

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

HYBRIDNÍ SMĚSI NA BÁZI RECYKLOVANÝCH PLASTŮ

HYBRID BLENDS OF RECYCLED PLASTICS

DIZERTAČNÍ PRÁCE
DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE — Ing. Miroslav Černý
AUTHOR

ŠKOLITEL — prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
SUPERVISOR

BRNO 2017

ABSTRAKT

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

KLÍČOVÁ SLOVA

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

ABSTRACT

Work describes the relationship between structure and mechanical properties in case of hybrid mixtures. They are composed from polyurethane matrices (eventually polyurethane-urea or polyurethane-inorganic filler mixtures), different rubber fractions as filler and eventually reinforcement made from PET monofilaments. Mechanical behaviour was studied by tensile testing. Studied mechanical properties include tensile modulus, ultimate strength and strain and also specific energy need neccessary for ultimate strength achievement. Prepared materials are naturally porous. Therefore their mechanical behaviour has to be described generally for porous composites. The porosity occurence means, that it is difficult to describe them by models valid for mechanical behaviour (mainly elastic modulus) of nonporous composites. Models are also based on idealized structures on microscopic level. In case of porous composites, it is very difficult to create any idealized structure. The structure is changed with modifications of composition (change of components or their rates). These conditions have lead to utilizing of different approach how to describe the relationship between structure and mentioned mechanical properties. The chosen approach comes from knewledge about structural parametres coming from porosity. Structural parameters describe the structure on macroscopic level. They include interspace volume (volume lying between filler particles), interspace filling (how the matrix fills the interspace volume) and matrix volume fraction. Proposed parameters are used in relations, where they are fitted by exponents to interlay values of chosen mechanical properties for composites containing discrete matrix and filler. Found exponents are then described by properties of matrices to obtain relations describing properties of filled porous materials. Very similar approach was chosen for description in the case of reinforced composites. Proposed relation are potentially valid for materials containing binding matrix, infinity count of fillers and one kind of reinforcement. (Reinforced materials are not included in the shortened version of doctoral thesis.)

KEYWORDS

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

CITACE

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

PROHLÁŠENÍ

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

PODĚKOVÁNÍ

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

OBSAH

1. ÚVOD 6
2 TEORETICKÁ ČÁST 7
2.1 POLYURETHANY 7
2.1.1 Vliv flexibility řetězců na vlastnosti PUR 7
2.2 POUŽITÁ PRYŽ 8
2.3 NEELASTICKÁ PLNIVA 8
2.3.1 Vybrané parametry 9
2.4 VLIV ELASTICKÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI PUR 10
2.4.1 Teplota skelného přechodu v kompozitech PUR/pryž 10
2.4.2 Mechanické a tribologické vlastnosti 10
2.4.3 Tepelná stabilita 10
2.5 VLIV NEELASTICKÝCH PLNIV NA VLASTNOSTI PUR 11
2.6 VLIV PLNIV NA PUR PĚNY 12
2.6.1 Vliv elastických plniv na útlumové vlastnosti a strukturu 12
2.6.2 Vliv neelastických plniv 12
2.7 VYUŽITÍ MATERIÁLŮ ZALOŽENÝCH NA PRYŽI POJENÉ POLYURETANY 13
2.8 VZTAH MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ A STRUKTURY PÓROVITÝCH MATERIÁLŮ 13
3 CÍL PRÁCE 15
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST 16
4.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE 16
4.2 POUŽITÉ MATERIÁLY 16
4.3 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES PRO TAHOVOU ZKOUŠKU 16
4.4 METODY 17
4.4.1 Tahová zkouška 17
4.4.2 Měření hustoty jednotlivých složek kompozitů 17
4.4.3 Měření skutečné hustoty a pórovitosti zkušebních těles 18
4.4.4 Výpočet hodnot odvozených strukturních parametrů zkušebních těles 18
4.4.5 Odvozené zpracování dat – hledání koeficientů mocninné funkce 19
4.5 SEZNAM PŘIPRAVENÝCH VZORKŮ 20
5 VÝSLEDKY A DISKUZE 21
5.1 POUŽITÉ MATRICE 21
5.2 ZÁVISLOST MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ PÓROVITÝCH KOMPOZITŮ NA STRUKTUŘE 22
5.2.1 Základ + Linearizace vztahů 22
5.2.2 7 požadavků na podobu a vlastnosti hledaného zobecněného vztahu 23
5.2.3 Úpravy vztahu vedoucí ke splnění požadavků na zobecněný vztah 23
5.2.4 Nalezené zobecněné vztahy a jejich značení v práci 24
5.2.5 Nalezené vztahy a základní požadavky (č. 1-4) 24
5.2.6 Nalezené vztahy a proložitelnost dat (požadavek č. 5) 25
5.2.7 Nalezené vztahy a interpretovatelnosti mocnin (požadavek č. 6) 26
5.2.8 Nalezené vztahy a platnost pro zjednodušené systémy (požadavek č. 7) 29
5.2.9 Pórovitá matrice jako součást kompozitu 31
5.2.10 Zobecnění vztahů pro všechna plniva 32
6 ZÁVĚR 38
7 SEZNAM LITERATURY 39
8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ 42
9 ŽIVOTOPIS 44

1. ÚVOD

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

K popisu vztahu struktury a modulu pužnosti kompozitních materiálů (avšak nepórovitých!) se obvykle používají modely (např. Kernerův). Tyto modely standardně pracují s idealizovanou strukturou (úroveň jedné částice plniva daného tvaru nebo jednoho vlákna v matrici) daného materiálu a pomocí dané struktury a chování jednotlivých složek popisují chování plněného (či vyztuženého) systému. Uvedený systém (PUR + recyklovaná pryž coby drť) je totiž vším, jen ne systémem se snadno utvořitelnou idealizovanou strukturou. Dalo by se i říci, že co složení, to jiná struktura (složením se myslí poměry i chemická podstata složek). Vše v materiálu je nepravidelné – částice plniva i jejich pojení nebo obklopení matricí. Při tvorbě práce nebyly dostupné ani připravené složky bez pórovitosti, a tedy nebylo známo jejich přesné mechanické chování, jež by bylo k použití modelů třeba.

Dostupná literatura týkající se popisu chování pórovitých materiálů zahrnuje většinou jen jednosložkové materiály a většinou se jedná jen o fitování dat. Výjimečné byly pokusy upravit nějaký model (Griffithův model šíření trhliny, Halpin-Tsai) k popisu pórovitého materiálu s více složkami. V této práci se tak navrhují zcela nové vztahy popisující modul pružnosti, napětí a prodloužení na mezi pevnosti a měrnou energii potřebnou k dosažení meze pevnosti (vše v tahu). Mez kluzu se vynechává, v případě studovaných materiálů nebývá obvykle zřetelná. Popis vlastností závisí na strukturních parametrech vycházejících z pórovitosti materiálu. Vztahy jsou tvořeny fitováním dat a následným popisem získaných koeficientů.

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

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polyurethany

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

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

2.1.1 Vliv flexibility řetězců na vlastnosti PUR

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

Rigidní části řetězce mají tendence se vázat s dalšími rigidními částmi přes vodíkové můstky a vznikají tak tvrdé domény. Měkké segmenty mají tendenci se separovat do domén tím více, čím větší je jejich délka a čím méně jsou polární. Výsledný PUR tak mívá mikroheterogenní strukturu [1]. Ve struktuře PUR dochází k různému chování tvrdých a měkkých domén při zatížení. Ve tvrdých doménách dochází k přerušení stávajících vodíkových můstků a vzniku nových, energeticky méně výhodných, vodíkových můstků. Tj. dojde k plastické deformaci. Měkké segmenty řetězců budou při zatížení měnit polohu a mohou se přemístit přes tvrdé domény. Měkké domény jako takové se chovají elasticky a mohou dosahovat značné tažnosti. Podmínkami jsou nízká hodnota T_g a amorfnost. Elasticita výsledného materiálu je potlačena při podílu tvrdých domén větším než 50 % kvůli potlačení mobility měkkých segmentů [1] [2].

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

2.2 Použitá pryž

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

V případě osobní pneumatiky je hmotnost 7-9 kg, u nákladní 50-80 kg a liší se i jejich složení. Složení pneumatik je následující (vždy os./nákl. v %): pryž 48/43, saze 22/21, kovy 15/27, textil 5/0, ZnO 1/2, síra 1/1 a aditiva 8/6. Chemické složení samotné pryže (mimo aditiva) se liší výrobek od výrobku. Jako jisté vodítko se uvádí, že pryž z pneumatik je tvořena z NR (30 %), SBR (40 %), BR (20 %) a butylkaučuku (zbytek, může být halogenovaný). V 1 kg pneumatiky se nachází 128 MJ energie, v případě energetického zpracování se však získá jen 30 MJ. Naopak jen 6,8 MJ je zapotřebí k zisku 1-1,5 kg pryžové drti, což vede ke snaze takovou drť co nejvíce využít. V současné EU to s využitím pneumatik vypadá následovně – 34 % skončí na skládce, 11 % tvoří vývoz (a znovupoužití), 12 % získá novou šanci protektorováním, 22 % je využito coby zdroj energie a 21 % podléhá materiálové recyklaci [3]. V případě materiálové recyklace se jedná o využití pryžové drti coby plniva do asfaltových směsí nebo je možno drť pojit polyuretany. Pojení polyuretanem se používá pro materiály sloužící k tlumení hluku a vibrací – zejména v dopravě, a dále pro materiály na povrchy hřišť, stájí, sportovních ploch, chodníků, na obrubníky aj..

2.3 Neelastická plniva

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

Možností, jak může plnivo upravit chování materiálu, je mnoho. Hustota plniv se pohybuje v rozmezí 0,03-19 $g \cdot cm^{-3}$ (nejčastěji 2-3 $g \cdot cm^{-3}$, nízké hodnoty vykazují porézní plniva). Je tak možno výrazně upravit hustotu materiálu. Absorpcí různých vlnových délek může plnivo chránit matrici před degradací. Nejvýrazněji se obvykle přidání plniva projeví

na mechanických vlastnostech. Plniva mívají na materiály vyztužující efekt a zvyšují odolnost proti otěru. Důležité jsou i změny chování materiálu při zpracování, neboť plniva ovlivňují viskozitu směsi – obvykle se materiál stává více viskózním. Ke změnám dochází i v morfologii, kde dochází přítomností plniva ke změně v krystalinitě matrice – podíl, rozložení a typ krystalické fáze(í). Přítomnost plniva může ovlivnit chování materiálu i na mnoho dalších způsobů.

2.3.1 Vybrané parametry

Jak přítomnost plniva ovlivní chování nějaké konkrétní matrice, závisí na vlastnostech (a objemovém zlomku) daného plniva [4]. Důležitým parametrem je velikost primárních částic. Minerální plniva mají vždy velikost nad 100 nm. Výjimkami jsou TiO_2, silika a plniva připravovaná syntetickými metodami. Určení velikosti částic je komplikováno distribucí velikostí, tvarem a přítomností agregátů částic.

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

Pro výpočet hustoty kompozitu je nezbytná znalost hustoty plniva [4]. Při výpočtu je možno postupovat aditivně (při znalosti hustot matrice a plniva a objemového zlomku plniva). Při dosažení kritické objemové koncentrace (pozná se podle vzrůstu vodivosti) však hustota poklesne. Pokles může nastat i před, po nebo před i po dosažení kritické objemové koncentrace plniva. Důvodem jsou interakce plniva a matrice.

Je vhodné znát podíl vlhkosti v použitém materiálu a vědět jak je dané plnivo hygroskopické [4]. Přítomnost vlhkosti je většinou nežádoucí a může vyústit ke snížení teploty skelného přechodu matrice a v pokles mechanických vlastností vznikajícího kompozitu.

U vodou tvrditelných systémů může voda snížit skladovatelnost ještě nevytvrzené matrice [4]. Obsah vody v plnivu souvisí i s tím, jak moc je plnivo hydrofilní nebo hydrofobní. Hydrofilnost/hydrofobnost je dána chemickým složením povrchu plniva.

Absorpce oleje [4] je vhodným vodítkem k tomu, jak se změní viskozita systému po přidání plniva. Je-li absorpce oleje plnivem malá, viskozita systému se přídavkem plniva změní jen málo. S rostoucí absorpcí však roste vzrůst viskozity plněných systémů. Plniva s velmi vysokou absorpcí oleje se používají coby zahušťovadla nebo absorbenty. Tvrdost výsledného kompozitu je závislá na tvrdosti použitého plniva a roste s rostoucí koncentrací plniva.

2.4 Vliv elastických plniv na vlastnosti PUR

2.4.1 Teplota skelného přechodu v kompozitech PUR/pryž

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

Strukturní relaxací kompozitů PUR/pryž, a tedy i měřením T_g se zabývali Adam Danch a kol. [5] a [6]. Pryžovou složku představoval granulát z pneumatik. Druhou složkou byl PUR tvořící do 30 hm. % kompozitu. Základem PUR byly předpolymery obsahující 5,6-10 % volných NCO skupin založené na MDI, TDI nebo kombinaci obou izokyanátů a polyoxypropylen. Bylo provedeno DSC měření v inertní atmosféře (ohřev 20 °C/min). Hodnoty T_g byly cca –57 °C pro přírodní pryž, cca –49 °C pro SBR pryž a –43 až –39 °C pro PUR složku. Hodnoty T_g naměřené DMA analýzou odpovídaly výsledkům z DSC [5]. T_g pryže i PUR v kompozitech bylo ovlivněno přítomností či nepřítomností druhé složky v řádu jednotek °C [6].

2.4.2 Mechanické a tribologické vlastnosti

Mechanické a tribologické vlastnosti lze měřit různými způsoby, jimž potom samozřejmě odpovídají i výsledky. Kompozity PUR/pryž byly ve zdrojových pracích testovány v tahu, pomocí DMA analýzy, byl testován otěr povrchu i tvrdost. Většinou platí, že hodnoty mechanických vlastností s rostoucím obsahem pryže klesají (modul pružnosti, pevnost, tažnost, tvrdost…). Příkladem daného tvrzení může být kombinace z peroxidicky tvrzeného HNBR (hydrogenovaný nitrilový kaučuk) a PUR (prekurzor měl Tg –50 °C, krystalizoval při 10 °C a tál při 50 °C). Tání PUR i krystalizace polyolové složky byly ve směsi s HNBR potlačeny kvůli interakci OH a CN skupin [7].

V jiných pracech byla zjišťována tvrdost kompozitu [6] [8]. Rostla s rostoucím obsahem PUR, s množstvím izokyanátu v PUR a s volbou izokyanátu použitého při přípravě PUR v pořadí MDI>MDI+TDI>TDI.

Bylo zjišťováno i kluzné a valivé tření a opotřebení [7]. Tato měření patří mezi měření tzv. tribologických (otěrových) vlastností. Autoři článku použili celkem 4 metody měření [7] (zjednodušeně):tlačení ocelového kolíku (POP) nebo válení ocelového válečku (ROP) po povrchu, třecí test (Fretting), kdy se ocelový válec sunul po povrchu pryže a válení ocelové kuličky po povrchu pryže (RBOP). Opotřebení povrchu pryže bylo dáno rovnicí [7]:

$$W = \frac{\Delta V}{F \cdot L}, \tag{1}$$

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

2.4.3 Tepelná stabilita

Termogravimetrická měření (TGA) kompozitů složených z PUR a recyklované pryže (zde oboje 0-100 % v materiálu) byla provedeno na vzorcích z již zmíněného článku [6]. Pod 250 °C docházelo pouze k rozpadu olejových frakcí pryže. Křivky hmotnostního

úbytku pryže vykazovaly po derivaci 2 maxima (T_{max1} a T_{max2}). Rozlišována byla i teplota počátku (T_1) a konce (T_3) rozkladu a teplota co nejpomalejšího rozkladu mezi maximy (T_2). Rozklad PUR nastával přibližně při první vlně (maximu) rozkladu pryže (rozklad NR) a čistý PUR tak nemá hodnoty T_{max2} a T_3. Platí, že pryž je stálá do cca 300 °C, polyuretany a kompozity do cca 310-325 °C. Zbytková hmotnost po TGA měření [6] klesala s vyšším obsahem PUR. Obdobné studie [8] [9] se zabývaly obdobnými kompozity s mírně odlišným složením. I tady měl rozklad kompozitu 2 vrcholy, podle složení.

2.5 Vliv neelastických plniv na vlastnosti PUR

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

V polyuretanech se používají různá plniva [2] [10]. Účelem může být zvýšení modulu pružnosti a tepelné odolnosti či snížení tepelné roztažnosti. Používají se anorganická i organická plniva. Z anorganických se používá síran barnatý, uhličitan vápenatý nebo písek. Z organických to mohou být syntetické polymery nebo přírodní látky jako dřevo nebo sláma. V nalezených zdrojích převažují plněné PUR elastomery. Ze zdrojů byly rovněž vybírány jen ty, jež se zabývají přidáváním mikroplniv.

V dostupných zdrojích jsou studovány převážně změny mechanických vlastností polyuretanů při přídavku různých mikroplniv. Měření hodnot teploty skelného přechodu nebo tepelné stability je pouze okrajové. Plněny byly převážně PUR elastomery, jejichž plnění dosahovalo jednotek až desítek %. V jednom případě se jedná i o zalévací pryskyřice [11]. Obsahy plniva jsou uváděny v hm.% [12] [13] [11]., phr.(díly na 100 dílů PUR) [14] [15] i obj. % [16]. PUR elastomery byly (zjednodušeně řečeno) založeny na poly- či oligo(glykoladipátu) a TDI [14] [12] [13], na předpolymeru se základem v MDI a 3-funkčním polyesteru nebo ricinovém oleji [16] nebo na MDI a polyolu na bázi kyseliny adipové a butan-1,4-diolu [15]. Studovanými plnivy byly vápenec, křemen a kaolin [14], Al_2O_3 [12], silika [15] [13] a Fe_2O_3 [16]. Všude, kde byl měřen modul pružnosti nebo pevnost, došlo přidáním plniva ke zvýšení hodnot těchto vlastností. Při příliš velkém plnění mohlo dojít i k poklesu pevnosti [15]. V případě tažnosti mohlo dojít k poklesu [15] i růstu [13] nebo se přídavek plniv obešel bez výrazných změn [14]. Měřena byla i změna tvrdosti [15] [13], kde došlo s přídavkem siliky k růstu tvrdosti. Klesal i otěr na povrchu materiálu – konkrétně bylo měřeno na kompozitech s obsahem Fe_2O_3 [16].

Důležité je i to, jaké vlastnosti má povrch plniva. Příkladem může být plnění silikou [15] jež prošla tepelnou úpravou. Ohřátí na 105 °C a 1000 °C způsobilo ztrátu vlhkosti, při vyšší teplotě došlo i k odstranění OH skupin z povrchu plniva. Silika upravená zahřátím na nižší teplotu zajistila vyšší nárůst modulu pružnosti, pevnosti, tvrdosti a vyšší pokles tažnosti oproti silice, jež podstoupila zahřátí 1000 °C.

Kromě elastomerů je možno plnit i PUR pryskyřice [11]. Příkladem může být pryskyřice na bázi ricinového oleje a PUR předpolymeru plněná slídou v hmotnostních poměrech 10:1-4. S plněním rostla pevnost v tlaku, v tahu se neměnila. Plněním nebyla ovlivněna ani tvrdost materiálu. Při DMA měření však byl zaznamenán růst elastické i ztrátové složky modulu pružnosti.

2.6 Vliv plniv na PUR pěny

Vzhledem k pórovitosti PUR pěn nemusí být trendy ve změnách vlastností materiálu spolu s rostoucím obsahem plniva tak jasné jako v případě nepórovitých PUR matric. Vliv plniv může být překrýván vlivem prázdných prostor (pórů) v materiálu. Přesto je vhodné alespoň na příkladech ukázat, co mohou s vlastnostmi PUR pěn udělat přídavky různých plniv.

2.6.1 Vliv elastických plniv na útlumové vlastnosti a strukturu

V předchozích případech [5] až [9] se jednalo o studium materiálů, kde většinu materiálu tvořila pryž. Ta byla zpravidla pojená menším množstvím PUR, takže se nemohla projevit schopnost PUR tvořit pěnu (pokud měl schopnost se napěnit). V případě plnění PUR pěn pryží se předpokládá, že většinu materiálu tvoří PUR projevující se jako pěna. V literatuře bylo nalezeno např. studium útlumových schopností a struktury takového materiálu pomocí DMA [17]. Velikost částic pryže v kompozitu byla okolo 250 nebo 60 μm. Bylo měřeno tlumení zvuku v rozmezí 500 – 2500 Hz) pomocí impedanční trubice a mikrofonů. Kompozity tlumily lépe než PUR a pryž samostatně (záleželo však na frekvenci) a to zvláště s vyšší koncentrací pryže (30 %) [17]. Výsledky byly podpořeny i měřením pomocí DMA.

Pomocí mikroskopie byla sledována struktura pěny, kdy nejmenší a nejvíce rovnoměrné buňky tvořil samotný PUR (cca 200-600 μm). Přidání pryže obvykle rozšířilo distribuci a zhoršilo rovnoměrnost buněk (rozměry až 1400 μm). Menší změny byly zjištěny při použití menších částic pryže [17].

Podobné spektrum autorů [18] tvořilo kompozity obsahující regenerovanou PUR pěnu a drcené a částečně devulkanizované fluoroelastomery (20 %). Fluoroelastomery byly částečně devulkanizovány kolovým mlýnem (viz. [17] a [19]). Pomocí metod DMA a DSC bylo měřeno T_g polyuretanu samostatně i v kompozitu, přičemž hodnoty T_g změřené v kompozitu byly vyšší.

2.6.2 Vliv neelastických plniv

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

Thirumal a kol. [21] použili jiná plniva. Plnili rigidní PUR pěny amorfní silikou, sráženým vápencem a skelným prachem. Byly sledovány hodnoty hustoty pěny, modulu pružnosti v tlaku, napětí v tlaku při 10% deformaci, tvrdosti Shore A, T_g, nasákavosti i jiných veličin. Sledovaný pokles mechanických vlastností a vzrůst absorpce vody souvisel podle autorů s poškozením buněčné struktury pěny. V článku jsou uvedeny i snímky z elektronového mikroskopu (SEM), které toto dokladují [21].

Czupryński a kol. [20] používali obecně nižší plnění než Thirumal a kol. [21], kde je možno vysledovat změny chování pěny při různém plnění (byť hmotnostním). Obecně je asi možné říci, že určitý podíl plniva pěnu ztuží, avšak příliš vysoké množství plniva bude

pěnou špatně pojeno a dojde např. k poklesu mechanických vlastností. K poklesu však docházelo i při nižším plnění u některých druhů plniv [20], což naznačuje, že vhodná míra plnění leží pro každé plnivo v jiném rozmezí koncentrací (pochopitelné bude ovlivněno i užitou pěnovou matricí).

2.7 Využití materiálů založených na pryži pojené polyuretany

Jako pojiva pro pryž mohou být užity 1- či 2- složkové polyuretany, přičemž na aplikace týkající se povrchů se užívají 1-složkové směsi. Jsou to předpolymery obsahující zbytkové NCO skupiny. Vytvrzení je zajištěno přítomností vlhkosti. Z izokyanátů je při tvorbě předpolymeru preferován MDI, užívá se však i TDI či alifatické izokyanáty. Spolu s izokyanáty se užívají polyétherové i polyesterové polyoly. Jednosložková PUR pojiva se užívají (nejen) k pojení drcené pryže. Rozemletá pryž pojená PUR pojivy se užívá např. na běžecké dráhy, hřiště, vrstvy absorbující zvuk či sloužící jako tepelná izolace. Tyto kompozity vznikají pokrytím pryžových granulí předpolymerem a umístěním směsi do lisu či formy, kde dojde ke stlačení a vytvrzení. Při užití např. na hřištích jsou tyto kompozity kladeny na povrch a zpracovávány podobně jako asfaltová směs. Výsledné vlastnosti kompozitu závisí na velikosti částic pryže, dále na množství a složení jednosložkového pojiva a nakonec i na stlačení (v případě vytvrzení ve formě). Pojiva používaná na sportovní plochy mají navíc asi 10 % izokyanátu [22].

2.8 Vztah mechanických vlastností a struktury pórovitých materiálů

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

Zdrojové práce se věnují jak jednosložkovým materiálům, tak i kompozitům, z vlastností modulu pružnosti a pevnosti. Jednodušší je pochopitelně popsat jednosložkový materiál, a tak se jen minimum vztahů věnuje materiálům kompozitním. Nalezených rovnic je více v případě modulu pružnosti v tahu či ohybu a je tedy vhodné je roztřídit podle studovaných materiálů. Patřily sem kovy [23] [24], keramika [23] [25] [26] [27] [28] [29] [30] [31] [32] [33] [34] a polymerní materiály [23] a [35]. Kompozitním materiálům se věnovali autoři článku [36]. Existují i teoretické vztahy či vztahy bez uvedení studovaného materiálu [23]. Téměř všechny nalezené rovnice v sobě obsahují člen vyjadřující hodnotu modulu pružnosti pro nepórovitý materiál, i když ten v mnoha případech (dle složení materiálu) může být obtížné či nemožné připravit. Rovnice pro 1-složkové materiály se dají rozlišit i podle své matematické povahy na lineární [23], [27] [31] [33], mocninné [23] [26] [27] [28] [29] [24] [37] [38] [39], logaritmické [35] či exponenciální [23] [25] [34]. Ve vztazích pro kompozitní materiály [36] je rozvinut model Halpin-Tsai, neboť se jedná o materiály s obsahem krátkých vláken.

Pevnost v tahu či ohybu byla studována na 1-složkových materiálech [23] [25] [34] [40] [41] i na kompozitech [41] [42]. V případě kompozitů se jednalo o vztahy založené na Griffitově modelu šíření trhliny. Vztahy pro 1-složkové materiály je možno opět rozdělit dle jejich matematické povahy na lineární [41], logaritmické [41] a mocninné [23] [25] [34] [40].

Určitě má smysl některé vztahy přímo uvést a sice ty, na něž navazuje tato práce. Jedná se o vztah od Smolina a kol. [26]. Ti využili k modelování vztah (2). Výsledky byly porovnávány s experimenty založenými na zirkoničité keramice. Uvažovány byly materiály tvořené překrývajícími se kulovitými zrny nebo póry. Konkrétní podoba rovnice byla:

$$E = E_0 \cdot (1-n)^b , \tag{2}$$

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

Podobné vztahy využil ve svých pracích Kováčik pro závislost Youngova modulu pružnosti [28] [29] a modulu pružnosti v ohybu [29]. Vztah pro Youngův modul pružnosti:

$$E = E_0 \cdot \left(1 - \frac{n}{n_c}\right)^f , \tag{3}$$

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

$$G = G_0 \cdot \left(1 - \frac{n}{n_c}\right)^f \tag{4}$$

Studované materiály zahrnovaly pórovitý Al_2O_3 [28] a dále pórovitý Th_2O [29] a slinuté železo [29] a slinutý ZnO [29].

Choren a kol. [23] se zabývali modulem pružnosti i pevností pórovitých materiálů. Rovnice pro pevnost jsou podobné některým rovnicím věnujícím se modulu pružnosti. Konkrétně je třeba zmínit vztah pro mez pevnosti v tahu:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot (1-n)^b , \tag{5}$$

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

3 CÍL PRÁCE

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

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

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité chemikálie

Použitými chemikáliemi jsou: destilovaná voda, dibutylcín dilaurát (dodán jako vzorek, čistota není přesně známa), aceton (p.a.), glycerol (p.a., min.99,5%), rafinovaný ricinový olej, rafinovaný lněný olej, kyselina chlorovodíková (0,5 mol·dm^{-3}), dibutylamin (≥99,5%) a bromfenolová modř (0,1% v 20% ethanolu).

4.2 Použité materiály

Unixin PU 4223CS: 1-složkový PUR předpolymer s viskozitou 2-6 Pa·s. Hustota nevytvrzeného předpolymeru je 1,06 g·cm^{-3} (podíl známé hmotnosti a objemu pojiva ve stříkačce, průměrná hodnota). Obsah MDI (methylendifenyldiisokyanát) 10-30% [43] Obsah izokyanátových skupin byl stanoven titračně a je 6,9 hm. % předpolymeru. Molekulové hmotnosti molekul předpolymeru byly stanoveny gelovou permeační chromatografií na přístroji Agilent 1260 (v roztoku tetrahydrofuranu). Hodnota M_n byla cca 700 g·mol^{-1} a hodnota M_w asi 2400 g·mol^{-1}.

Drť z použitých pneumatik: výrobce RPG Recycling, s.r.o., Uherský Brod [44], hustota 1,18 g·cm^{-3} (získána pyknometricky). Rozměry použitých frakcí pryže byly 1-4 mm (S_3, pomocí sítové analýzy) a S_1 a G_0 (velikosti částic do 800 resp. 600 μm, pomocí laserového analyzátoru HELOS (H2568) & RODOS, měřeno ve vznosu) Částice byly nepravidelného tvaru.

Křemenná moučka MILLISIL W12: hustota 2,65 g·cm^{-3} (pyknometricky), částice byly nepravidelné s velikostí do 25 μm.

Mikromletý vápenec: dodavatel Lenka Vrbová, Třebíč (www.kovyachemie.cz), hustota 2,68 g·cm^{-3} (pyknometricky), částice byly nepravidelné s velikostí převážně do 50 μm, menší podíl až do 250 μm.

Práškové železo: dodavatel Lenka Vrbová, Třebíč (www.kovyachemie.cz), hustota 7,03 g·cm^{-3} (pyknometricky), částice byly nepravidelné s velikostí převážně do 50 μm, menší podíl až do 250 μm. Plnivo obsahovalo dle dodavatele 14-16 % křemíku a max. 6 % chromu.

4.3 Příprava zkušebních těles pro tahovou zkoušku

Nejprve byly dány dohromady složky tvořící PUR (včetně roztoku akcelerátoru a případného změkčovadla) a smíchány dohromady. Následně byla přisypána pryž a vše bylo manuálně umícháno za vzniku finální směsi. Pokud bylo do materiálu přidáváno navíc anorganické plnivo, bylo počítáno jako součást efektivní (kompozitní) matrice. Do takové efektivní matrice by však bylo těžké zamíchat pryž, a tak bylo napřed plnivo smícháno s pryží a až tato směs smíchána se směsí složek tvořících vlastní polyuretan.

Do připravené formy byla vložena polyethylenová potravinářská fólie kvůli separaci. Forma byla následně vyplněna a materiál v ní uhutněn a zarovnán dle okrajů formy. Přibližné rozměry zkušebních těles byly 120×40×12 mm. Tloušťky se pohybovaly v rozmezí asi 10-15 mm, šířky 38,5-40,5 mm (resp. 22-25 mm) a délky 117-123 mm. Zkušební těleso bylo po svém vytvrzení vyformováno, byly očištěny přetoky, došlo ke zvážení a změření rozměru posuvným měřítkem.

Doba od smíchání jednotlivých složek vzorku po vlastní tahovou zkoušku se pohybovala v rozmezí 4-7 dní. Doba 4 dní byla odzkoušena jako doba, po které již dochází jen k zanedbatelným změnám vlastností vzorků.

4.4 Metody

4.4.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla prováděna na zkušebním zařízení ZWICK Z010 od firmy Zwick Roell. Délka tažené části tělesa (tj. mezi uchycením čelistmi) byla před tahovou zkouškou různá (cca 52-70 mm). Důvodem bylo vysunování čelistí dle tloušťky vzorku, jejíž rozmezí bylo cca 10-15 mm. Rychlost pohybu čelistí byla 30 mm/min. Ze získaných hodnot síly a prodložení v mm byly přepočtem získány hodnoty napětí a prodloužení v bezrozměrné podobě. Ze získaných dat v rozmezí prodloužení 0,05-0,25 % byly získány hodnoty modulu pružnosti (E).

Jelikož se z tahových křivek zpravidla obtížně zjišťovaly body patřící napětí a prodloužení odpovídající mezi úměrnosti a mezi kluzu (resp. mez kluzu většinou vůbec nešla zaznamenat), byly sledovány hodnoty napětí na mezi pevnosti a příslušného prodloužení (deformace) vzorku značené dále $\sigma_{,Fmax}$, resp. $\varepsilon_{,Fmax}$.

Dále byla sledována měrná energie potřebná na protažení vzorku o jednotkovém objemu do meze pevnosti, jejíž velikost odpovídá ploše pod příslušnou částí tahové křivky. Zavedena byla značka A_{Fmax}. Výpočet vypadá takto:

$$A_{F\max} = \sum \left(\varepsilon_n - \varepsilon_{n-1}\right) \cdot \frac{\sigma_n + \sigma_{n-1}}{2};\ n \in \left\langle 1; n_{F\max} \right\rangle, \tag{6}$$

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

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

$$\sigma = \left[\frac{N}{m^2}\right];\ N = \frac{J}{m} \ \rightarrow\ A_{F\max} = \left[\frac{J}{m^3}\right], \tag{7}$$

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

4.4.2 Měření hustoty jednotlivých složek kompozitů

Hustota plniv matrice vzniklé tvrzením předpolymeru PU4223CS vodou byly získány pyknometricky. Důvodem pyknometrického stanovení hustoty matrice vzniklé tvrzením vodou bylo rozložení pórovitosti, která netvořila bubliny, ale nerovnoměrně rozložené defekty. Daly se tak připravit malé průhledné vzorky (průhledné, tedy bez defektů jako je pórovitost)..

Teoretická hustota pro hypotetické nepórovité matrice, které ve skutečnosti obsahovaly uzavřenou pórovitost, byla počítána z hodnot skutečné hustoty a uzavřené pórovitosti n'. Pórovitost tvořená uzavřenými bublinami byla stanovena na konfokálním laserovém

mikroskopu LEXT OLS 3000 v optickém módu. Sledování pórovitosti probíhalo na řezu vzorku. Vždy bylo uděláno 10 snímků na řezu matrice a z hodnot pórovitosti získaných pomocí softwaru z nich byla spočtena průměrná hodnota určená k dalším výpočtům.

Skutečná hustota matrice byla získána z hodnot hmotnosti vzorku a jeho objemu. Hmotnost vzorků se pohybovala v rozmezí 8-18 g a byla vždy zjištěna pomocí analytických vah.

Objem vzorku byl získán umístěním zváženého vzorku do skleněné baňky následně doplněné nástavcem s přidanou ryskou na nejužším místě. Baňka a nástavec byly po přidání vzorku naplněny ethanolem pomocí pipety a následně byrety tak, že spodní meniskus zmizel za spodním okrajem rysky. Objem přidaného rozpouštědla byl porovnán s objemem, který byl přidán v nepřítomnosti vzorku. Rozdíl udával objem vzorku. Měření bylo provedeno 3×, přičemž žádný vzorek nebyl smočen opakovaně. Teoretická hustota matrice byla počítána dle vzorce:

$$\rho_t = \frac{\rho'_{sk}}{1 - n'}, \tag{8}$$

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

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

$$\rho_t = \rho_{PUR} \cdot v_{PUR(nep)} + \rho_f \cdot v_{f\,(nep)}, \tag{9}$$

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

4.4.3 Měření skutečné hustoty a pórovitosti zkušebních těles

Skutečná hustota zkušebního tělesa (včetně povrchových defektů) byla počítána dle vzorce:

$$\rho_{sk} = \frac{m}{a \cdot b \cdot c}, \tag{10}$$

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

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

$$n = 1 - \frac{\rho_{sk}}{\rho_t} = 1 - \frac{\rho_{sk}}{\sum \rho_i \cdot v_i}, \tag{11}$$

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

4.4.4 Výpočet hodnot odvozených strukturních parametrů zkušebních těles

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

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

$$v_m = v_{m(nep.)} \cdot (1 - n), \tag{12}$$

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

$$n_p = 1 - \frac{n}{n + v_m} = 1 - \frac{n}{n + \dfrac{v_{m(nep.)}}{1 + \dfrac{n}{1-n}}}, \tag{13}$$

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

Pokud by zkušební těleso nemělo kompozitní charakter a bylo složeno jen z matrice a pórovitosti, bylo by možné vztah (13) zjednodušit:

$$n + v_m = 1 \rightarrow n_p = 1 - n \tag{14}$$

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

$$1 - v_f = n + v_m = n + n \cdot \frac{n_p}{1 - n_p} = n \cdot \left(1 + \frac{n_p}{1 - n_p}\right), \tag{15}$$

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

4.4.5 Odvozené zpracování dat – hledání koeficientů mocninné funkce

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

$$z = a \cdot x^b \cdot y^c, \tag{16}$$

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

$$z = a \cdot x', \text{ kde } \quad x' = x^b \cdot y^c \tag{17}$$

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

$$\left[\sum x_i'^2\right] \cdot [a] = \left[\sum (z_i \cdot x_i')\right], \tag{18}$$

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

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (z - z')^2}{\sum (z - \bar{z})^2}, \tag{19}$$

kde z je naměřená hodnota, z´ je hodnota *z* získaná výpočtem z rovnice (17) obsahující koeficient *a* získaný metodou nejmenších čtverců a $\bar{z}$ je střední hodnota naměřených hodnot *z*.

Cílem bylo najít takové koeficienty *b* a *c*, aby rovnici tvaru $z = a \cdot x^b \cdot y^c$ náležela co nejvyšší hodnota koeficientu determinace R^2. Koeficient *a* byl vždy přiřazen automaticky podle výpočtu přes metodu nejmenších čtverců – viz (18).

4.5 Seznam připravených vzorků

Na základě 10 různých matric se složením uvedeným v ***Tab. 1*** a vlastnostech uvedených v ***Tab. 3*** až ***Tab. 5*** byly připraveny kompozitní materiály obsahující pryžovou drť 3 různých frakcí.. V případě 2 matric byly připraveny i kompozitní materiály obsahující anorganická plniva. Soubor všech připravených vzorků je uveden v ***Tab. 2***.

