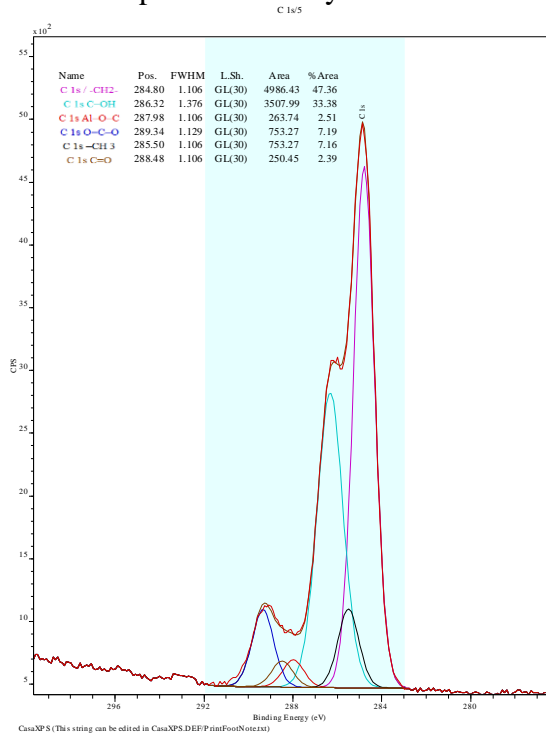
Al 2p spektrum tablety CA-25N:



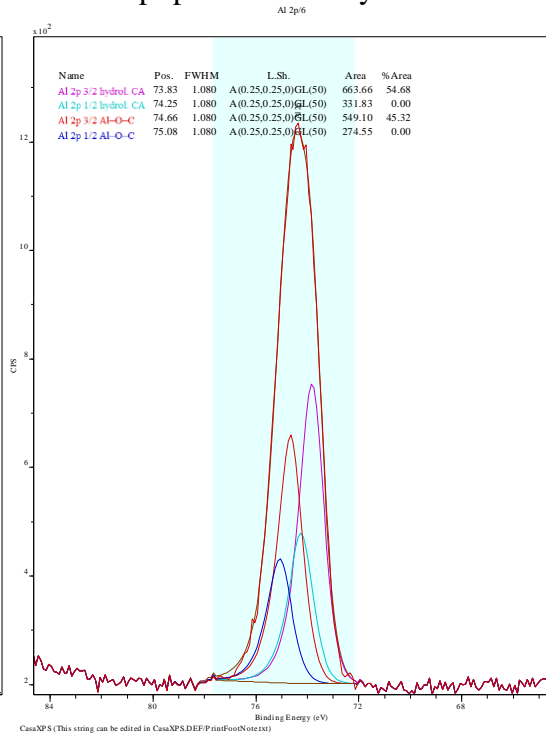
Ca 2p spektrum tablety CA-30N:



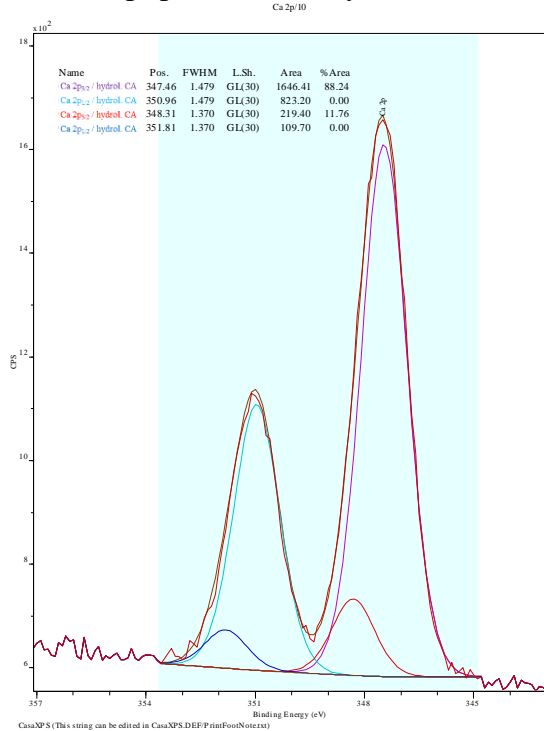
C 1s spektrum tablety CA-30N:



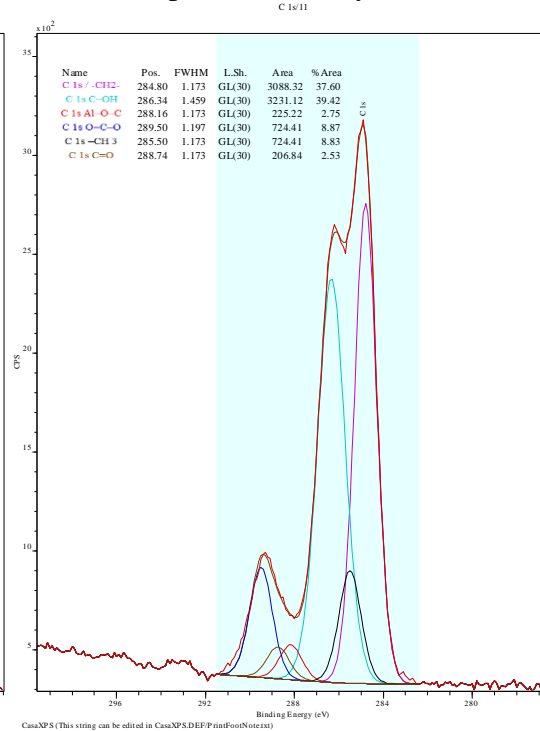
Al 2p spektrum tablety CA-30N:



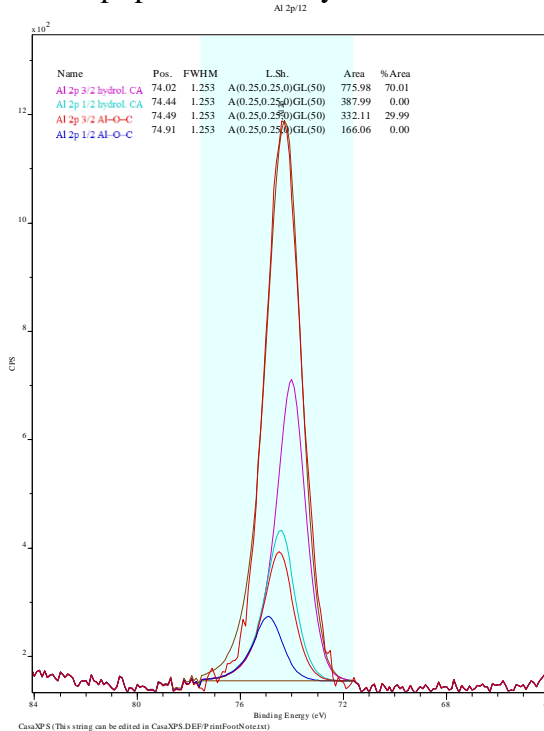
Ca 2p spektrum tablety CA-35N:



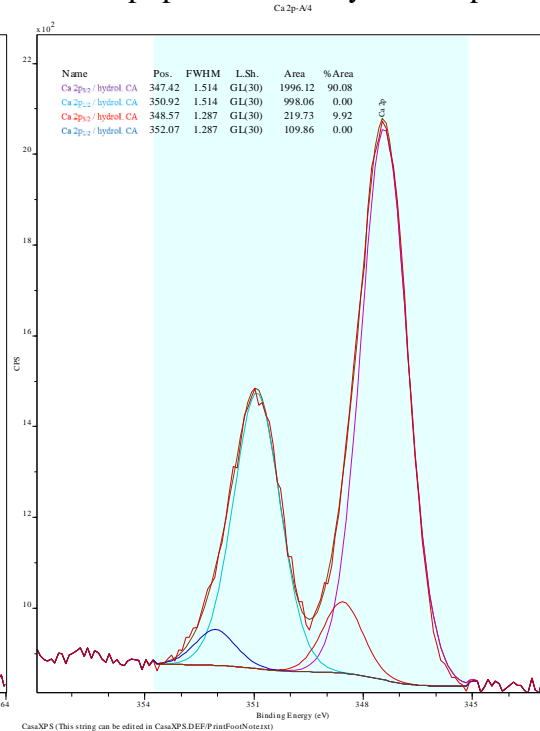
C 1s spektrum tablety CA-35N:



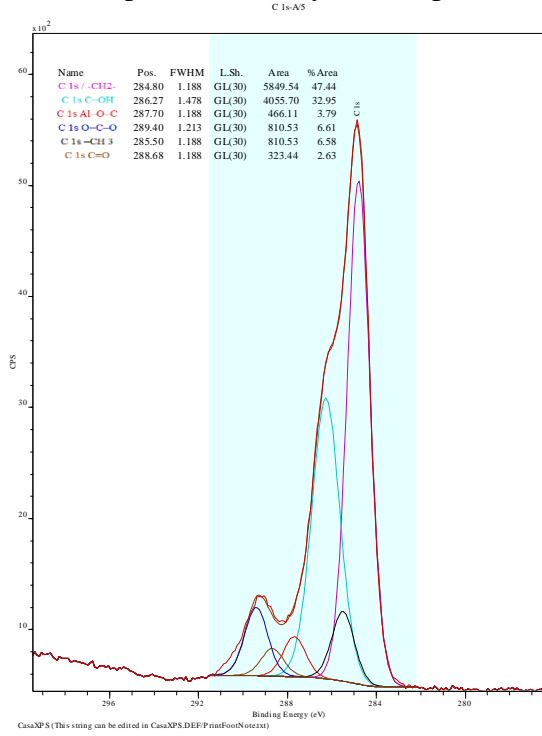
Al 2p spektrum tablety CA-35N:



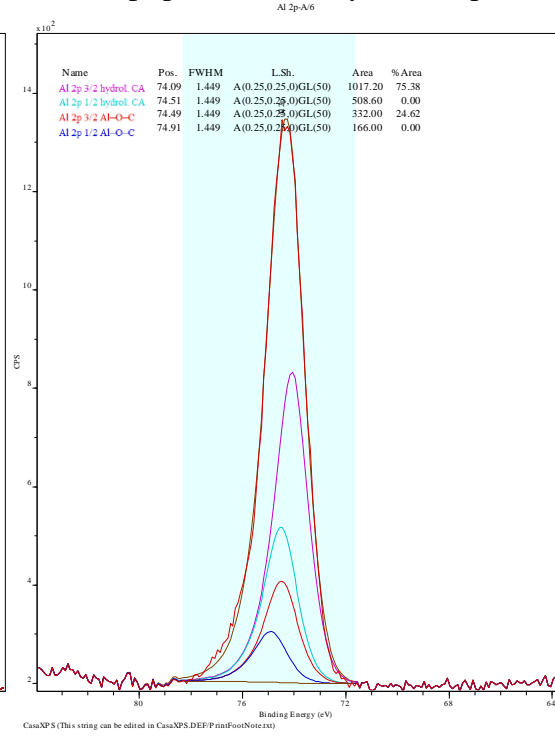
Ca 2p spektrum tablety CA-50rpm:



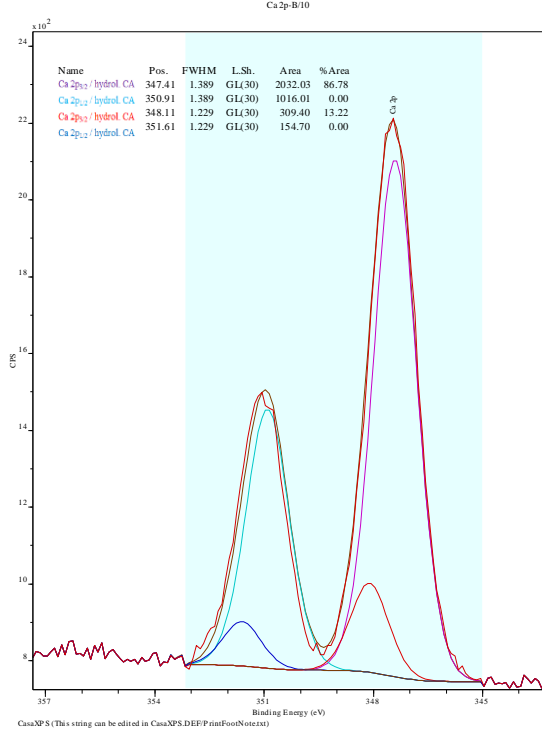
C 1s spektrum tablety CA-50rpm:



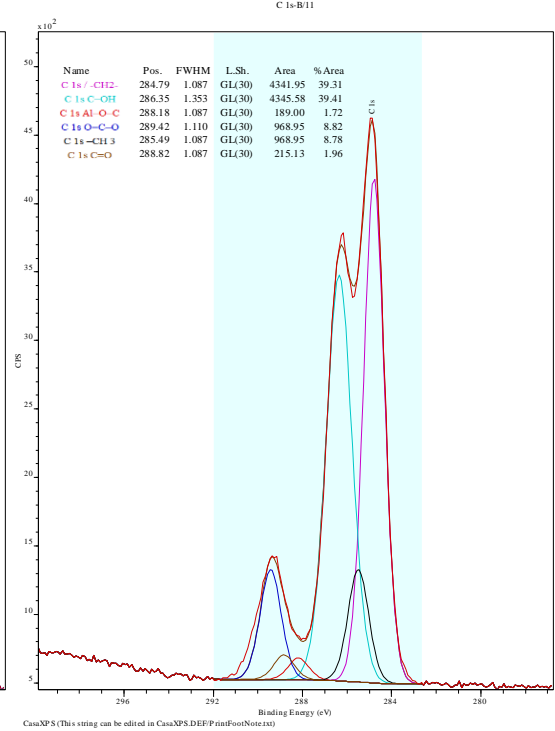
Al 2p spektrum tablety CA-50rpm:



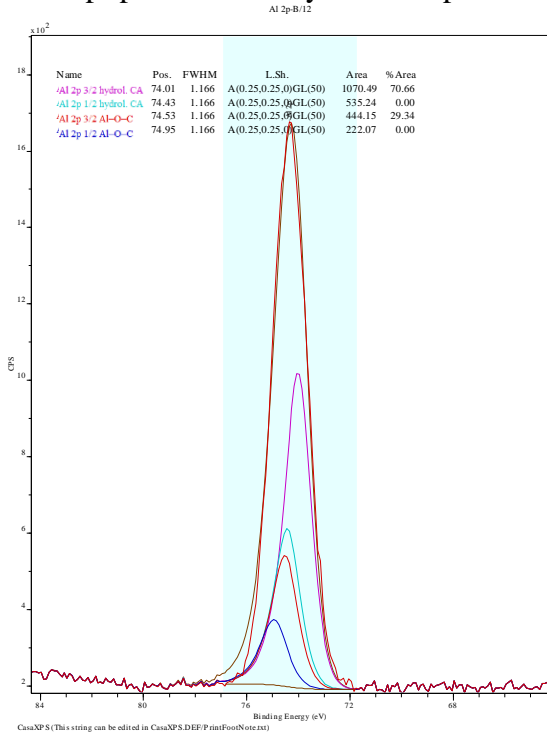
Ca 2p spektrum tablety CA-240rpm:



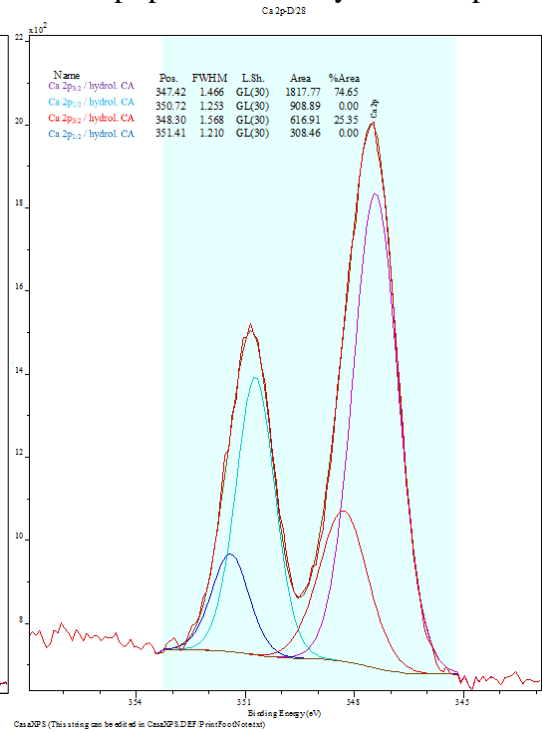
C 1s spektrum tablety CA-240rpm:



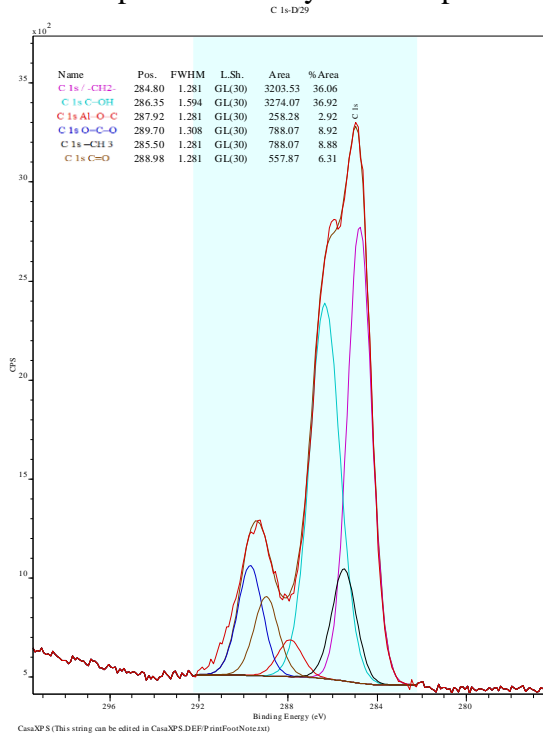
Al 2p spektrum tablety CA-240rpm:



Ca 2p spektrum tablety CA-400rpm:



C 1s spektrum tablety CA-400rpm:



Al 2p spektrum tablety CA-400rpm:

