

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STAVEBNÍ
ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A
DÍLCŮ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING
INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND
COMPONENTS

VYUŽITÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE PRO STANOVOVÁNÍ POLYMERNÍCH PŘÍRAD V CEMENTOVÝCH KOMPOZITECH

THE USE OF INFRARED SPECTROSCOPY FOR THE DETERMINATION OF POLYMER
ADDITIVES IN CEMENT COMPOSITES

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

DAVID NOVOTNÝ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Ing. VÍT PETRÁNEK, Ph.D.

BRNO 2015



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	David Novotný
Název	Využití infračervené spektroskopie pro stanovování polymerních přísad v cementových kompozitech
Vedoucí bakalářské práce	Ing. Vít Petránek, Ph.D.
Datum zadání bakalářské práce	30. 11. 2014
Datum odevzdání bakalářské práce	29. 5. 2015

V Brně dne 30. 11. 2014

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

.....
prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Děkan Fakulty stavební VUT

Podklady a literatura

Klouda, P. Moderní analytické metody, Nakladatelství Pavel Klouda, Ostrava 2003
Drochytka, R. Plastické látky ve stavebnictví, CERM, 1998
Meissner, B. Zilvar V., Fyzika polymerů: Struktura a vlastnosti polymerních materiálů, SNTL, Praha 1987.
Stoklasa, K. Makromolekulární chemie I., Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, Zlín, 1995.
Odpovídající normy ČSN
<http://www.google.reserch.cz>
<http://www.sciencedirect.com>
<http://www.knovel.com>

Zásady pro vypracování

Cílem této bakalářské práce je v teoretické části popsat princip FTIR a z literatury vypsát základní použití v oboru stavebnictví. V praktické části bude cílem nalezení meze bezpečného stanovení daného polymeru v cementové směsi pomocí analytické instrumentální metody infračervení spektroskopie s Fourierovou transformací. Dílčím úkolem je stanovení míry vhodnosti a použitelnosti metody ATR. V rámci bakalářské práce je uvažováno se stanovováním přítomnosti a typu polymeru v cementové matici, přidaného ve formě suspenze či ve formě prášku, a to v různých koncentracích polymeru. Hlavním úkolem bakaláře bude zjistit, zda je daný polymer ve směsi stanovitelný a v jaké jeho mezní koncentraci. Práce by měla být zpracována v rozsahu kolem 40 stran.

Struktura bakalářské/diplomové práce

VŠKP vypracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice děkana "Úprava, odevzdání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdání, zveřejňování a uchování vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

.....

Ing. Vít Petránek, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

Abstrakt:

V bakalářské práci se zabývám možnostmi stanovení množství polymerních přísad v cementových kompozitech, metodou infračervené spektroskopie (FTIR). Podrobněji jsou popsány různé polymerní přísady, které se používají do betonových směsí. Důkladněji se pak zabývám použitím recyklovatelné polymerní přísady polyvinylbutyralu (PVB), její výroby, primárního použití, recyklace a následného použití jako druhotné suroviny. Dále popisuji metody pro stanovení množství polymeru v dané látce. V experimentální části bude namícháno několik vzorků s různým procentuálním zastoupením polymeru, na kterých budou provedeny příslušné zkoušky a stanovení. Jednotlivé vzorky budou stručně popsány, vyhodnoceny a porovnány.

Klíčová slova:

Polymerní přísady, infračervená spektroskopie, vyhodnocení spekter, metoda ATR, polyvinylbutyral, extrakce

Abstract:

In the thesis deals with the possibilities of determining the amount of polymer additives FTIR. Are described in detail various polymeric ingredients which are used in concrete mixtures. Then thoroughly discuss the use of recyclable polymer additives polyvinylbutyral (PVB), its production, the primary use, recycling and subsequent use. Next, I will discuss methods for determining the amount of polymer in the substance. In the experimental part were blended with several samples with different percentage for each polymer. Where we conducted appropriate tests and assessments, and individual samples are briefly described, evaluated and compared.

Keywords:

Polymer additives, infrared spectroscopy, spectra evaluation, ATR method, polyvinylbutyral, extraction

Bibliografická citace VŠKP

David Novotný, *Využití infračervené spektroskopie pro stanovování polymerních přísad v cementových kompozitech*, Brno, 2015. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Vít Petránek, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně, a všechny použité informační zdroje jsem uvedl v seznamu použitých zdrojů.

V Brně dne

.....
David Novotný
Autor práce

Poděkování:

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Ing. Vítu Petránkovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a připomínky, které mi velmi pomohly při vypracování této bakalářské práce. Dále pak svému konzultantovi Ing. Michaelu Tupému, Ph.D. a také zaměstnancům ÚTHD za pomoc při vyhotovení zkoušek.

Tato bakalářská práce byla zpracována s využitím infrastruktury Centra AdMaS.

Obsah:

1. Úvod	1
2. Cíl práce	2
3. Teoretická část	3
3.1 Materiály	4
3.1.1 Cement	4
3.1.1.1 Výroba	4
3.1.1.2 Mineralogie	4
3.1.2 Beton	5
3.2 Polymerní přísady	6
3.2.1 Polymerní disperze	6
3.2.1.1 pH	8
3.2.1.2 Obsah sušiny	8
3.2.1.3 Povrchové napětí	8
3.2.1.4 Viskozita	8
3.2.1.5 Stabilita disperzí	9
3.2.1.5.1 Stabilita při skladování	9
3.2.1.5.2 Odolnost proti cyklickému zmrazování	9
3.2.1.5.3 Stabilita s ohledem na aditiva	9
3.3 Popis jednotlivých disperzí	10
3.3.1 Polyvinylbutyral (PVB)	10
3.3.1.1 Primární použití	10
3.3.1.2 Výroba vrstveného bezpečnostního skla	10
3.3.1.3 Odpad	11
3.3.1.3.1 Odpad vzniklý při výrobě fólie	11
3.3.1.3.2 Odpad vzniklý při výrobě tvrzeného skla: Trim	11
3.3.1.3.3 Odpad vzniklý při recyklaci skel	11
3.3.2 Akrylátové polymery	12
3.3.2.1 Styrenakrylát - Sokrat	13
3.3.2.2 Akrylátová disperze AC/S	13
3.3.3 Butadienstyren (SBR)- Kaučuk	13
3.3.3.1 Výroba	14
3.3.3.2 Chemizmus	14
3.3.3.3 Vlastnosti butadienstyrenového kaučuku	14
3.3.3.4 Použití	15
3.4 Infračervená spektroskopie	15
3.4.1 Plynné vzorky	15
3.4.2 Kapalně vzorky	16
3.4.3 Pevné vzorky	17

3.4.3.1 Přímé transmisní techniky	17
3.4.3.2 Technika lisování tablet.....	17
3.4.3.3 Technika suspenzí.....	17
3.5 Testovací zařízení FTIR spektrometr s ATR technikou	17
4. Experimentální část.....	19
4.1 Příprava vzorků.....	19
4.2 Měření.....	20
4.2.1 Rozměry a hmotnost.....	20
4.2.2 Postup zkoušení	20
4.3 Provedené zkoušky	21
4.3.1 Pevnost v tlaku.....	21
4.3.2 Pevnost v tahu za ohybu	22
4.3.3 Měření na zařízení FTIR spektrometr s ATR technikou	22
4.4 Výsledky	23
4.4.1 Vyhodnocení objemové hmotnosti	23
4.4.2 Vyhodnocení pevnosti v tahu za ohybu	26
4.4.3 Vyhodnocení pevnosti v tlaku	29
4.4.4 Vyhodnocení měření ATR.....	30
5. Závěr	35
Seznam použitých zdrojů:	36
Seznam obrázků:	38
Seznam tabulek:	38
Seznam grafů:	38

1. Úvod

Stavební beton je velice specifický materiál. Jeho možnosti ještě nejsou zdaleka tak dobře prozkoumány, jak si mnozí mohou myslet. Stále vznikají nové materiály, které je možné přidávat do záměsi a upravovat vlastnosti betonové či maltové směsi, jak už čerstvé, nebo zatvrdlé. Beton je velice všestranný materiál a je potřeba zjistit všechny jeho možnosti.

V této bakalářské práci se budu zabývat polymerní přísadou polyvinylbutyral a budu zjišťovat jakým způsobem a do jaké míry je tato přísada identifikovatelná ve ztvrdlé maltové směsi.

V poslední fázi se budu zabývat identifikací jednotlivých složek v dané směsi. Pro určování budu používat infračervenou spektroskopii, testovací zařízení FTIR spektrometr s ATR technikou.

2. Cíl práce

Bakalářská práce řeší možnosti stanovení obsahu polyvinylbutyralu (PVB), jež byl získán recyklací z vrstvených automobilových skel a byl ve formě vodné disperze přimíchán jako přísada do záměsi. Protože recyklovaný PVB nemá dostatečné využití a podstatná část získaná z recyklace se stále ukládá na skládky a nemá tak žádné využití, použil jsem jej jako modelový polymer k jeho stanovení ve ztvrdlé maltové směsi s využitím metody infračervené spektroskopie. Cílem práce tak bylo identifikovat, zda je možné touto metodou stanovit PVB v množstvích, jež jsou běžně využívány v praxi. V případě této bakalářské práce se jednalo o příměs 0,1; 0,2; 0,3 hm.% PVB (vzhledem k cementu).

Součástí této práce bylo i vyzkoušet, zda se při zakomponování PVB do záměsi zlepší některé z mechanických vlastností ztvrdlého dílce. Zároveň jsem zkoušel i relativně krátkodobou expozici ztvrdlého trámečku s a bez příměsí PVB při zvýšené teplotě a sledoval jsem, zda dojde ke zvýšení pevnosti v tahu za ohybu či v tlaku.

3. Teoretická část

V první kapitole se budu zabývat základním materiálem při výrobě maltové směsi a tím je cement. Přiblížím jeho výrobu a mineralogii. Dále se budu zabývat v této kapitole betonem a popíši jeho základní složky.

Ve druhé kapitole se budu věnovat polymerním přísadám ve formě disperzí. Vysvětlím jejich jednotlivé vlastnosti a to především jejich pH, obsah hlušiny, povrchové napětí, viskozitu a jejich stabilitu. Stabilita bude rozebrána trochu podrobněji, jelikož hraje důležitou roli. V praxi bývá popisována stabilita mechanická, při skladování, s ohledem na aditiva a odolnost proti cyklickému zmrazování.

Třetí kapitola bude věnována polymerní disperzi. Nejvíce se budu věnovat polyvinylbutyralu, který bude používán při testování. Budou také popsány i ostatní polymerní disperze, používané ve stavebnictví. To jsou akrylátové polymery, styrenakrylátová disperze označována jako Sokrat, styrenakrylátová disperze AC/S a butadienstyrenová disperze, což je průmyslový Kaučuk.

Ve čtvrté kapitole budou popsány jednotlivé metody měření. Nejdříve infračervená spektroskopie a následně testovací zařízení FTIR spektrometr s ATR technikou.

3.1 Materiály

3.1.1 Cement

Cement je anorganický materiál, který po smíchání s vodou tuhne a tvrdne v důsledku chemicko-hydraulické reakce. Tuhne a tvrdne jak na vzduchu, tak pod vodou, při zachování pevnosti a stability.

3.1.1.1 Výroba

Vyrábí se pálením vápence a jílu v rotačních pecích při teplotě 1450°C. Po výpalu vzniká slinek, který se rozemílá v kulových mlýnech. Podle druhu cementu se mele s příměsí a to s vysokopecní struskou, nebo popílkem. [1]

3.1.1.2 Mineralogie

Složení portlandského slinku dle chemického složení je následující: 61-68% CaO, 20-24% SiO₂, 4-8% Al₂O₃, 2-4% Fe₂O₃, 0,1-0,3% P₂O₃, 0,5-6% MgO, 0,2-1% SO₃, 0,8-1,5% Na₂O + K₂O, 0,1-0,5% TiO₂. Obsah oxidů ovlivňuje vlastnosti cementu a to tak, že některé kladně a jiné záporně. Oxidy CaO a SiO₂ jsou důležité pro hydrauličnost a jejich obsah musí být větší než 50%. Oxid MgO způsobuje změny při hydrataci a jeho maximální obsah je 5%. Vyšší obsah alkálií může způsobit alkalické rozpínání betonu ve spojení s aktivním SiO₂ obsaženým v kamenivu, proto je jeho maximální obsah ve slinku 2%. [1]

Při tuhnutí a tvrdnutí vznikají základní slinkové minerály, které způsobují pevnost výsledného betonu. Chemismus jejich vzniku je velmi složitý, a proto se zabýváme jen základními minerály. [1]

První slinkový minerál vzniká ihned po počátku reakce, tedy po smíchání s vodou - Trikalciumaluminát (C₃A) jeho obsah se pohybuje v mezích 4-16%, ale obvykle je to 8%. Způsobuje nejvyšší hydratační teplo a to 1350 kJ/kg, je objemově nestálý, vyznačuje se výrazným smrštěním a jeho chemická odolnost je malá. [1]

Druhý Slinkový minerál vzniká za 5-10 minut po počátku reakce a nazýváme jen Brownmillerit, chemicky je to Kalciumaluminátferit (C₄AF). Obsah tohoto slinku je v průměru 7%, ale pohybuje se v rozmezí 3-12%. Jeho hydratační teplo je výrazně nižší

a to 420 kJ/kg, je objemově stálý, tudíž i smrštění má malé a jeho chemická odolnost je dobrá. [1]

Třetí slinkový minerál, který vzniká za 2-4 hodiny po počátku reakce nazýváme Alit, dle chemické složení Trikalciumpsilikát (C_3S), obsah tohoto slinku je největší a pohybuje se v mezích 45-80%, v průměru je to 63%. Je to hlavní slinkový minerál. Vykazuje hydratační teplo o trochu vyšší než je u Brownmilleritu a to 500 kJ/kg, je objemově stálý, ale smrštění má střední. Chemická odolnost je úměrná. [1]

Poslední slinkový minerál vzniká v rozmezí 14-16 dnů po počátku reakce. Nazýváme jej Belit, dle chemického složení Dikalciumpsilikát (C_2S), obsah tohoto slinku se pohybuje v mezích 5-32%, v průměru je to 20%. Hydratační teplo je nejnižší ze všech a to 250 kJ/kg, je objemově stálý a jeho smrštění je malé. Chemická odolnost je stejně jako u Alitu úměrná. [1]

3.1.2 Beton

Je to kompozitní materiál, který se skládá ze tří hlavních složek a to je cement, kamenivo a voda. K těmto základním složkám se přidávají přísady a příměsi, které upravují vlastnosti betonu.