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

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

Tab. 2: *Rozmezí plnění v obj. % pro všechny použité kombinace matrice / plnivo. Rozdíl mezi jednotlivými koncentracemi plniva je vždy 10 obj.% vyjma vzorků obsahujících matrici č.1. Obj. % jsou platná jen při zanedbání pórovitosti. Číslování matric odpovídá* ***Tab. 1****.*

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

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Použité matrice

Všechny použité matrice jsou založeny na předpolymeru PU4223 CS s obsahem 6,9 hm. % NCO skupin. Výhodou tohoto předpolymeru je schopnost být přiměřeně rychle tvrzen za laboratorní teploty různými chemickými látkami s OH skupinami při použití dibutylcín dilaurátu (DBTDL) coby akcelerátoru. Jako tvrdidla byly zvoleny voda, ricinový olej a glycerol kvůli dostupnosti a netoxičností (toxicita ricinového oleje se ztrácí tepelným zpracováním). Tato tvrdidla umožnila vytvořit s předpolymerem množství různých matric. Některé polyuretany byly dále adovány anorganickými plnivy za vzniku tzv. kompozitních matric. Z připravených materiálů byly vybrány matrice k použití do kompozitních materiálů tak, aby vždy daly dohromady rozumnou škálu hodnot u všech sledovaných vlastností. Seznam a chemické složení matric použitých pro tvorbu kompozitních materiálů je možno najít v ***Tab. 1***. Strukturní parametry (teoretická hustota, pórovitost) jsou ukázány v ***Tab. 3*** a hodnoty T_g v ***Tab. 4***, byly-li zjištěny.

V ***Tab. 5*** jsou ukázány hodnoty sledovaných vlastností pro jednotlivé matrice – modul pružnosti v tahu, napětí na mezi pevnosti v tahu s příslušným prodloužením a měrná energie spotřebovaná na protažení do meze pevnosti v tahu Číslování matric je tu převzato z ***Tab. 1***. Některé použité matrice mohou být zajímavými materiály samy o sobě a možná by si zasloužily hlubší studium (hlavně matrice s nadbytkem glycerolu s vysokým nepoměrem funkčních skupin). Mohla by se stanovovat např. hustota sítě apod. Toto však nebylo děláno, neboť studium polyuretanů není hlavní náplní této práce. Vzhledem k uvedení co největšího množství údajů o základních složkách (matricích) připravených kompozitů jsou zde alespoň uvedeny informace (příp. odhady), jež jde dovodit ze znalosti chemického složení a z provedených měření mechanických vlastností a nízkomolekulárního podílu.

Tab. 3: *Teoretická hustota použitých matric, uzavřená pórovitost matric n´ (byla-li měřena) a celková pórovitost n. * varianty s rozdílnou pórovitostí) a nízkomolekulární podíl získaný extrakcí v acetonu. Číslování matric odpovídá* ***Tab. 1*** *ukazující jejich chemické složení.*

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

Tab. 4: *T_g použitých polyuretanů (druhý ohřev, 40°C/min) a nízkomolekulární podíl získaný extrakcí v acetonu. Hodnoty uvedeny pro obě provedená měření v různých řádcích. Pro kompozitní matrice nebylo měření provedeno. Číslování matric odpovídá* ***Tab. 1*** *ukazující jejich chemické složení. * T_g nenalezena*

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

Tab. 5: *Mechanické vlastnosti matric použitých v kompozitech podrobených tahovým zkouškám (* hodnoty pro více a méně pórovitou variantu). Číslování matric odpovídá* ***Tab. 1*** *ukazující jejich chemické složení.*

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

5.2 Závislost mechanických vlastností pórovitých kompozitů na struktuře

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

5.2.1 Základ + Linearizace vztahů

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

Do základních závislostí sledovaných vlastnosti na zaplnění meziprostoru byla doplněna mocnina, aby se všechny závislosti linearizovaly a tím sjednotily ve svém grafickém i číselném (při obecném zápisu) tvaru. Jednalo se vlastně o fitování dat. Vztahy byly různě upravovány, a tak vzniklo mnoho různých variant pro popis vztahu mechanických

vlastností a struktury pórovitých kompozitních materiálů obsahujících pryžovou drť coby plnivo. Uvedené vztahy vykazovaly různě velké shody mezi skutečností a proložením. Všechny ale měly stejný obecný tvar:

$$y = a \cdot x^b, \tag{20}$$

kde na osu x byly vynášeny hodnoty x^b. Potom ale byly připraveny pro kontrolu i kompozitní materiály, které byly plněny anorganickými plnivy a tam už navržený tvar rovnic nebyl schopen zajistit fitování (proložení) dat. Cílem práce sice bylo primárně najít vztahy struktury a vlastností kompozitů tvořených polyuretanovou matricí a pryžovou drtí. Pokud by se však podařilo najít i vztah prokládající tyto závislosti u kompozitů obsahujících jiná plniva a mající tak více univerzální platnost, nemohlo by to být na škodu. Bylo tak třeba fitovací vztahy upravit, aby prokládaly data i při plnění jinými plnivy než pryží. A následně se pokusit interpretovat získané hodnoty fitovacích parametrů.

5.2.2 7 požadavků na podobu a vlastnosti hledaného zobecněného vztahu

Dále tedy byly vymýšleny a zkoušeny nové varianty vztahů vycházející ze vztahů z literatury (2) [26] a (5) [23] i z vlastních vztahů odpovídajích tvarem (20). Postupně byla stanovena jasná kritéria, co by měl daný vztah ideálně splňovat a jak by měl vypadat. Šlo o to udržet výhody výchozích vztahů (jednoduchost, alespoň částečná interpretace parametrů) a odstranit jejich nevýhody (omezené použití).

Požadavky na zobecnění:

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

5.2.3 Úpravy vztahu vedoucí ke splnění požadavků na zobecněný vztah

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

Aby bylo učiněno požadavku č. 3 za dost, byl změněn tvar rovnice tak, aby vždy obsahovala 2 různé parametry, z nichž každý bude navázán na jinou složku materiálu. Požadavek č. 4 jasně zúžil výběr z vynášených parametrů na ty, které budou vykazovat hodnotu 1 pro nepórovitou matrici, budou klesat s klesajícím obsahem matrice a alespoň jeden z dané dvojice zaujme nulovou hodnotu pro samotné plnivo (prášek či drť nelze vytáhnout). Zde je možno uvažovat jako vhodné parametry zaplnění meziprostoru (n_p),

objemový zlomek matrice zohledňující pórovitost materiálu (v_m) a objemový zlomek prostoru mezi částicemi plniva (1-v_f) – zkráceně objem meziprostoru, přičemž poslední parametr je nenulový pro samotné plnivo.

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

$$z = a \cdot x', \text{ kde } x' = x^b \cdot y^c \tag{21}$$

5.2.4 Nalezené zobecněné vztahy a jejich značení v práci

Nalezené fitovací funkce se tváří jako prostorové mocninné funkce, ale vzhledem k vynášení hodnot x' na osu x lze hovořit i o 2D lineární funkci procházející počátkem (záleží na úhlu pohledu). Přesné tvary funkcí zahrnuje z uvažovaných parametrů n_p a 1-v_f, resp. v_m a 1-v_f a nakonec v_m a n_p. Rovnice vypadají takto:

$$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot \left(1 - v_f\right)^{c(z)} \tag{22}$$

$$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot \left(1 - v_f\right)^{c(z)} \tag{23}$$

$$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot n_p^{c(z)} \tag{24}$$

kde z_c a z_m jsou hodnoty popisované mechanické vlastnosti (obecně) pro kompozitní materiál resp. pro nepórovitou matrici. Hodnoty mocnin $b(z)$ a $c(z)$ byly určovány tak, aby hodnota R^2 byla co nejvyšší (podle kapitoly 4.4.5). Označení mocnin b a c zde bylo rozšířeno o (z), protože jde o rozlišení, pro kterou vlastnost mocnina platí. Zde (22)-(24) je univerzálně použit index (z) podle obecného označení sledované vlastnosti. Dále budou používány různé symboly podle užitých vlastností. Kromě značení mocnin je třeba rozlišit značení rozvitějších vztahů v práci, jež budou rozlišené podle základního tvaru příslušné fitovací funkce (22)-(24) čárou při levém okraji strany. Čára bude jednoduchá, dvojitá či trojitá podle ukázky u základních vztahů (22)-(24). Čáry se budou dále vyskytovat u rovnic, grafů i tabulek. Mnoho jevů bude vysvětleno jen na variantě vyznačené jednoduchou čárou (22), a v takových případech bude většinou dále užita jen jednoduchá čára a platnost pro jiné varianty případně zmíněna. Může se vyskytnout i varianta kombinace výše zmíněných čar. Ojediněle nemusí být užita žádná čára a to v případě nějaké obecné úpravy nepotřebující opis některého ze základních vztahů. Rozlišení základních mocnin b a c a očárování má sloužit jako rychlé vodítko při orientaci, k jakému typu vztahu patří daná rovnice (nemusí se tedy nutně vždy hledat základní parametry jako např. n_p ve změti symbolů) nebo graf (netřeba vždy složitě luštit odkazy v titulku, i když ty tam pro kontrolu samozřejmě budou). Práce je samozřejmě vystavěna tak, že smysl bude zachován i při absenci očárování. Jen je potom třeba více hledat v odkazech.

Hodnocením nalezených zobecněných vztahů (22)-(24) se myslí míra splnění uvedených 7 požadavků na zobecněný vztah. Platí, že nalezené vztahy přibližně splňují všech 7 požadavků kladených na hledané vztahy. Nezávisí výrazněji ani na tom, pro kterou ze sledovaných vlastností je vztah použit.