Cement tvoří v betonu hlavní pojivo a určuje jeho výslednou pevnost. Cement rozdělujeme do 5-ti různých druhů po čtyřech pevnostních třídách.

- I. Portlandský
- II. Struskoportlandský
- III. Vysokopecní
- IV. Pucolánový
- V. Směsný

Tyto jsou pak odděleny v následujících pevnostních třídách 22,5; 32,5; 42,5; 52,5 MPa.

Cement pak dostává označení např.: CEM II. 42,5. Případně se přidává za pevnost označení, které nám zdůrazňuje jeho vlastnosti, např. R-rychlovazný.

Kamenivo plní funkci plniva a jeho křivka zrnitosti musí být optimální, aby nevznikaly v betonu kaverny. Používáme 3 frakce kameniva a to 0,4; 4-8; 8-16 mm. Jednotlivé složení frakcí kameniva se počítá dle křivek zrnitosti a to dle Empa I., Empa II. a Fullera. Kamenivo má zpravidla vyšší pevnost než výsledný beton, nikdy však

nesmí mít pevnost nižší než pevnost předpokládaná dle použitého cementu. Používá se kamenivo těžené i drcené.

Voda musí být nezávadná a nesmí obsahovat žádné sírany, huminové látky, apod. Jako vhodná je označovaná voda pitná. Vodu dělíme na záměsovou a ošetřovací. Záměsová voda se přidává při míchání, aby byla zrna cementu dostatečně smáčena a směs byla dokonale homogenní, zároveň se rozbíhá počátek reakce slinků. Ošetřovací voda se používá na ošetřování betonu během tuhnutí a tvrdnutí, kdy je hydratační teplo velmi výrazné a také při vysokých teplotách, kdy se odpařuje voda z povrchu betonu. Při dávkování vody musíme dbát na to, aby byl vodní součinitel optimální. Velké množství vody totiž snižuje konečnou pevnost. [1]

3.2 Polymerní přísady

Polymerní přísady se přidávají do betonu, především aby upravovaly jeho vlastnosti a také kvůli úspoře cementu. Jejich přítomnost zvyšuje pevnost v tahu za ohybu a zvyšuje přilnavost k podkladu. Základní vlastnosti vždy vycházejí z pojiva, které tvoří kontinuální fázi. Základní pojivo je tvořeno cementem a doplňující pojivo tvoří polymer. Spojením obou látek ve směsi by mělo dojít k vzájemnému spolupůsobení mezimolekulárních soudržných sil. Mezi oběma pojivy tak v zásadě nevznikají žádné chemické kovalentní vazby, ve většině případů se jedná o vazby fyzikální, tedy Van der Waalsovy síly, které mají cca o řád nižší pevnost, než vazba kovalentní (C-S-H), jež vzniká při tuhnutí cementu. Vzniklé fyzikální vazby polymer-cement tak nikterak neovlivňují vazby kovalentní, které vznikají hydratací cementu. Dojde-li ke snížení pevnosti maltové směsi, je to důsledkem přidání cizorodé látky (polymeru), který se mezi kovalentními vazbami C-S-H chová jako separační vrstva.

Polymerní přísady bývají ve formě buďto polymerní disperze, které jsou tvořeny stabilní směsí polymeru ve vodném prostředí s velikostí částic polymeru cca 50-200 μm či ve formě re-dispergovatelných prášků, které po zamíchání s vodou, jež je přítomna v cementové směsi opětovně dispergují a polymer je tedy ve směsi zamíchán obdobně, jako bylo uvedeno výše. [2]

3.2.1 Polymerní disperze

První polymerní disperze, které se začaly používat jako přísady, byly na bázi přírodních kaučuků. Jejich přidáváním se zvýšila pevnost v tahu, soudržnost s ostatními

stavili, vodotěsnost a odolnost vůči agresi, oproti tomu však došlo k poklesu pružnosti. Hlavní nevýhodou použití disperze přírodního kaučuku byla koagulace s Ca^{2+} s ionty v cementu. Při použití syntetických kaučuků (např. butadienstyrenových) se dosahovalo lepších výsledků, především dobré stálosti vůči alkalitě cementu. [2]

Vodné disperze polymerů obsahují tři základní složky: vodu, polymer a nepolymerní látky (emulgátory, změkčovadla atd.). Jejich složení je stejné jako u hydrosolů. Disperze mohou být vyráběny z termoplastů, nebo elastomerů. Jelikož mezi nimi nejsou žádné velké rozdíly, hovoříme o nich obecně jako o disperzích. [2]

Složení disperze je takové, že polymery jsou rovnoměrně rozptýleny ve vodě a stabilizovány díky emulgátorům. Většina disperzí patří ke koloidním disperzím s velikostí částic 0,05-0,2 μm . Výsledné vlastnosti polymerů závisí především na použitých nepolymerních látkách při tvorbě disperze. Obsah změkčovadel, emulgátorů a ostatních přidaných látek by měl být do 1%. [2]

Změkčovadla zmenšují viskozitu v disperzi, ale zvětšují rozpustnost a snižují pevnost. Jsou to v podstatě málo těkavá rozpouštědla, která vznikají mezi makromolekulami, které od sebe oddaluje a tím zmenšuje jejich elektrostatické kohezí síly. Tento proces se nazývá analogické rozpouštění. [2]

Polymerní disperze lze také přeměnit na prášek a to odpařením vody ve vakuu, získaný prášek obsahuje všechny látky obsažené v původní disperzi. Prášek je vhodný před přidáním vody smíchat s cementem a plnivem. Po přidání vody vznikne původní disperze se shodnými vlastnostmi jako původní disperze. [2]

Dle vzhledu lze orientačně odhadnout velikost částic v polymerní disperzi.

1. Disperze je téměř transparentní - průměr částic je menší než 0,05 μm
2. Disperze je šedobílá, polo transparentní-průměr částic je 0,05 - 0,1 μm .
3. Disperze je bílá, v tenké vrstvě namodralá až červenohnědá - středně disperzní produkt, průměr částic je 0,1 - 1 μm .
4. Disperze je mléčně bílá i v tenké vrstvě - hrubě disperzní produkt, průměr částic je větší než 1 μm . [14]

3.2.1.1 pH

Hlavní vlastností polymerních disperzí je hodnota pH. Pro zjištění hodnoty pH se standardně používá měření pomocí elektrody kalibrované pomocí roztoků o známé hodnotě pH. Pro zvýšení stability a viskozity disperzí se upravuje jejich pH na hodnotu v rozmezí mezi 7-9, ale existují i disperze s pH výrazně odlišným. U cementových povrchů je požadavek na $\text{pH} \geq 7$ a to z důvodu zachování alkalického prostředí, aby nedocházelo ke korozi cementu. [15]

3.2.1.2 Obsah sušiny

Je to základní parametr v charakterizaci jednotlivých disperzí, kdy obsah sušiny je vyjádřen procentuálně jako podíl vysušené látky k celkovému množství navážky. Vzorek se vysušuje při optimální teplotě, která je v rozmezí 110-140°C. Při vyšší teplotě by mohlo docházet k rozkladu polymerů a emulgátorů. Teplota se musí rovněž přizpůsobovat vlastnostem látky, aby nepopraskala nebo se nezdeformovala. Neoptimální teplota by mohla vést až ke zničení vzorku. Vysušený vzorek obsahuje polymery, emulgátory a anorganické soli, aby se stanovila účinnost polymerizační reakce, tak se porovná naměřený obsah sušiny s teoretickým obsahem sušiny. [15]

3.2.1.3 Povrchové napětí

Povrchové napětí je hlavní faktor při určování spolupůsobení s podkladním povrchem. Povrchové napětí vody je $72,75 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$ a povrchové napětí snižuje použití emulgátorů při emulzní polymerizaci o 20-40 jednotek. Pro stanovení se používá experimentální metoda na vzduchu. [15]

3.2.1.4 Viskozita

Viskozita je velmi důležitým faktorem při určování charakteristiky polymerních disperzí. Je to hlavní ukazatel chování disperze a její hodnota nám znázorňuje velikost tření. Disperze se skládá z disperzního prostředí a disperzního podílu. Jelikož disperzní částice mají vyšší viskozitu, tak určují výslednou viskozitu disperze. [16]

Reologické chování koloidních disperzí ovlivňují tyto faktory:

1. Koncentrace částic
2. Velikost částic
3. Tvar zrna
4. Viskozita disperzního prostředí
5. Interakce mezi částicemi a prostředím a vzájemná interakce částic [17]

3.2.1.5 Stabilita disperzí

Stabilita disperzí se sleduje v každé fázi, při výrobě, uskladnění, transportu a zpracování. Disperze jsou vystaveny mnoha negativním mechanickým vlivům. To může vézt k sedimentaci, koagulaci, fázovému oddělení, popř. jiného znehodnocení. U speciálních disperzí se zkouší také odolnost proti cyklickému zmrazování. [8]

3.2.1.5.1 Stabilita při skladování

Urychlená metoda je založena na temperování vzorku. Vzorek je vystaven po určitý čas zvýšené teplotě. Například 15 hodin při 80°C. [8]

3.2.1.5.2 Odolnost proti cyklickému zmrazování

Určuje se schopnost re-dispergace (obnovení stabilní disperze) po zmrazení vzorku. Testování zahrnuje cyklické zmrazování a rozmrazování vzorku. Například 16 hodin při -20°C s následným ohřátím a 8 hodin temperováním při teplotě 23°C. [8]

3.2.1.5.3 Stabilita s ohledem na aditiva

Aditiva jsou obsažena ve všech disperzích, kde působí jako rozpouštědla. Dávkování aditiv výrazně ovlivňuje chování disperzí. Dávkování aditiv je buď přímo, nebo rozředěné. [8]

3.3 Popis jednotlivých disperzí

3.3.1 Polyvinylbutyral (PVB)

Tento materiál byl vyvinut v roce 1938 v americké firmě Monsanto, při vyvíjení materiálu, který měl zlepšit rázové pevnosti skla. Samotná výroba PVB není snadná, nejprve se musí vyrobit polyvinylacetát polymerací vinylacetátu, poté hydrolýzou v kyselém či zásaditém prostředí vznikne polyvinylalkohol. Ten je následně acetalizací s butyraldehydem v kyselém prostředí převeden na polyvinylbutyral. [3,5]

Polyvinylbutyral se používá především pro jeho houževnatost, pružnost, pevnost, propustnost světla, adhezivní vlastnosti a odolnost vůči stárnutí. Používá se především jako lepidlo, ale je nutné ho stabilizovat přídavkem antioxidantů a termickými stabilizátory. [3]

3.3.1.1 Primární použití

Polyvinylbutyral se vyrábí ve formě folií, které se používají k výrobě laminovaných bezpečnostních skel. Nejvíce se používá v automobilovém a stavebním průmyslu. Polyvinylbutyralová folie se používá k lepení 2 skel k sobě, jelikož dosahuje výborných optických a mechanických vlastností. V automobilovém průmyslu se využívá těchto laminátů z bezpečnostního hlediska, jelikož při poškození se sklo nerozbije na veliké a ostré kusy jako u kaleného skla, ale rozpadne se na malé kousky. Navíc dokáže utlumit náraz, například hlavy cestujícího sedícího na předních sedačkách. Stále více však tyto bezpečnostní skla nacházejí uplatnění také ve stavebnictví. Používají se například ve výškových a prosklených budovách, kde slouží k ochraně obyvatel, pracovníků a majetku. Oproti automobilovému průmyslu mají trochu jiné požadavky na bezpečnost a odolnost. A navíc přibývá požadavek na tepelnou vodivost. [3,7,11]

3.3.1.2 Výroba vrstveného bezpečnostního skla

Výroba tvrzeného skla je následující. Mezi dvě skleněné tabule se umístí PVB folie, která musí mít určitý přesah oproti skleněným tabulím. Tento požadavek je z důvodu smrštění při vyšší teplotě, kdy by se mohlo stát, že okraje skleněných tabulí nebudou slepeny. Takto připravený sendvič se předlisuje na tlak 0,4 MPa při teplotě 120°C pro vypuzení vzduchu, který by při laminaci mohl tvořit bublinky. Takto

zalisovaný sendvič se umístí do autoklávu a za stabilní teploty 140°C a tlaku 1,2 MPa se laminuje. Hladký povrch skla je spjat s PVB folií velice silnou adhezí. [3,5,10]

3.3.1.3 Odpad

Jelikož hlavní použití PVB je při výrobě autoskel, které nemají velkou životnost, nastává problém s jeho recyklací. Je potřeba se zbavit silné adheze mezi PVB folií a sklem, aby se dali od sebe oddělit.

Odpad z PVB dělíme do třech skupin:

1. Odpad vzniklý při výrobě fólie, především se jedná o nevyhovující vlastnosti, kdy fólie nedosahuje požadované jakosti.
2. Odpad vzniklý při výrobě tvrzeného skla, kdy vznikají odřezky fólie a tzv. Trim.
3. Odpad vzniklý při recyklaci tvrzených skel. [3,9]

3.3.1.3.1 Odpad vzniklý při výrobě fólie

Tento odpad je nejčistší a lze velice snadno recyklovat. Většinou jde o fólie znečištěné prachem, nebo se jedná o špatně dispergované složky. Především se jedná o změkčovadlo, pigmenty, stabilizátory, modifikátory atd. Tento odpad se podrtí a vrátí zpět do vytlačovacího procesu. [3,8]

3.3.1.3.2 Odpad vzniklý při výrobě tvrzeného skla: Trim

Tento druh odpadu vzniká při výrobě tvrzených skel, když se odstraňují okrajové defekty a přesahy fólií. Přesahy fólií jsou z důvodu vysoké elasticity PVB fólie a zabraňuje se tím zajetí fólie do skla. Množství odpadu je závislé na druhu a geometrii daného skla a pohybuje se kolem 1-20 cm. Při výrobě automobilového tvrzeného skel se množství trimu pohybuje okolo 5-10% z celkového množství potřebné fólie. Tento odpad se vrátí zpět do výroby PVB fólií a použije k opětovné výrobě. [3,6]

3.3.1.3.3 Odpad vzniklý při recyklaci skel

Při recyklaci vrstvených skel je potřeba oddělit sklo od PVB, aby se mohly následně obě složky opět využít. Čisté sklo se používá opět ve sklářství. PVB nelze znovu použít na výrobu fólií, ale pokud neobsahuje žádné sklo, ani jiné znečišťující

částice lze použít ve formě disperzí. V současné době je převážná část recyklovaného PVB ukládána na skládkách, jelikož pro něj není využití.

K separaci obou složek používáme dvě metody.

1. Suchý způsob separace skla
2. Mokrý způsob separace skla

Suchý způsob je založen na principu stírání skla z fólie suchou cestou. Tato metoda není 100% ideální, jelikož tímto způsobem dokážeme separovat pouze čisté sklo. PVB fólie je totiž během této separace natolik znečištěná, že již nelze použít a je nutné ji vyvážet na skládku. [3]

Mokrý způsob je naopak šetrnější k PVB fólii a po separaci lze použít jak čisté sklo tak PVB. Voda má se zvyšující se teplotou rušivý účinek na vodíkovou vazbu, která způsobuje velikost adhezivního spojení mezi zbytkovými -OH na řetězci polymeru a polárním sklem. Voda také efektivně odplavuje skelné střepy a tak je možné odstranit z PVB všechno nechtěné sklo. Na druhou stranu má voda na PVB negativní účinky, protože mění jeho chemické, fyzikální i mechanické vlastnosti. Voda totiž působí na PVB jako změkčovadlo a to se projevuje zběláním fólie a snížení její pevnosti v tahu. [3,5,12]

Mokrý způsob separace se v dnešní době jeví jako neoptimálnější a jediný možný, který nám umožní následně využít obě separované složky, avšak dochází k výskytu nových problémů, které je potřeba eliminovat. [3,5,12]

Hlavní problémy, při recyklaci vrstvených automobilních skel:

1. Zbytky tmelů z těsnění
2. Barevný sluneční pás, který znehodnocuje optické vlastnosti
3. Zbytkové množství skla více jak 0,1% v matrici PVB
4. Špatné označení jednotlivých výrobců fólií a jejich odlišné chemické složení. Míchání více typů je zakázáno, jelikož mění vlastnosti PVB. [3]

3.3.2 Akrylátové polymery

Hlavní rozvoj těchto polymerů začal po roce 1945. Polymery bývají označovány také jako polyakryláty. Jelikož se jedná o polymery a kopolymery kyseliny akrylové a

metakrylové a jejich estery, amidy, nitrily i 2-kyanakryláty. Především se vyrábějí jako kopolymery, ale také se vyrábí jako homopolymery. Mezi jejich hlavní výhody patří stálost na světle, transparentnost a odolnost vůči povětrnostním vlivům. [13]

3.3.2.1 Styrenakrylát - Sokrat

Pro výrobu maltových směsí je nejpoužívanější.

Styrenakrylátové disperze se používají na vyztužování textilií, netkané textilie, nátěrové hmoty, tmely, lepidla, polymerbetony a pigmentový tisk. [13]

3.3.2.2 Akrylátová disperze AC/S

Akrylátové vodní disperze se vyrábějí emulzní polymerací. Pro výrobu je výhodnější použití esterů kyseliny akrylové, než esterů kyseliny metakrylové, jelikož má nižší T_m a T_g a jsou schopny vytvářet filmy za normálních teplot. Specifický význam má obsah kyseliny akrylové v množství 1-3%, především pokud je použita jako komonomer, jelikož zlepšuje stabilitu disperzí i adhezi jejich filmů. [13]

Odolávají více alkalické hydrolyze i slabšímu chemicky agresivnímu prostředí. Čistě akrylátové disperze se používají především jako nátěrové hmoty na dřevo.

3.3.3 Butadienstyren (SBR)- Kaučuk

Přírodní kaučuk byl objeven v jižní Americe, jako mléko vytékající ze stromu. Přírodní kaučuk je bílá mlékovitá kapalina s obsahem sušiny 8-10%. Kaučuk dodávaný ve formě latexu je drahý, tak se vyrábí v suché formě. Průmyslově zpracovávat se začal po objevu T. Hancocka roku 1820, který objevil možnost plastifikace tuhého kaučuku a jeho zpracování na hnětacích válcích a Ch. Goodyeara roku 1839, který objevil, že směs kaučuku, síry a olovnaté běloby ztrácí po zahřátí svou lepkavost a tvárnost. Naopak získává velkou pevnost, jak za tepla i chladu. Tento objev je základem vulkanizace.

Základními podmínkami, aby se stal polymer kaučukem, jsou:

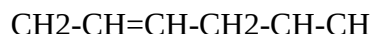
1. Značná délka řetězce.
2. Teplota skelného přechodu musí být nižší než -40°C .
3. Amorfní struktura v nedeformovaném stavu musí být dosažitelná.
4. Možnost řídkého zesíťování hlavními vazbami, nebo oblastmi se silnějším intermolekulovým působením, aby se zabránilo plastickému toku při namáhání v tahu. [13]

3.3.3.1 Výroba

Butadienstyrenový kaučuk se vyrábí z ropy. Ve většině případů je u butadienstyrenových kaučuků poměr mezi butadienem a styrenem 70:30. Vyrábějí se nejčastěji studenou polymerizací, označovanou jako radikálovou emulzní kopolymerací při teplotě 5°C . Skoro všechny vyráběné druhy butadienstyrenových kaučuků lze nastavovat parafinickými, nafténickými, nebo aromatickými oleji. Optimální přídavek oleje je zhruba 27,3%, z hlediska jakostního i cenového. Butadienstyrenové kaučuky mohou být barvící, nebo nebarvící a to určuje druh použitého stabilizátoru. [13]

3.3.3.2 Chemismus

Butadienstyrenový kaučuk



-vyrábí se kopolymerizací 1,3-dienů $\text{CH}_2\text{=CH-CH=CH}_2$

-a styrenu CH=CH_2 [13]

3.3.3.3 Vlastnosti butadienstyrenového kaučuku

Mezi přednosti řadíme:

- Dobrá odolnost vůči odírání, což je výhodné zejména pro výrobu pneumatik pro osobní vozidla.
- Dobrá odolnost vůči stárnutí a praskání.
- Velká rychlost vulkanizace

Mezi nedostatky řadíme:

- Vysokou hysterezi, kdy současný stav závisí na předchozích stavech
- Nízká pevnost směsi bez aktivních ztužovadel.
- Špatné fyzikální vlastnosti při vyšších teplotách.

- Nemožnost použití pro pneumatiky na těžká nákladní vozidla z důvodů značného ohřívání. [13]

3.3.3.4 Použití

Butadienstyren se používá při výrobě pneumatik, dopravních pásů, hadic, pěnové a tvrdé pryže, lisovaných technických výrobků, podlahovin, sportovního zboží, obuvi a kabelů.

Ve stavebnictví se používá jako vodou ředitelná měkčená disperze, která má schopnost vázat vodu a tak urychluje vysychání. Zvyšuje odolnost proti chemikáliím. Na základě neionické stabilizace se tato disperze dobře snáší s cementovým tmelem. [13]

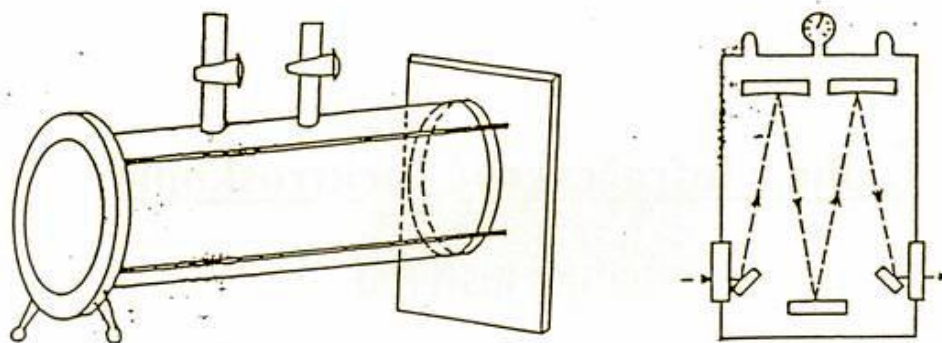
3.4 Infračervená spektroskopie

Tato zkouška patří do skupiny nedestruktivních analytických metod, zkoumaný vzorek není danou zkouškou nijak poškozen.

U každé látky lze měřit infračervené spektrum látek a to jak ve stavu plynném, pevném, nebo kapalném (v roztocích). Většinou se pro měření používají kyvety, které jsou vyrobeny z vhodného optického materiálu, který má dobrou propustnost pro infračervené záření. V podstatě se nejvíce používají látky NaCl a KBr, které mají velkou propustnost pro infračervené záření. Jejich problém je však v tom, že jsou rozpustné v alkoholech, ve vodě, v kyselinách. Z tohoto důvodu se museli vyvinout materiály, který by byly odolné vůči těmto vlivům.. Vyvinuly se proto látky jako ZnSe, KRS-5, které ovšem měly zase jiné negativní vlastnosti. [19]

3.4.1 Plynné vzorky

Měření probíhá ve velkých vrstvách z důvodu malé hustoty molekul. K měření plynných vzorků používáme kyvet o tloušťce 10 cm. Kyveta se skládá ze dvou okének na každé straně, která jsou připevněna ke skleněnému válečku a plnicích otvorů. Tyto kyvety mají mnoho násobný průchod paprsků a jeho dráha dosahuje díky soustavě zrcadel délky až desítek metrů

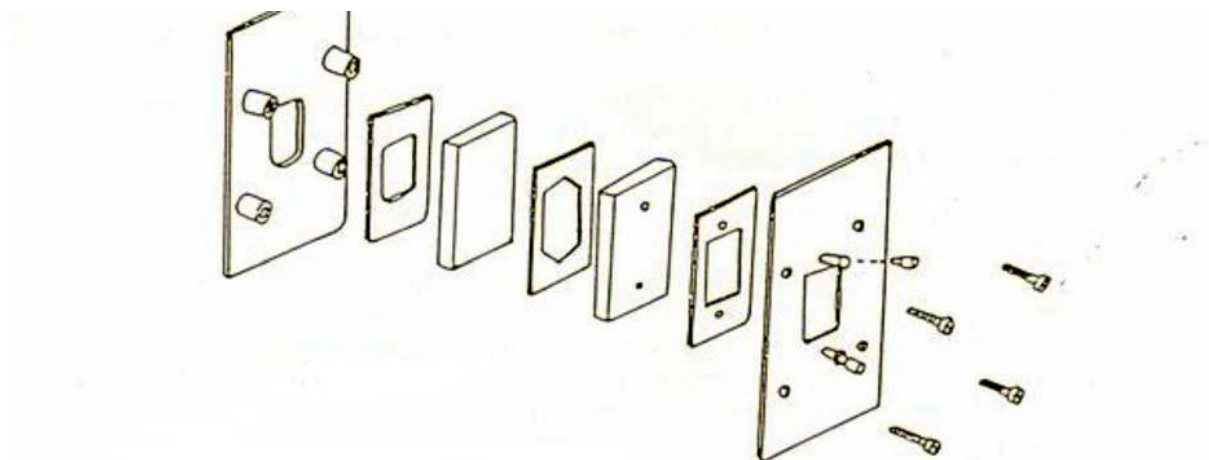


Obr.č. 1.: Plynová kyveta (10 cm), Dlouhocestná kyveta se zrcadly

3.4.2 Kapaln  vzorky

U kapalných roztoků se provádí měření infračerveného spektra nejčastěji ze všech. Látka se rozpustí ve vhodn m rozpouštědle a naplní se jím kyveta. Kyveta je tvořena opět dvěma okénky, s tím že jedno je provrtáno otvory, kter  slouží k plnění. Jednotlivé ok nka jsou pevn  zasazena do kovového dr ž ku. Tlou tka kyvety je odvozena od tlouštky distan n  fólie, kter  bývá z olova, teflonu, hliníku atd. Kyvety mají obvykle tlouštku asi 0,1-1 mm u roztoků a 0,02-0,04 mm pro kapaliny. Pln  se injek n  stříkačkou jedním otvorem, dokud nevyt k  druh m otvorem. Speci ln  kyvety mohou mít tlouštku až 1 cm a používají se k měření velmi siln  zředen ch roztoků.

[19]



Obr.  . 2.: Rozeb rateln  kapalinov  kyveta

3.4.3 Pevné vzorky

U pevných vzorků je měření problematické, vzhledem k nedokonalé rovnosti povrchů vzorků. Vzorky pevných látek se měří třemi různými metodami měření. [19]

3.4.3.1 Přímé transmisní techniky

Tato metoda je nejideálnější metodou pro získání absorpčních spekter materiálů. Pro tuto metodu není potřeba velkých úprav materiálů a tím snižujeme i vliv přípravy na výslednou kvalitu spektra. Avšak tuto metodu lze použít jen na samonosné filmy polymerů. [19]

3.4.3.2 Technika lisování tablet

Tablety se vyrobí tak, že se připraví vzorek o 0,5 hmotnostních % vzorku a homogenně se promísí s optickým materiálem ve vibračním mlýnku, nebo achátové misce. Vzniklý homogenní prášek se lisuje ve speciální formě do tenké tablety. Výsledkem je samonosná tableta, na její kvalitu má vliv mnoho faktorů, samotná výroba a také může dojít k chemické interakci vzorku s optickým materiálem. [19]

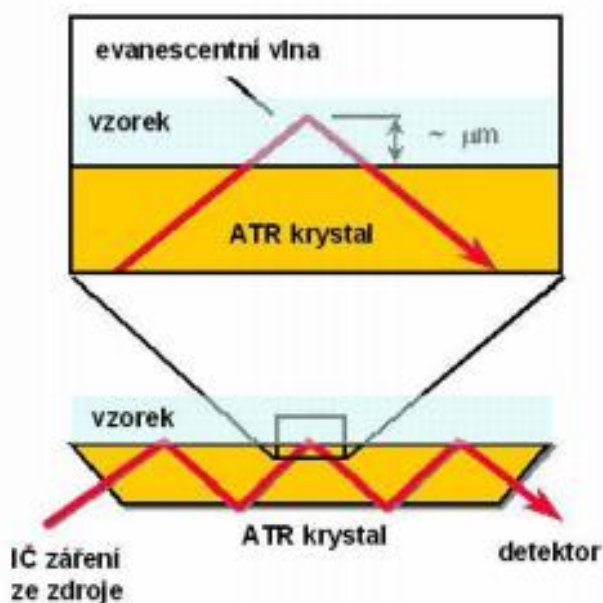
3.4.3.3 Technika suspenzí

Měřená pevná látka se suspenduje v silně viskózní suspendující látce a měří se IČ spektrum kapilární vrstvy. Jako suspendující látky jsou běžně používány parafrinové oleje, tzv. NUJOL, který absorbuje v oblasti pásů vibrací C-H. Pro získání úplného IČ spektra je vhodné záznam kombinovat v nujolové suspenzi se záznamem s měřením v halogenových suspenzích, které neobsahují pásy C-H vibrací. [19]

3.5 Testovací zařízení FTIR spektrometr s ATR technikou

Technika zeslabeného úplného odrazu pracuje na principu jednoduchého, nebo vícenásobného odrazu záření na fázovém rozhraní testovaného vzorku a měřicího krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Krystal je obvykle planární, tvaru lichoběžníkového hranolu, který bývá umístěn horizontálně. Na tento krystal se nanáší vzorek. Do krystalu je přiveden soustavou zrcadel svazek paprsků tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce úplného odrazu. Testovaný vzorek musí být v naprostém kontaktu s ATR krystalem, aby byl zaručen dokonalý průnik záření ve formě evanescentní vlny do vzorku.

Spektrum získané z tohoto měření se do značné podoby shoduje se spektrem změřeným v transmisním režimu, které se měří za pomoci kyvety. Jelikož je penetrační hloubka záření jen v řádech jednotek μm , tak charakterizuje pouze velmi tenké povrchové vrstvy testovaného materiálu. Vzhledem k možnosti vícenásobného odrazu na fázovém rozhraní získáme velmi kvalitní spektrum, ekvivalentní transmisnímu spektru při tloušťce vzorku v řádech desítek μm . Malá penetrační hloubka má naopak výhodu při testování silně absorbujících vodných roztoků, protože nedochází k deformaci tvaru pásů vody. [18]



Obr.č. 3.: Podstata techniky ATR – průnik evanescentní vlny, penetrační hloubka do vzorku je řádově několik mikrometrů

Výsledné spektrum z měření ATR je ovlivněno vlnovou délkou infračerveného záření, poměrem indexů lomu měřeného vzorky a ATR krystalu, úhlem dopadu záření na fázové rozhraní a účinností kontaktu mezi měřeným vzorkem a ATR krystalem.

Tato metoda je velmi rychlá a účinná a může být snadno automatizovaná, na rozdíl od transmisního měření v kyvetě vyžaduje pouze minimální přípravu vzorku pro analýzu. [18]

4. Experimentální část

Měření bylo provedeno v laboratořích VUT v Brně v Ústavu THD. Cílem tohoto měření bylo zjistit, zda je ve vzorku identifikovatelný polymer danou analytickou metodou.

Byly zhotoveny čtyři sady vzorků vždy po třech kusech. Jedna sada trámeček byla bez obsahu polymeru, ta byla označena jako referenční. Druhá sada měla obsah PVB disperze (na cement) 0,1 %, třetí sada měla obsah PVB 0,2 % a čtvrtá sada měla obsah PVB 0,3 %.

4.1 Příprava vzorků

Vzorky byly zhotoveny z betonářského písku, který byl přesátý na frakci 0-2 mm, cement CEM I 42,5 a vody. PVB byl ve formě disperze s vodou 1:1. Jednotlivé složky byly naváženy s přesností ± 1 g a vloženy do laboratorní míchačky. Vodní součinitel pro referenční vzorek byl zvolen na 0,6. Z výsledné směsi byly zhotoveny trámečky 40x40x160 mm, které byly zhutněny na střešacím stolku. Další směsi s přídavkem PVB byly při míchání sledovány a přídavkem vody bylo docíleno stejné konzistence směsi jako u referenční.

Formy byly uloženy v laboratorním prostředí zabalené do mikrotenových folií. Po 24 hodinách byly vzorky odbedněny a uloženy do vodní lázně, kde setrvaly 6 dní. Po 6 dnech byly vzorky vyjmuty a byly vystaveny vyšším teplotám a to 20°C, 100°C a 140°C, z každé sady trámečku byl každý vystaven odlišné teplotě.

Vzorek	Cement [g]	Písek [g]	Voda [g]	Množství disperze [g]	Polymerní pojivo [g]	Celkový obsah vody [g]	Vodní součinitel
referenční	450	1350	270	-	-	270	0.60
PVB 0,1%				45	23	293	0.65
PVB 0,2%				90	45	315	0.70
PVB 0,3%				135	68	338	0.75

Tab. č. 1. : Jednotlivé záměsi

4.2 Měření

4.2.1 Rozměry a hmotnost

Základní rozměry jednotlivých těles byly měřeny ve všech fázích zrání. Rozměry byly zaznamenány posuvným měřidlem s přesností 0,01 mm. Vážení proběhlo na laboratorních vahách s přesností na 0,01 g

4.2.2 Postup zkoušení

Po 28 dnech byly na vzorcích provedeny zkoušky pevnosti v tahu za ohybu a pevnost v tlaku. Tyto zkoušky byly provedeny v akreditované laboratoři za účasti odborné osoby. Po provedení destruktivních zkoušek byly vzorky rozemlety na vibračním mlýnu na jemný prach o velikosti částic $\pm 0,045$ mm a uloženy do uzavíratelných sáčků. Z rozemletých vzorků bylo odváženo $50 \text{ g} \pm 1 \text{ g}$ a smícháno s 50 ml etanolu. Tato směs se nechala 10 minut louhovat za občasného míchání. Výsledný roztok se nechal filtrovat přes filtrační papír s plošnou hmotností 85 g.m^{-2} . Při filtraci bylo potřeba přidat ještě etanol a to z důvodu zalepování filtračního papíru polymerem. Čím více bylo polymeru v daném roztoku, tím více bylo potřeba roztok naředit, aby byla možná filtrace. Získaný filtrát byl uložen v laboratorních miskách a nechal se odpařit etanol. Po odpaření byl získán film, který byl poměrně pružný a ten byl podroben zkoušce FTIR.



Obr. č. 4.: Získaný pružný film

4.3 Provedené zkoušky

4.3.1 Pevnost v tlaku

Jednoosá tlaková zkouška byla prováděna na polovinách zlomených trámečků o rozměrech $40 \times 40 \pm 80$ mm. Okraj trámečku byl vložen do přípravku se zatěžovacími plochy 40×40 a způsob zatěžování byl definován konstantní rychlostí posunu $0,15 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Při zkoušce byla zaznamenána síla v kN.

Pevnost v tlaku, R_c , v $[\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}]$ se vypočítá ze vztahu:

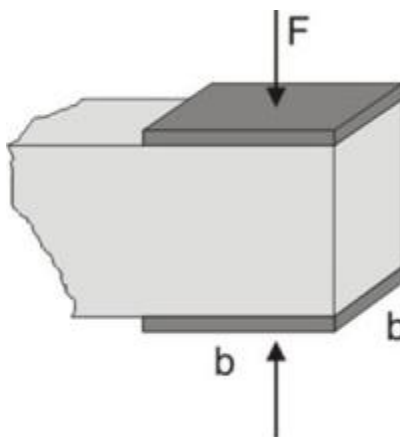
$$R_c = \frac{F_c}{A}$$

kde:

R_c - pevnost v tlaku, v $[\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}]$

F_c - nejvyšší zatížení vynaložené při porušení, v [N]

$A = 1600$ - plocha pomocných destiček 40×40 mm, v $[\text{mm}^2]$



Obr. č. 5. : Zařízení pro zatěžování zlomku trámečku

4.3.2 Pevnost v tahu za ohybu

Tříbodová zkouška byla provedena na trámečkách o rozměrech 40x40x160 mm. Trámeček byl umístěn do zkušebního přípravku se vzdáleností podpor 120 mm a způsob zatěžování byl definován konstantní rychlostí posunu 0,05 mm.min⁻¹. Při zkoušce byla zaznamenána síla v kN.

Pevnost v tahu za ohybu, R_f , v [N.mm⁻²] se vypočítá ze vztahu:

$$R_f = \frac{3 \cdot F \cdot l}{2 \cdot b \cdot h^2}$$

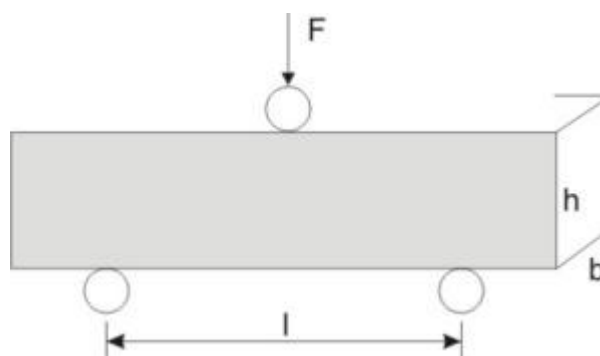
kde:

R_f - pevnost v tahu za ohybu, v [N.mm⁻²]

b, h - strana čtvercového průřezu trámečku, v [mm]

F - zatížení vynaložené na střed trámečku při zlomení, v [N]

l - vzdálenost mezi podporami, v [mm]



Obr. č. 6 - Zařízení pro pevnost v tahu za ohybu

4.3.3 Měření na zařízení FTIR spektrometr s ATR technikou

Měření bylo provedeno na přístroji Nicolet 380 s krystalem ATR od výrobce Thermo Scientific. Jeho spektrální rozsah je od 7800-350 cm⁻¹. Je to výkonný spektrometr, na kterém se možno provádět rychlá kinetická měření. Výsledkem měření je barevné spektrum, které znázorňuje absorbanci v závislosti na vlnočtech. Absorbance udává, jak mnoho světla bylo pohlceno měřeným vzorkem.