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

Požadavky kladené na vztahy č. 1, 2, 3 a 4 jsou splněny automaticky tvarem vztahu a dosazenými parametry Jedná se o lineární funkce procházející počátkem. Vynášení

2 umocněných parametrů na osu x by mělo vyloučit přiřazení jedné hodnoty na ose x při různých hodnotách na ose y. Přiřazení stejných hodnot na ose x různým hodnotám na ose y se může přihodit vlivem nepřesnosti měření zvláště při malém počtu vstupních dat, což ovlivní zpracování (bude tedy chybně platit *b(z) = c(z)*). Nepórovité matrici odpovídá hodnota 1 na ose x vlivem vybraných strukturních parametrů. Splnění dalších požadavků je třeba více rozebrat.

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

Proložitelnost dat (schopnost fitovat data), uvedenou jako požadavek č. 5, nalezené vztahy splňují a je doložena na grafech věnujícím se různým vlastnostem (E, σ_{Fmax}, ε_{Fmax} a A_{Fmax} - ***Obr. 1***). Získané vztahy (22)-(24) jsou tak předběžně vhodné pro popis všech sledovaných mechanických vlastností. Na obrázcích jsou z prostorového důvodu ukázána data týkající se kompozitů obsahujících jen matrice č.1 a 8 (jen pro ε_{Fmax}). Na obrázcích (***Obr. 1***) není ukázána proložitelnost pro případy vztahů (23) a (24), nicméně hodnoty R^2 jsou téměř identické s ostatními dvěma vztahy. Proložitelnost je možno určit jednoduše kombinací hodnoty R^2 a rozložením naměřených dat. Pokud je hodnota R^2 vysoká, není třeba se o rozložení dat zajímat. Tak je tomu při prokládání dat týkajících se *E*, σ_{Fmax} a A_{Fmax}, kde zpravidla platí, že R^2 je větší než 0,9. V případě ε_{Fmax} však bývají hodnoty R^2 často výrazně nižší. Třeba i jen 0,1. Toto není vada vztahů, ale je třeba se podívat na chování materiálu, kde fitování zdánlivě selhává. Tzn. sledovat rozložení naměřených dat. V takových případech bývají všechny body v grafu blízko sebe. Jedná se zpravidla o kompozity s málo tažnou matricí, kde se zvyšující plnění na tažnosti podepíše jen minimálně či neznatelně. Hodnoty *x´* ze vztahu (21) upravených podle (22)-(24) bývají také podobné. Na ose x se tak hodnoty zpravidla blíží hodnotě 1 nebo ji přesahují vlivem hodnot mocnin *b(z)* a *c(z)* ve vztahu. Zároveň není možno připravit kompozity takového složení, aby se hodnota na ose x výrazně přiblížila 0 a hodnota na ose y úměrně poklesla. Vzorky takového složení by totiž byly nesoudržné, a tak je třeba přijmout, že určitá (i významná) část závislosti je v praktické podobě nedostupná.

Proložitelnost dat ukázaná na příkladech (***Obr. 1***) umožňuje konkretizovat rovnice podle jednotlivých sledovaných vlastností. Z rovnice (22) se tak stávají rovnice (25)-(28), z rovnice (23) vznikají vztahy (29)-(32) a z rovnice (24) vztahy (33)-(36). Celý přehled vztahů je ukázán pod textem. Proložení dat v případě plnění anorganickými plnivy není v práci ukázáno, avšak vhodnost proložení v tomto případě odpovídá případu kompozitů plněných pryží. V následujících vztazích jsou mocniny *b(z)* a *c(z)* již zapsány konkrétně – v závorkách jsou vždy symboly sledovaných vlastností. Zde jsou závorky mírnou komplikací, ale pomůžou dále. Hodnoty *b(z)* a *c(z)* totiž budou vynášeny v grafech (***Obr. 2***, resp. ***Obr. 3***) a závorky umožní jejich rozlišení podle příslušnosti k dané popisované vlastnosti. Vztahy vypadají takto:

$$E_c = E_m \cdot n_p^{b(E)} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(E)} \tag{25}$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot n_p^{b(\sigma_{F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(\sigma_{F\max})} \tag{26}$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot n_p^{b(\varepsilon_{F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(\varepsilon_{F\max})} \tag{27}$$

$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot n_p^{b(A_{F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(A_{F\max})} \tag{28}$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{b(E)} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(E)} \tag{29}$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{b(\sigma_{F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(\sigma_{F\max})} \quad (30)$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{b(\varepsilon_{F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(\varepsilon_{F\max})} \quad (31)$$

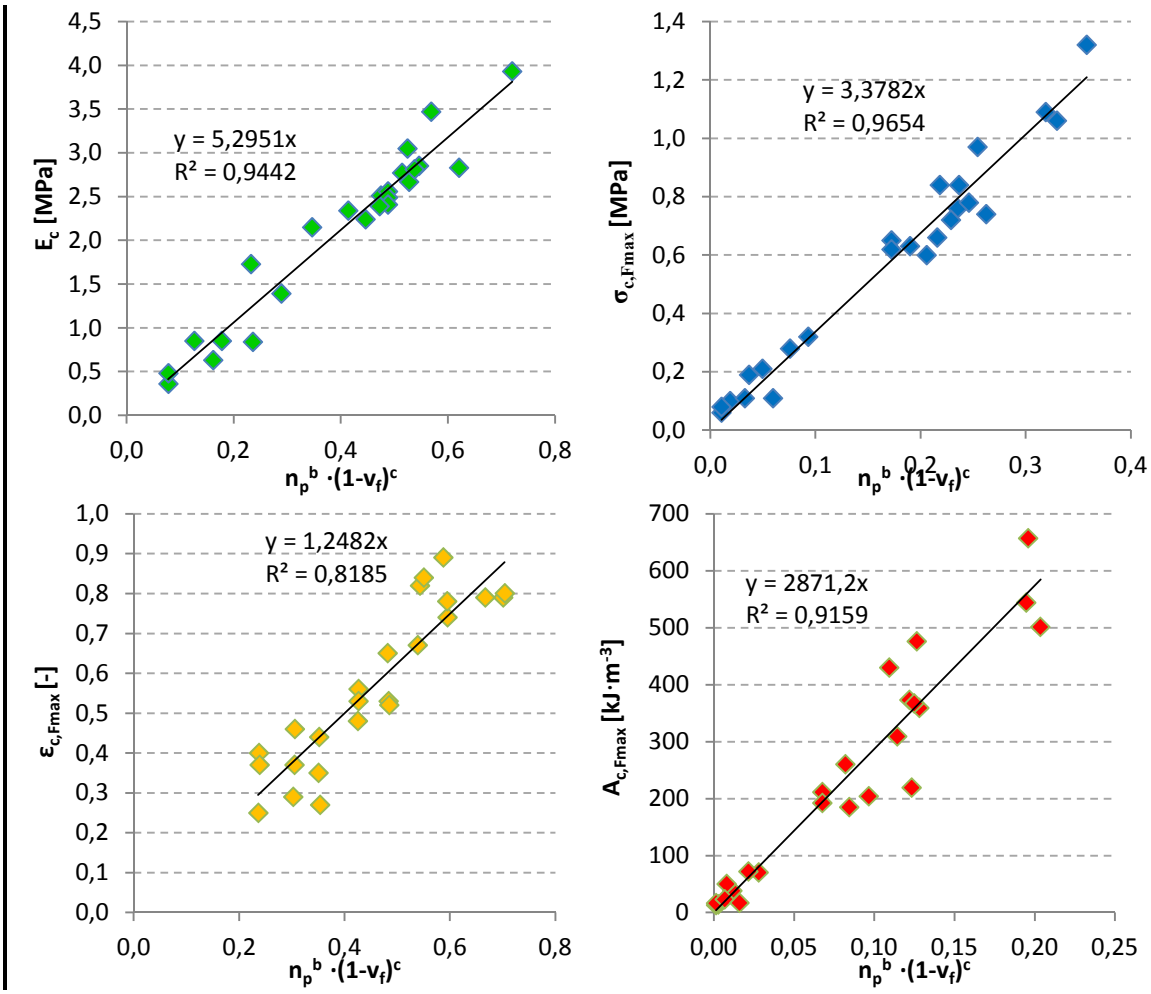
$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{b(A_{F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{c(A_{F\max})} \quad (32)$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{b(E)} \cdot n_p^{c(E)} \quad (33)$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{b(\sigma_{F\max})} \cdot n_p^{c(\sigma_{F\max})} \quad (34)$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{b(\varepsilon_{F\max})} \cdot n_p^{c(\varepsilon_{F\max})} \quad (35)$$

$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{b(A_{F\max})} \cdot n_p^{c(A_{F\max})} \quad (36)$$



Obr. 1: *Závislosti vycházející z rovnic* (22) *resp.* (25)-(28) *platných pro vlastnosti (vynesené na ose y) kompozitních vzorků obsahujících matrici č. 1 (tvrzena vodou) a pryž jako plnivo. Chybové úsečky nejsou zobrazeny. Mocniny b(z) a c(z) jsou na ose x kvůli přehlednosti psány jen jako b a c.*

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

Vztahy (25)-(36) ukázané v předchozí kapitole obsahují vždy po 2 mocninách. Tyto mocniny je třeba interpretovat. Mocniny by tedy měly být funkcí vlastností matrice a ve vztazích by tak měly po proložení dat zůstat jen konstanty typické pro systém obsahující

pryž, pórovitost a jakoukoliv matrici. Po proložení mocnin *b(z)* a *c(z)* funkcemi se vztahy (25)-(36) změní na (37)-(48) (pořadí je stejné). Ukázky proložení (interpretace mocnin *b(z)* a *c(z)*), ze kterých vznikly vztahy (37)-(40) jsou ukázány dále na ***Obr. 2*** a ***Obr. 3***.