4.4 Výsledky

4.4.1 Vyhodnocení objemové hmotnosti

Objemová hmotnost každého vzorku v každé fázi zrání, byla počítána jako podíl hmotnosti a objemu. Objem byl spočítán jako součin 3 rozměrů - šířka, výška a délka. Výsledky jsou uvedeny v [kg/m³].

$$D = \frac{m}{V}$$

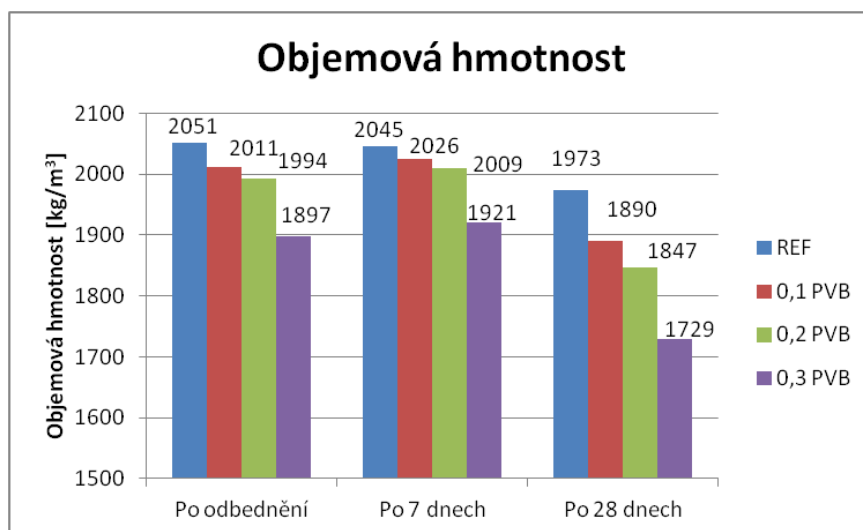
kde:

m - hmotnost trámečku [kg]

V - objem trámečků [m³] vypočtený z jeho rozměrů l , b , h

Vzorek	Objemová hmotnost [kg/m ³]		
	Po odbednění	Po 7 dnech	Po 28 dnech
REF	2051	2045	1973
0,1% PVB	2011	2026	1890
0,2% PVB	1994	2009	1847
0,3% PVB	1897	1921	1729

Tab. č. 2.: Objemová hmotnost



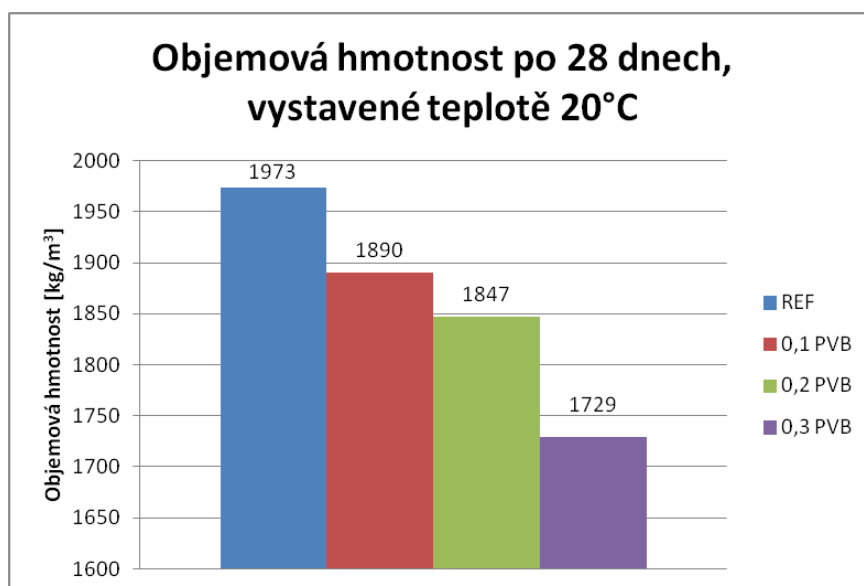
Graf. č. 1.: Objemová hmotnost v jednotlivých stádiích tuhnutí za normových podmínek

Z grafu č. 1. je patrné, že přidavek polymerní disperze PVB výrazně ovlivňuje objemovou hmotnost. Tento jev je již patrný po odbednění. U referenční směsi má objemová hmotnost klesající tendenci, ale u směsí s obsahem PVB je pozorovatelný

nepatrný nárůst po 7 dnech, avšak po 28 dnech je výrazný pokles objemové hmotnosti. Čím je větší obsah PVB tím více klesá objemová hmotnost. To je dáno tím, že hustota PVB je 1070 kg/m^3 , tedy výrazně nižší jak hustota betonové směsi. Přídavek PVB tak sníží objemovou hmotnost, může však i docházet k zamísení vzduchu do cementové směsi. To by vysvětlovalo i snížení pevnosti v tahu za ohybu úměrně s přidavkem PVB.

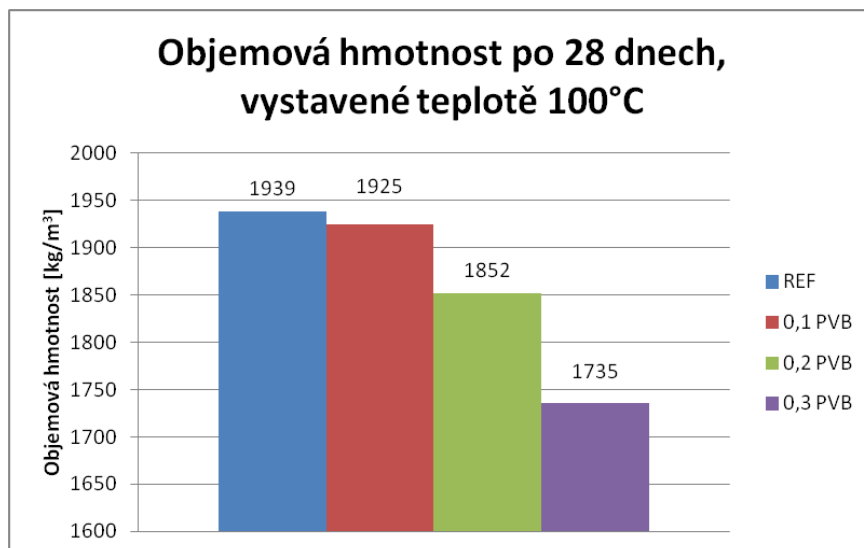
Vzorek	OH [kg/m^3]			Teplota [$^{\circ}\text{C}$]
	Po odbednění	Po 7 dnech	Po 28 dnech	
REF-1	2054,46	2030,67	1973	20
REF-2	2038,26	2055,89	1939	100
REF-3	2060,88	2049,60	1939	140
0,1% PVB-1	2016,64	2034,73	1925	100
0,1% PVB-2	1995,34	2094,48	1890	20
0,1% PVB-3	2021,48	1948,40	1884	140
0,2% PVB-1	1973,10	2028,84	1827	140
0,2% PVB-2	2029,44	2021,55	1852	100
0,2% PVB-3	1978,21	1976,51	1847	20
0,3% PVB-1	1882,42	1903,71	1729	20
0,3% PVB-2	1878,27	1900,01	1735	100
0,3% PVB-3	1931,59	1958,18	1740	140

Tab. č. 3: Vliv teploty na objemovou hmotnost



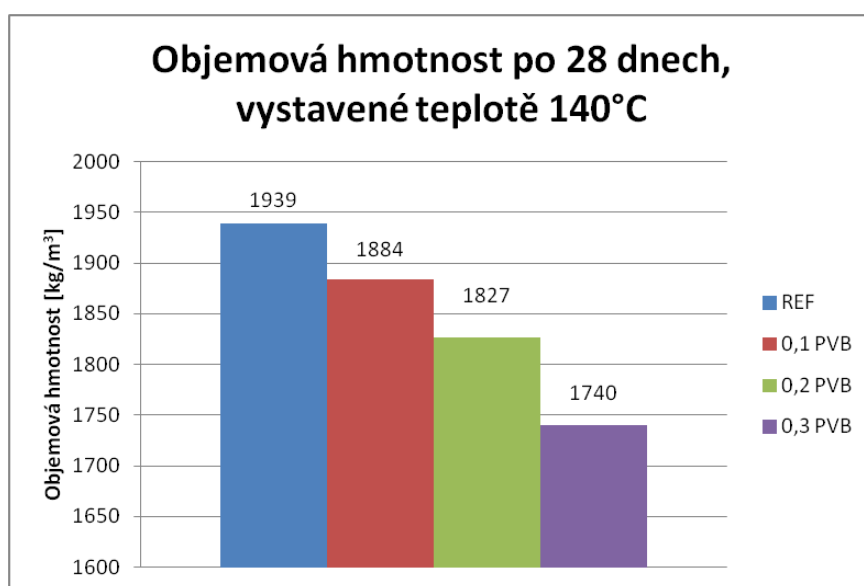
Graf. č. 2.: Objemová hmotnost nevystavené zvýšené teplotě

Na předchozím grafu č. 2. je zobrazena objemová hmotnost, která byla naměřena u vzorků, které nebyly vystaveny zvýšené teplotě. U vzorku s přidavkem 0,1 % PVB byl pokles objemové hmotnosti o 4 %, u vzorku s přidavkem 0,2 % PVB o 6 % a u vzorku s 0,3 % PVB o 12 %. Z výsledků se dá usoudit, že za normových podmínek při zrání dochází ke snížení objemové hmotnosti v poměru 2-4 % / 0,1 % PVB.



Graf. č. 3.: Objemová hmotnost po vystavení teplotě 100°C

Následující hodnocení grafu č. 3. Je zřejmé, že zvýšená teplota 100°C sníží objemovou hmotnost u referenčního vzorku o 1,8 %. U vzorků s přidavkem PVB je patrný lehký nárůst objemové hmotnosti, ale pouze u vzorku s 0,1 % PVB je to 1,8 % a u zbylých dvou je tento nárůst nepatrný.



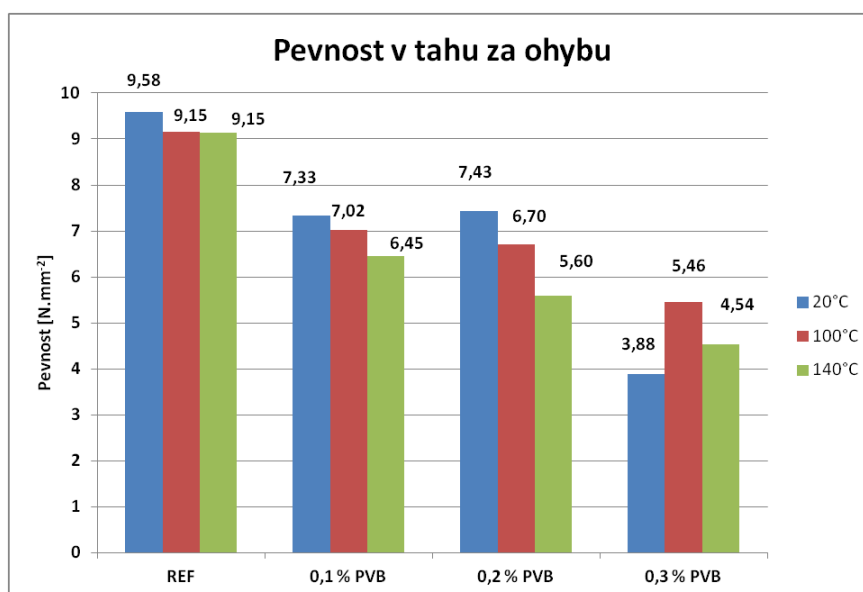
Graf. č. 4.: Objemová hmotnost po vystavení teplotě 140°C

Z předchozího grafu č. 4. je hned patrné, že objemovou hmotnost referenčního vzorku další nárůst teploty nesnížil a je stejný jako u vzorky vystaveného 100°C. U vzorku s 0,1 % PVB došlo ke snížení o 2 % oproti vzorku vystaveného 100°C a dostává se nepatrně pod hodnotu objemové hmotnosti u vzorku nevystaveného zvýšené teplotě. U vzorku s 0,2% PVB došlo ke snížení o 1 % oproti vzorku nevystaveného zvýšené teplotě. Vzorek s 0,3% PVB vykazuje další zvýšení objemové hmotnosti, ale je zanedbatelné.