$$E_c = E_m \cdot n_p^{d+e\cdot\ln E_m} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\left(E_m\cdot\delta^{\pm}\right)} \tag{37}$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot n_p^{d+e\cdot\ln\left(\frac{\sigma_{m,F\max}}{S_{m,rel}}\right)} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\left(\frac{\sigma_{m,F\max}\cdot\delta^{\pm}}{S_{m,rel}}\right)} \tag{38}$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot n_p^{d+e\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{39}$$

$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot n_p^{d+e\cdot\ln(\sigma_{m,F\max})} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{40}$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{d+e\cdot\ln E_m} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\delta^{\pm}} \tag{41}$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\left(\frac{\sigma_{m,F\max}}{S_{m,rel}}\right)} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\delta^{\pm}} \tag{42}$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{43}$$

$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\sigma_{m,F\max}} \cdot \left(1-v_f\right)^{f+g\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{44}$$

$$E_c = E_m \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\left(E_m\cdot\delta^{\pm}\right)} \cdot n_p^{f+g\cdot\ln\delta^{\pm}} \tag{45}$$

$$\sigma_{c,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\left(\frac{\sigma_{m,F\max}\cdot\delta^{\pm}}{S_{m,rel}}\right)} \cdot n_p^{f+g\cdot\ln\delta^{\pm}} \tag{46}$$

$$\varepsilon_{c,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \cdot n_p^{f+g\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{47}$$

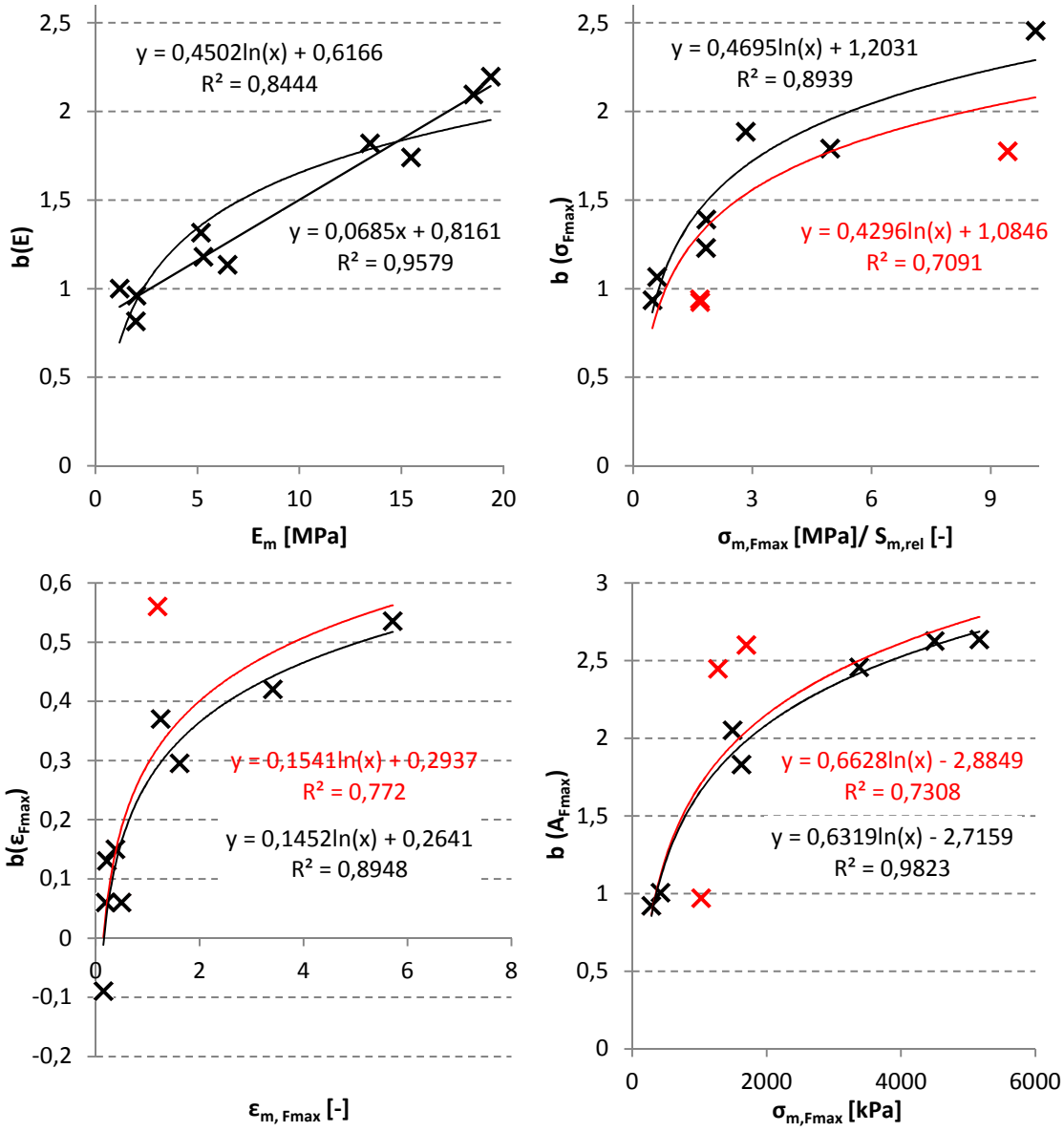
$$A_{c,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \cdot n_p^{f+g\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{48}$$

kde *d*, *e*, *f* a *g* jsou konstanty typické vždy pro určitý vztah, $\delta^{\pm}$ je vyjádření polarity pojivé složky matrice (v grafech jí odpovídá poměr OH/NCO v polyuretanech před vytvrzením, přídavek plniva v tzv. kompozitních matricích se tedy nijak nezohledňuje) a $S_{m,rel}$ je relativní plocha pod tahovou křivkou matrice. Teoretické rozmezí hodnot $S_{m,rel}$ je mezi 0 a 1 a je ji možné spočítat podle vztahu:

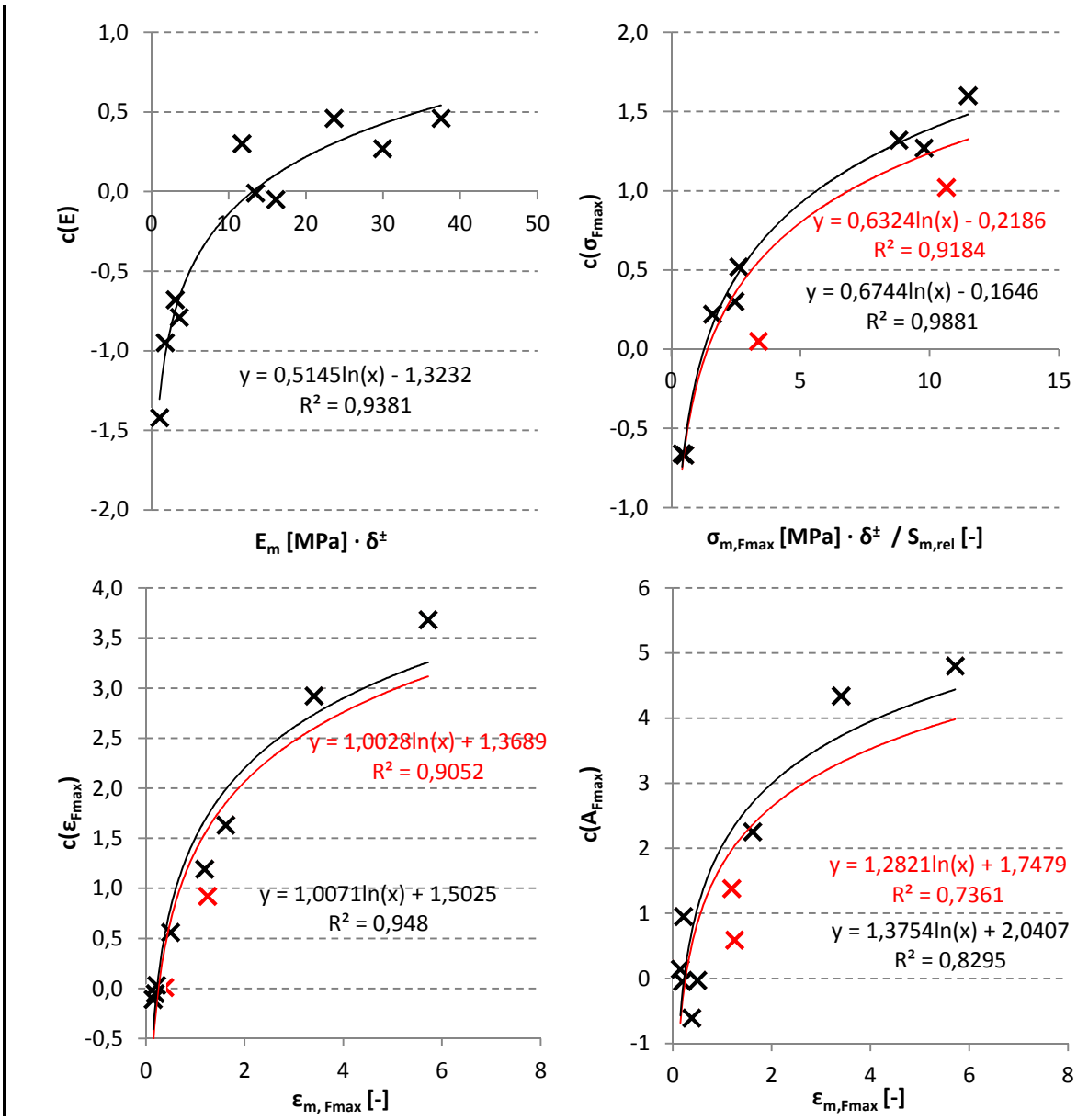
$$S_{m,rel} = \frac{A_{m,F\max}}{\sigma_{m,F\max}\cdot\varepsilon_{m,F\max}} = \sum\frac{\varepsilon_n-\varepsilon_{n-1}}{\varepsilon_{m,F\max}}\cdot\frac{\sigma_n+\sigma_{n-1}}{2\cdot\sigma_{m,F\max}};\ n\in\left\langle 1;n_{F\max}\right\rangle, \tag{49}$$

kde σ_n, ε_n a σ_{n-1}, ε_{n-1} vyjadřují hodnoty napětí a prodloužení ve 2 sousedících bodech tahové křivky, n vyjadřuje pořadí bodu na tahové křivce a patří mezi přirozená čísla, n_{Fmax} je bod na tahové křivce náležející mezi pevnosti tahu. Je tak možné upravit vztahy (40), (44) a (48) do podoby kde:

$$A_{m,F\max} = S_{m,rel} \cdot \sigma_{m,F\max} \cdot \varepsilon_{m,F\max} \tag{50}$$