4.4.2 Vyhodnocení pevnosti v tahu za ohybu

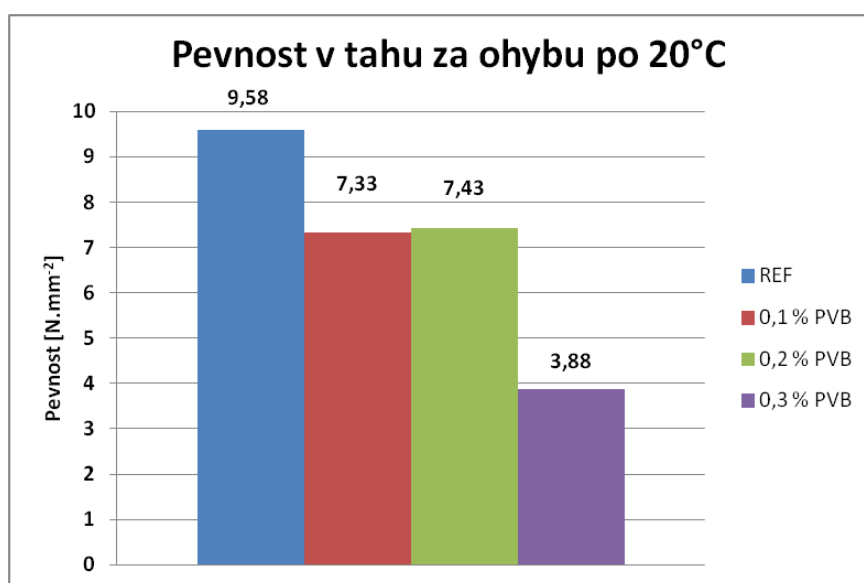
Značení	Vypočítané hodnoty		Teplota [°C]
	Pevnost v tahu za ohybu [N/mm ²]	Pevnost v tlaku [N/mm ²]	
REF-1	9,58	35,63	20
REF-2	9,15	39,06	100
REF-3	9,15	36,72	140
0,1% PVB-1	7,02	26,09	100
0,1% PVB-2	7,33	28,44	20
0,1% PVB-3	6,45	23,13	140
0,2% PVB-1	5,60	18,44	140
0,2% PVB-2	6,70	19,84	100
0,2% PVB-3	7,43	23,75	20
0,3% PVB-1	3,88	15,94	20
0,3% PVB-2	5,46	15,63	100
0,3% PVB-3	4,54	15,31	140

Tab. č. 4.: Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku.



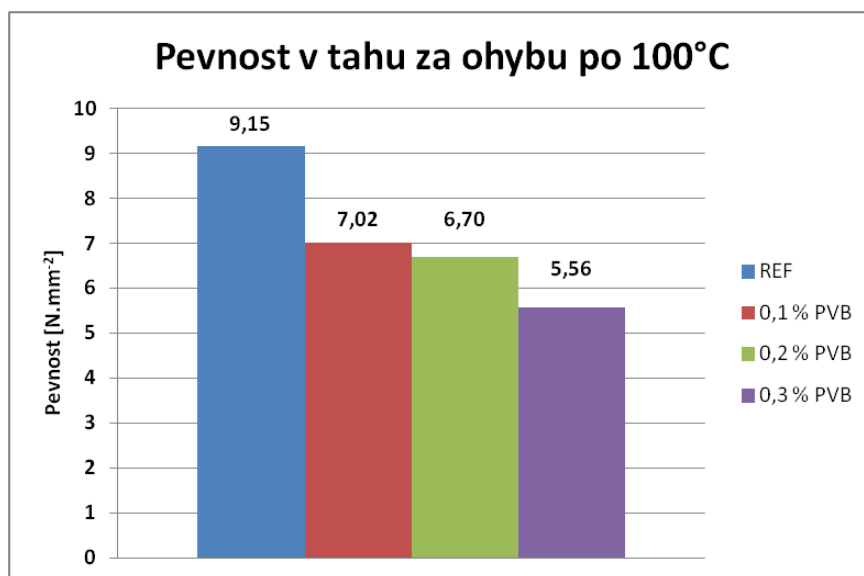
Graf. č. 5.: Pevnost v tahu za ohybu

Následující hodnocení grafu č. 5. se zabývá tím, jak teplota při zrání výrazně ovlivní výslednou pevnost v tahu za ohybu. U přídatku 0,1-0,2 % PVB je pokles téměř lineární, ale u vzorku s 0,3 % PVB vystaveného 100°C došlo k nárůstu pevnosti oproti vzorku vystaveného 20°C. U vzorku vystaveného 140°C došlo opět ke snížení pevnosti. Tento nárůst však nebyl tak velký a je patrná vyšší pevnost v tahu za ohybu než u vzorku vystaveného 20°C.

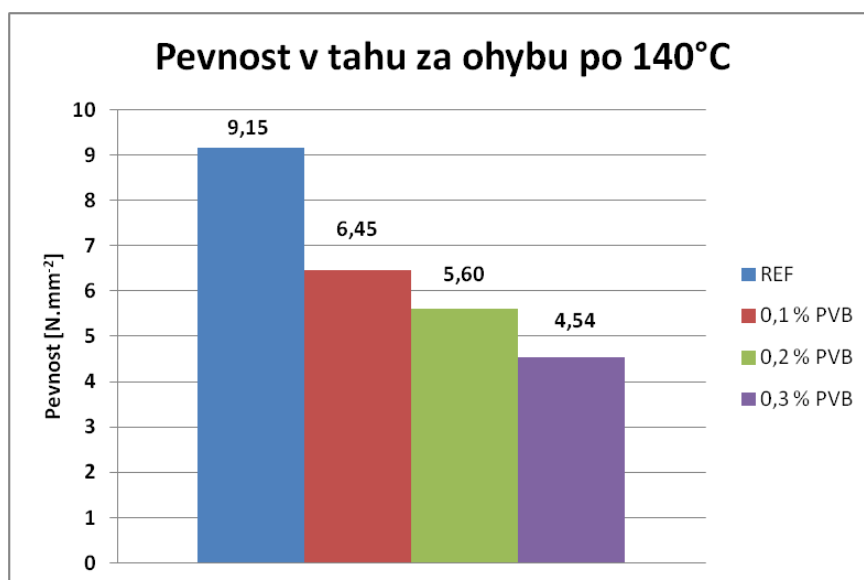


Graf. č. 6.: Pevnost v tahu za ohybu nevystavené zvýšené teplotě

Z vyhodnocení grafu č. 6. je vidět, že po přidavku 0,1 % PVB za normových podmínek zrání došlo k výraznému snížení výsledné pevnosti v tahu za ohybu a to o 25,4 % v porovnání s referenčním. Rozdíl mezi pevností vzorku s 0,1 % PVB a vzorku s 0,2 % PVB není tak velký, ale pozorujeme nepatrný nárůst u vzorku s 0,2 % PVB, avšak u vzorku s 0,3% PVB je opět patrný výrazný pokles a to o 29,5 %.



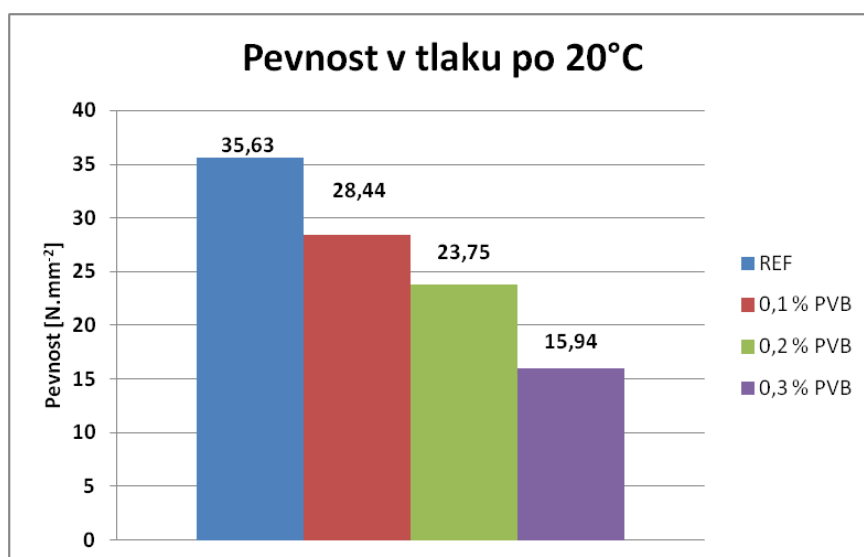
Graf. č. 7.: Pevnost v tahu za ohybu vystavené teplotě 100°C



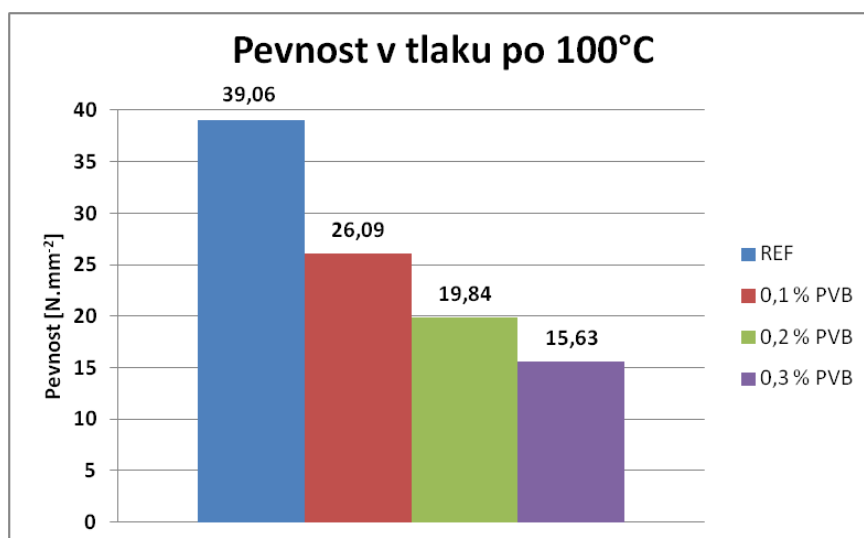
Graf. č. 8.: Pevnost v tahu za ohybu vystavené teplotě 140°C

Grafy č. 7 a 8. zobrazují vliv vyšší teploty na pevnost v tahu za ohybu. Tato tendence je u obou teplot lineárně klesající. U vzorku s 0,3 % PVB, jež byl vystaven teplotě 140°C je jasně patrný 50 % pokles pevnosti oproti vzorku referenčnímu.

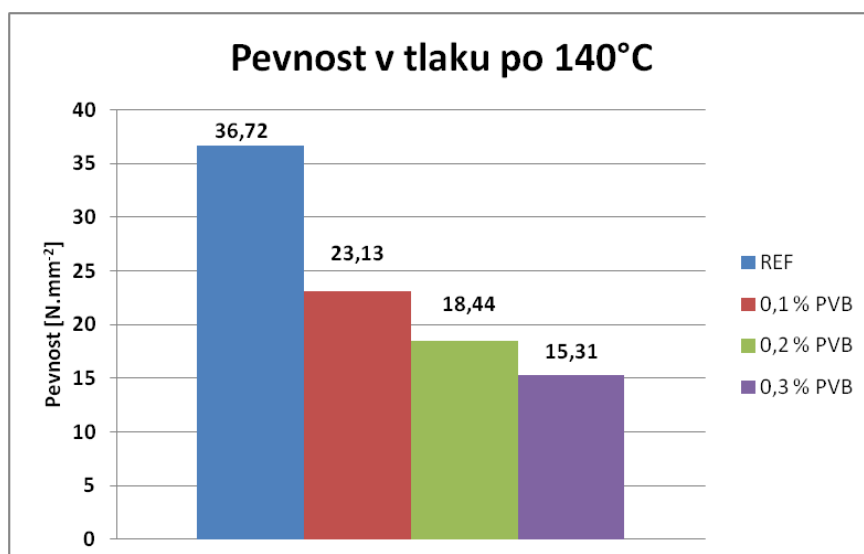
4.4.3 Vyhodnocení pevnosti v tlaku



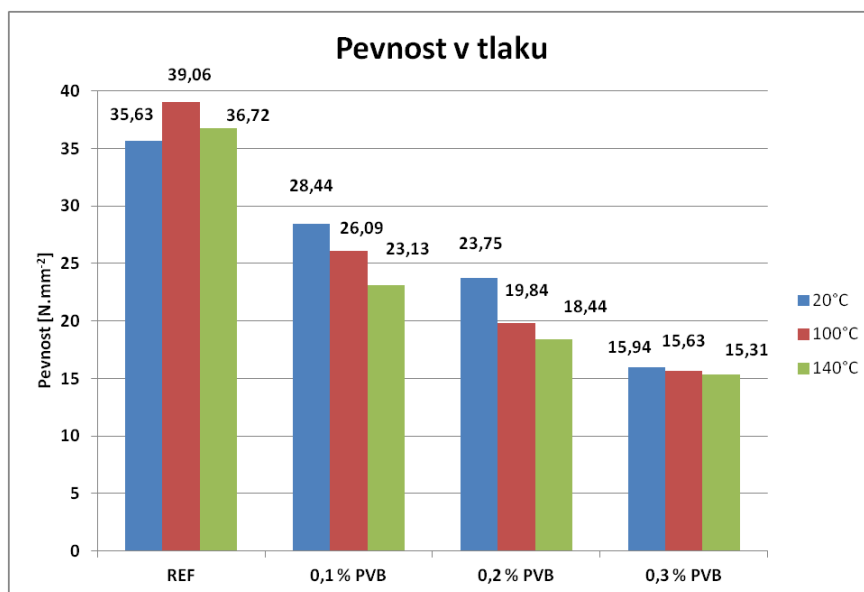
Graf. č. 9.: Pevnost v tlaku nevystavené zvýšené teplotě



Graf. č. 10.: Pevnost v tlaku vystavené teplotě 100°C



Graf. č. 11.: Pevnost v tlaku vystavené teplotě 140°C



Graf. č. 12.: Pevnost v tlaku

Z grafů 9.-12. je patrné, že u vzorků vystavených 20°C po přidavku 0,1 % PVB dochází výraznému snížení pevnost v tlaku a to o 30 %. Další přidavky snižují pevnost lineárně a to konkrétně o 14 %.

U referenčního vzorku je patrné zvýšení pevnosti v tlaku o 8,7 % při zvýšené teplotě 100°C oproti nezvýšené (graf č. 10. a 9.), ale u vzorku vystaveného 140°C dochází oproti nevystavenému k nárůstu už jen o 3 % (graf č. 11. a 9.).

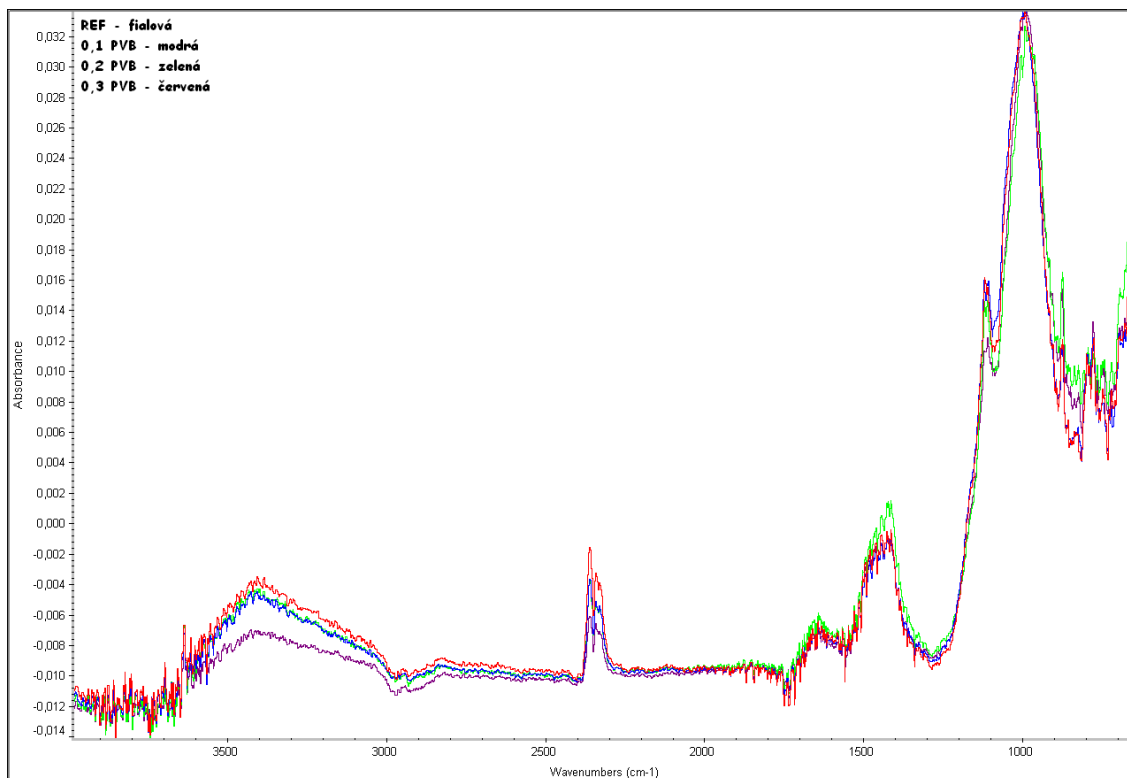
Výsledky jasně prokazují, že přídavek PVB výrazně snižuje pevnost v tlaku, náhlý pokles je pozorovatelný ihned po přidavku jako u pevnosti v tahu za ohybu, ale následné přidavky snižují pevnost lineárně s poklesem v řádech jednotek MPa.

4.4.4 Vyhodnocení měření ATR

Z naměřených výsledků je patrné, že metodou ATR měření prášku (drceného maltového vzorku) byla zjištěna spektra cementu, ale také vody, která je v cementu vázána. Tato byla právě indikátorem ke stanovení PVB ve směsi. To z důvodu vysoké hydroskopičnosti PVB. Čím více bylo PVB ve směsi, tím vyšší pík v oblasti 3600 - 3000 cm^{-1} byl pozorován. A to dokonce, i když bylo množství polymeru malé do 0,3 %.

Získané spektrum je zobrazeno v grafu č. 13. Fialové spektrum je referenční vzorek (REF), neobsahuje žádný přídavek PVB ve směsi. Další měnící se koncentrací je dvojpík v oblasti 2400 - 2300 cm^{-1} . Tento však patří oxidu uhličitému, který je ve vzduchu obsažen. Jeho vzrůstající tendence je zapříčiněna délkou pobytu v místnosti,

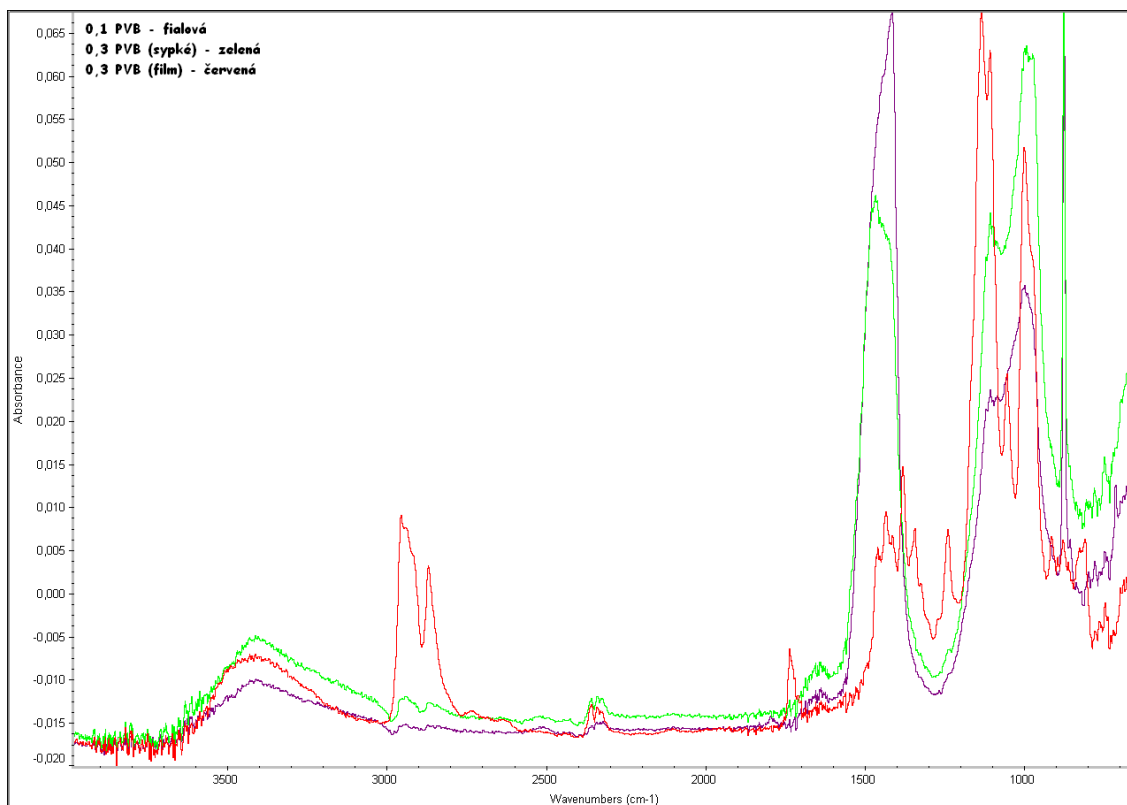
kde je spektrometr uložen, nikoliv však přítomností PVB ve směsi, jak může vypadat na první pohled.



Graf. č. 13.: Vzorků ze sáčků; fialový (REF), zelený (0,1 %), modrý (0,2 %), červený (0,3 %) PVB ve směsi

Při měření pomletého vzorku maltové směsi, bylo možné stanovit obsah PVB a to i v koncentraci 0,1 %. Spektrum je však značně zkresleno o přítomný hydrát cementu, písku a jiné anorganické složky.

Poté, co se rozdrcený maltový vzorek ponechal extrahovat v 96 % etanolu, došlo k separaci (extrakci) PVB ze sypké směsi. Takto došlo k jeho zakoncentrování a tento mohl být lépe stanoven pomocí metody ATR a identifikovat tak i typ polymeru, který byl v disperzi použit. Stanovení konkrétního typu polymeru u sypké směsi možné nebylo. Celkové spektrum je zobrazeno v grafu.č. 14.

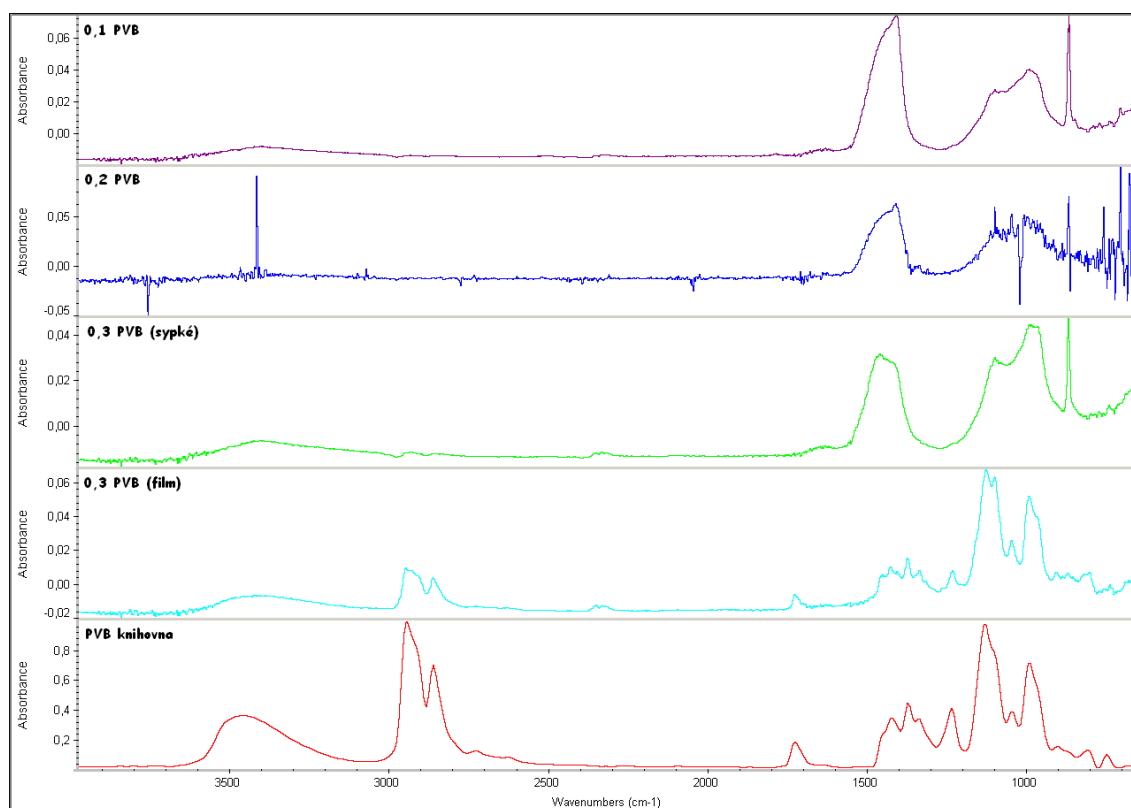


Graf. č. 14.: IČ spektra vzorků po extrakci etanolem

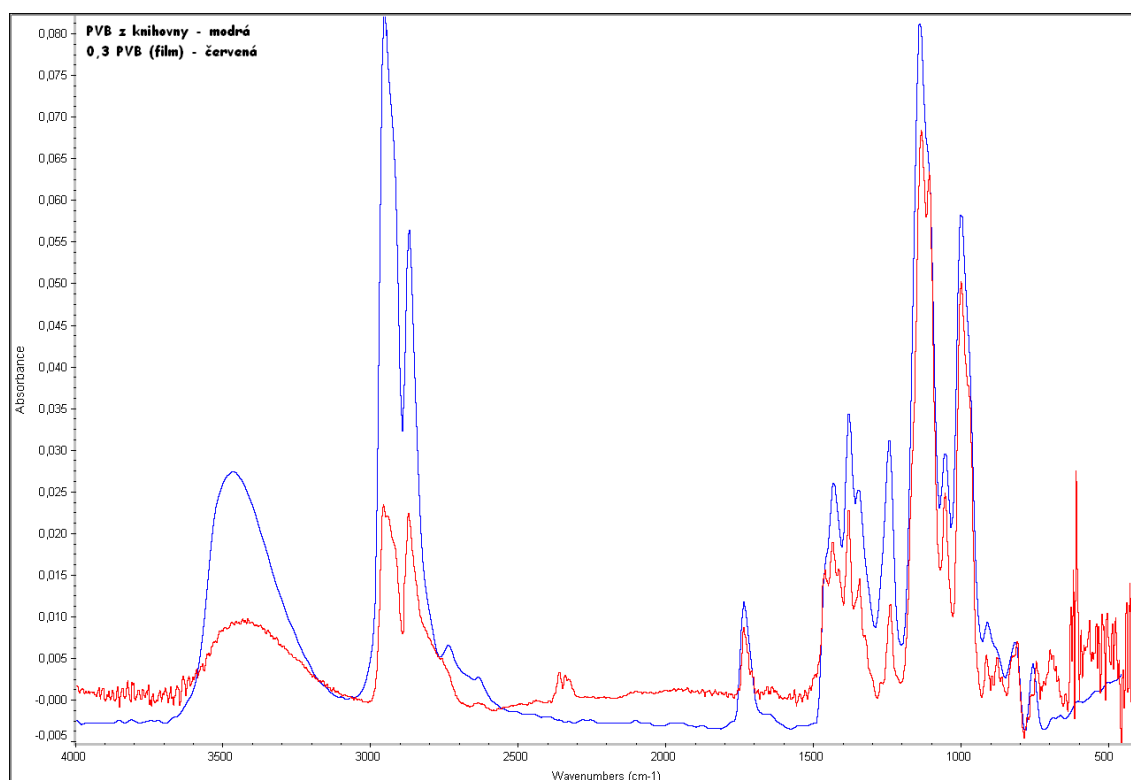
V grafu č. 14. je vidět, že pouze vzorek s obsahem 0,3 % PVB obsahuje absorbanci IŠ v oblasti $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, což znamená, že je přítomen nějaký uhlovodíkový skelet, např. polymer. U vzorků s obsahem 0,2 % PVB tento pík nebyl stanoven vůbec.

Z toho můžeme usuzovat, že PVB je metodou extrakce s finálním IČ stanovením na ATR krystalu stanovitelný a identifikovatelný pouze v koncentraci 0,3 % a vyšší. Vyšší koncentrace však nebyly namíchány.

V grafu č. 15.-17. je znázorněna identifikace jednotlivých složek, které byly extrakcí získány. V Grafu č. 15.-16. je spektrum stanoveného PVB u vzorku s PVB o koncentraci 0,3 % a spektrum PVB z knihovny spektrometru. Zde byl polymer kvalitativně velmi dobře identifikován. To nasvědčují pro měkčený PVB i jeho typické absorpce v oblastech $3600 - 3100 \text{ cm}^{-1}$, což je způsobeno přítomnou $-OH$ skupinou na řetězci polymeru, dále pak oblast $3000 - 2800 \text{ cm}^{-1}$, což značí uhlovodíkový polymerní řetězec, ale také použité změkčovadlo. Změkčovadlo pro PVB je také velmi dobře zaznamenáno v oblastech vlnočtů 1700 cm^{-1} (= CO vazba) a pak esterová vazba, jež je stanovena v oblastech 1200 a 1100 cm^{-1} .

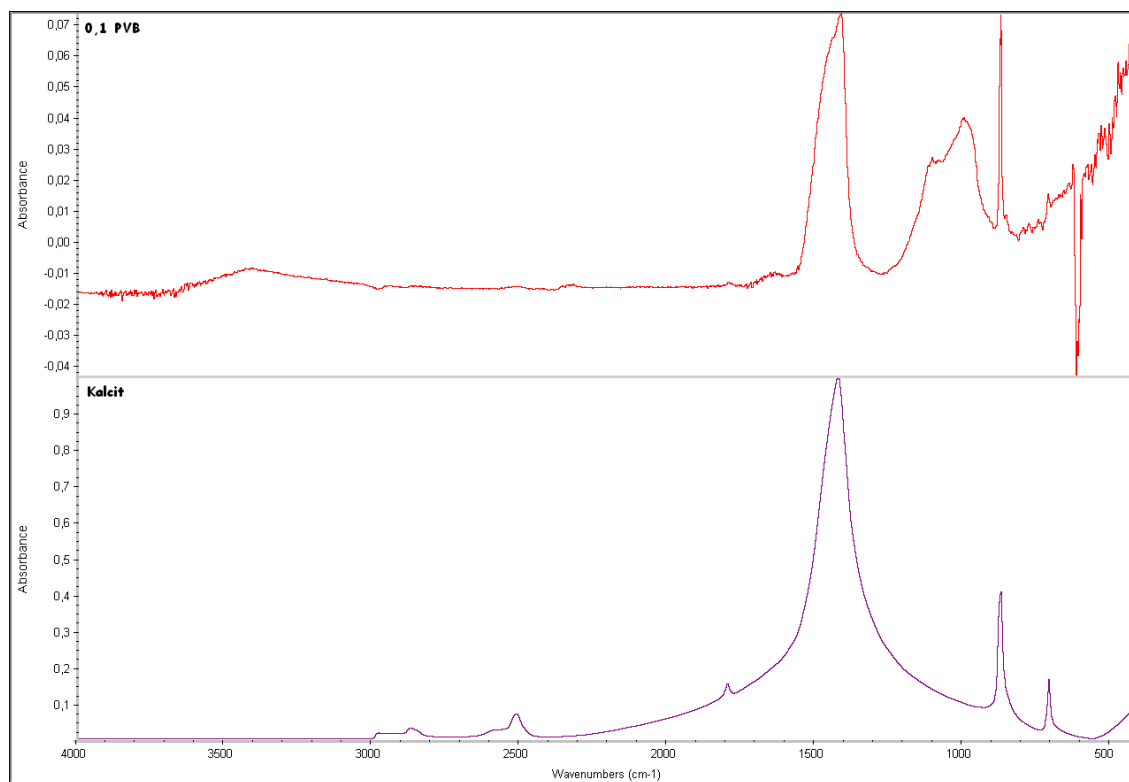


Graf. č. 15.: IČ spektra vzorků po extrakci etanolem + knihovna



Graf. č. 16.: IČ spektra vzorku s 0,3 % PVB (červené) a spektrum měkčeného PVB z knihovny (modré)

Na následujícím grafu č. 17. jsou znázorněna spektra vzorku s koncentrací 0,1 % PVB (po extrakci etanolem) a spektrum uhličitanu vápenatého (kalcitu) z knihovny spektrometru. Je tedy evidentní, že byla-li koncentrace nižší jak 0,3 % PVB, nebylo možné tento polymer extrahovat tak, aby byl identifikovatelný metodou FTIR.



Graf. č. 17.: IČ spektra vzorku s obsahem 0,1 % PVB (červené) a spektrum uhličitanu vápenatého z knihovny (fialové)

5. Závěr

Cílem bakalářské práce bylo popsat možnosti stanovení a identifikace obsahu polyvinylbutyralu (PVB) v cementovém kompozitu. Jelikož recyklovaný PVB nemá dostatečné využití a větší část získaná z recyklace se stále ukládá na skládky, bylo z tohoto důvodu zkoušeno jeho využití jako plastifikátoru do cementových směsí. Pro možnosti stanovení PVB byla použita metoda infračervené spektroskopie. V této studii byly použity koncentrace 0,1; 0,2; a 0,3 hmotnostních % PVB vzhledem k množství cementu, jež jsou nejvíce využívány v praxi.

Při výzkumu jsem zjišťoval, jestli přídavek PVB může ovlivnit některé z mechanických vlastností ztvrdlého dílce. Vzorby byly také vystaveny krátkodobému působení zvýšené teploty a sledoval jsem, jestli nedojde k případnému zlepšení výsledných vlastností.

Závěrem je možno říci, že metoda stanovení polymerních přísad v cementových kompozitech pomocí infračervené spektrometrie je vhodná, je-li použitý polymer v cementové směsi o koncentraci 0,3 % a vyšší. Při tomto stanovení je třeba polymer zkoncentrovat tak, že se maltová směs pomele a polymer vyextrahuje pomocí vhodného rozpouštědla. V mém případě se jednalo o etanol, který byl pro použitý polyvinylbutyral (PVB) vhodným rozpouštědlem.

Další možností je stanovení přítomnosti polymeru bez nutnosti jeho extrakce a následného vysoušení. To je možné provést přímo z práškové maltové. Metoda je ale vhodná jen v případě, že je polymer silně hydrokopický jako např. námi testovaný PVB.

Srážecí metodou je možné detekovat přítomnosti polymeru a to v i koncentraci 0,1 % PVB. Polymer bylo možné vysrážet z roztoku pomleté maltové směsi a etanolu přídavkem vody.

Pozitivní vliv polyvinylbutyralu na cementovou matici nebyl prokázán a předpokládané zlepšení pevnosti v tahu za ohybu, nebylo prokázané. Dokonce příměs PVB pevnost v tahu za ohybu ovlivnila negativně a to nezanedbatelně. Mohu tedy říci, že příměs polyvinylbutyralu nemá žádné pozitivní přínosy pro cementové kompozity.

Seznam použitých zdrojů:

- [1] R. Hela, *Technologie betonu*, VUT v Brně, Fakulta stavební, 2005
- [2] W. Schulze, W. Tischer, W. Ettel, V. Lach, *Necementové malty a betony*, SNTL Praha, 1990
- [3] J. Zvoníček, *Zpracování PVB trimu na fólie – souhrn poznatku*, Retrim-CZ, Zlín, 1999
- [4] V. Matys, *Studium adhezivních vlastností PVB ke sklu*, Diplomová práce, VUT v Brně, Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově, 1973
- [5] J. Zvoníček., *Adhesion interlayer to glass – summary results*, DuPont, 2007
- [6] *Průmyslové sklo, Sklo union concern*, Výzkumný a vývojový ústav průmyslového skla Teplice, rada C, c.1, Teplice, 1988
- [7] A.K. Dhaliwal, J.N. Hay, *The characterization of polyvinylbutyral by thermal analysis*, Elsevier - Thermochemica acta, 2002
- [8] T. Placek, *Studie separace nečistot a zpracování PVB odřezku*, Sindat engineering, 2006
- [9] M. Tupý, výsledky při disertační práci a práce ve spol.Retrim-CZ
- [10] J. Svoboda, *Kandidátská disertační práce*, VUT v Brně, Fakulta technologická se sídlem v Gottwaldově, 1987
- [11] Recycling of windshields glasses in fired bricks industry, Key engineering materials, Vols.132-136, Switzerland, 1997
- [12] M. Tupý, výsledky měření při přípravě k Disertační práci, FT UTB ve Zlíně, 2007
- [13] R. Drochytka, *Plastické látky ve stavebnictví*, VUT v Brně, Fakulta stavební, 1998
- [14] Práce s disperzemi – teoretická část. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. [cit.2015-02-13]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_prace_s_disperzemi/teorie.htm
- [15] D. Urban, K. Takamura, *Polymer dispersions and their industrial applications*. Weinheim: Wiley-VCH, c2002, s. 41-68. ISBN 3-527-30286-7
- [16] L. Bartovská, M. Šíšková, *Co je co v povrchové a koloidní chemii* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005 [cit. 2015-02-13]. Dostupné z: http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es-001/grafy/viskozita_disperznich_systemu.1.graph.html

- [17] L. Bartovská, *Disperzní soustavy* [online]. [cit. 2015-02-13]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/09-Disperze.pdf>
- [18] V. Setnička, P. Matějka, *Návody pro laboratorní cvičení z analytické chemie I – Infračervená spektrometrie*, VŠCHT Praha, 2006
- [19] Infračervená spektroskopie - *Transmisní techniky* [online]. [cit. 2015-02-13]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>

Seznam obrázků:

Obrázek č. 1.: Plynová kyveta	[16]
Obrázek č. 2.: Kapalinová kyveta	[16]
Obrázek č. 3.: Podstata techniky ATR	[18]
Obrázek č. 4.: Získaný pružný film	[20]
Obrázek č. 5.: Zařízení pro zatěžování zlomku tramečku	[21]
Obrázek č. 6.: Zařízení pro pevnost v tahu za ohybu	[22]

Seznam tabulek:

Tabulka č. 1.: Jednotlivé záměsi	[19]
Tabulka č. 2.: Objemová hmotnost	[23]
Tabulka č. 3.: Vliv teploty na objemovou hmotnost	[24]
Tabulka č. 4.: Pevnost v tahu za ohybu a pevnost v tlaku	[26]

Seznam grafů:

Graf č. 1.: Objemová hmotnost v jednotlivých stádiích tuhnutí	[23]
Graf č. 2.: Objemová hmotnost nevystavené zvýšené teplotě	[24]
Graf č. 3.: Objemová hmotnost po vystavení teplotě 100°C	[25]
Graf č. 4.: Objemová hmotnost po vystavení teplotě 140°C	[25]
Graf č. 5.: Pevnost v tahu za ohybu	[26]
Graf č. 6.: Pevnost v tahu za ohybu nevystavené zvýšené teplotě	[27]
Graf č. 7.: Pevnost v tahu za ohybu po vystavení teplotě 100°C	[28]
Graf č. 8.: Pevnost v tahu za ohybu po vystavení teplotě 140°C	[28]
Graf č. 9.: Pevnost v tlaku nevystavené zvýšené teplotě	[29]
Graf č. 10.: Pevnost v tlaku po vystavení teplotě 100°C	[29]
Graf č. 11.: Pevnost v tlaku po vystavení teplotě 140°C	[29]
Graf č. 12.: Pevnost v tlaku	[30]
Graf č. 13.: IČ spektra vzorků po extrakci etanolem	[31]
Graf č. 14.: IČ spektra vzorků po extrakci etanolem	[32]
Graf č. 15.: IČ spektra vzorků po extrakci etanolem	[33]
Graf č. 16.: IČ spektra vzorků PVB měkčeného PVB	[33]
Graf č. 17.: IČ spektra vzorků vzorku s PVB) a uhličitanu vápenatého	[34]