Obr. 2: *Proložení hodnot mocniny b(z) ze vztahů* (25)-(28) *resp.* (37)-(40) *platných pro popis* E_c *(vlevo nahoře),* $\sigma_{c,Fmax}$ *(vpravo nahoře),* $\varepsilon_{c,Fmax}$ *(vlevo dole) a* $A_{c,Fmax}$ *(vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v* ***Tab. 1****. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získany fitovaním dat ve vztazích* (25)-(28)*. Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).*



Obr. 3: *Proložení hodnot mocniny c(z) ze vztahů* (25)-(28) *resp.* (37)-(40) *platných pro* popis E_c *(vlevo nahoře),* $\sigma_{c,Fmax}$ *(vpravo nahoře),* $\varepsilon_{c,Fmax}$ *(vlevo dole) a* $A_{c,Fmax}$ *(vpravo dole) pro systémy plněné pryží obsahující matrice uvedené v* ***Tab. 1****. Hodnoty příslušných vlastností pro hypotetické nepórovité matrice vynesené na osách x byly získany fitovaním dat ve vztazích* (25)-(28)*. Červená spojnice trendu je platná pro všechny body, černá spojnice jen pro černé (tj. vyloučení odchylných bodů).*

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

K doložení splnění posledního požadavku č. 7 je třeba ukázat schopnost obecných vztahů (22)-(24) popsat systémy obsahující různé počty a typy fází (matrice, plnivo, pórovitost). Tj. vztah by měl umět reflektovat, že se jedná o pórovitý kompozit, nepórovitý kompozit, pórovitou matrici, nepórovitou matrici a samostatné plnivo (to jen dohromady s pórovitostí, nasypaný prášek či drť nezaplní plně prostor). Obecné fitovací vztahy (22)-(24) řeší požadavek tak, že některé z částí vztahu jsou rovny 1, pokud se určitá fáze v systému nevyskytuje (jen $v_m = n_p = 0$ pro samotné plnivo bez matrice). Dále některé parametry

vykazují stejné hodnoty při zjednodušení systému. Lze tak různé části vynechat nebo sloučit, což je ukázáno v ***Tab. 6***.

Tab. 6: *Podoby obecných vztahů* (22)-(24) *pro materiály s různým počtem fází. Podtržené části vztahů jsou rozebírány v textu za tabulkou.*

materiál	**základní podoby vztahu** (22)	**přepisy pomocí v_m**	**vztah**
pórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	nelze	viz (22)
nepórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	$z_m \cdot \underline{v_m^{c(z)}}$	(51)
pórovitá matrice	$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)}$	$z_m \cdot \underline{\underline{v_m^{b(z)}}}$	(52)
nepórovitá matrice	$z_c = z_m$	-	(53)
plnivo	$z_c = 0$	-	(54)
materiál	**základní podoby vztahu** (22)(23)	**přepisy pomocí v_m**	**vztah**
pórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	nelze	viz (23)
nepórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot (1 - v_f)^{c(z)}$	$z_m \cdot \underline{v_m^{b(z)+c(z)}}$	(55)
pórovitá matrice	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)}$	$z_m \cdot \underline{\underline{v_m^{b(z)}}}$	(56)
nepórovitá matrice	$z_c = z_m$	-	(57)
plnivo	$z_c = 0$	-	(58)
materiál	**základní podoby vztahu** (24)	**přepisy pomocí v_m**	**vztah**
pórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot v_m^{b(z)} \cdot n_p^{c(z)}$	nelze	viz (24)
nepórovitý kompozit	$z_c = z_m \cdot \underline{v_m^{b(z)}}$	$z_m \cdot \underline{v_m^{b(z)}}$	(59)
pórovitá matrice	$z_c = z_m \cdot n_p^{b(z)} \cdot v_m^{c(z)}$	$z_m \cdot \underline{\underline{v_m^{b(z)+c(z)}}}$	(60)
nepórovitá matrice	$z_c = z_m$	-	(61)
plnivo	$z_c = 0$	-	(62)

Z ***Tab. 6*** vyplývá rovnost některých částí vztahů. To je možné ukázat převedením základů mocnin na v_m (není možné převést vztahy platné pro pórovité kompozity). Jedná se o podtržené části vztahů pro nepórovité kompozity (podtrženo jednoduše) a pórovité matrice (podtrženo dvojitě). Nepórovité kompozity nebyly připraveny a pórovité matrice jen v omezeném množství (1-2 hodnoty pórovitosti pro každou matrici). Na rovnosti příslušných mocnin ze složitějších vztahů pro pórovité kompozity by však měl jít ilustrovat předpoklad platnosti navržených vztahů pro zjednodušené systémy. Hodnoty mocnin by se zjednodušením totiž neměly měnit. Základ mocniny je možno zapsat jako v_m, protože u nepórovitých kompozitů platí $1\text{-}v_f = v_m$ a $n_p = 1$, takže se zanedbá, a v případě pórovitých

matric platí $n_p = v_m$ a $1\text{-}v_f = 1$, takže se zanedbá. Podle ***Tab. 6*** by tedy měly platit vztahy (čísla u symbolů odpovídají vztahům z tabulky):

$$c(51) = b(55) + c(55) = b(59), \tag{63}$$

$$b(52) = b(56) = b(60) + c(60), \tag{64}$$

Navržené rovnosti je samozřejmě možno jednoduše ověřit – nejlépe na příkladu. Jako příklad bylo zvoleno napětí na mezi pevnosti v tahu, matricí v kompozitu bude matrice č.2. (dle ***Tab. 1***) Rovnice vypadají takto:

$$\sigma_{c,F\max}\left[MPa\right] = 5{,}168\ MPa \cdot n_p^{1{,}78} \cdot \left(1 - v_f\right)^{1{,}60}, \tag{65}$$

$$\sigma_{c,F\max}\left[MPa\right] = 5{,}212\ MPa \cdot v_m^{1{,}78} \cdot \left(1 - v_f\right)^{-0{,}17}, \tag{66}$$

$$\sigma_{c,F\max}\left[MPa\right] = 5{,}215\ MPa \cdot v_m^{1{,}57} \cdot n_p^{0{,}24}, \tag{67}$$

Rovnosti ve vztazích (63) a (64) po dosazení z příkladů (65)-(67) budou vypadat takto:

$$1{,}60 \approx 1{,}78 + (-0{,}17) \approx 1{,}57 \rightarrow 1{,}60 \approx 1{,}61 \approx 1{,}57, \tag{68}$$

$$1{,}78 = 1{,}78 \approx 1{,}57 + 0{,}24 \rightarrow 1{,}78 = 1{,}78 \approx 1{,}81, \tag{69}$$

Dále platí, že ve vztazích (55) a (60) v ***Tab. 6*** je v mocnině umocňující společný základ v_m znaménko +. Zde platí, že je třeba dílčí části složené mocniny $b(z) + c(z)$ získat fitováním dat týkajících se pórovitých kompozitů, kde dílčí koeficienty *b(z)* a *c(z)* umocňují různé základy (v_m a $1\text{-}v_f$, resp. v_m a n_p). Tato nectnost se netýká fitování dle vztahu (22), kde nedochází ke sčítání mocnin při použití vztahu na materiál s jednodušším složením.

5.2.9 Pórovitá matrice jako součást kompozitu

Matrice použité v této práci jsou přirozeně více nebo méně pórovité (viz ***Tab. 3***). U některých (zde matrice č.1 dle ***Tab. 1***) je možno matrici připravit i s větší nebo menší mírou pórovitosti. Je možné zahrnout do matrice její pórovitost a prohlásit n(matrice) = 0. Tím se formálně zmenší pórovitost všech navazujících pórovitých materiálů (matric a hlavně kompozitů) respektive dojde k rozdělení původu pórovitosti v kompozitech na tu s původem v matrici a na tu vzniklou přidáním plniva. Je tak možné do vztahů (37)-(40) a (41)-(48) zadat hodnoty směrnic odpovídající naměřeným hodnotám dané sledované vlastnosti pro pórovitou matrici. Následně se všechny členy v_m a n_p ve vztazích podělí výrazem $1-n_m$, kde n_m je pórovitost matrice (bezrozměrná). Je třeba dodat, že hodnota $1\text{-}n_m$ číselně odpovídá hodnotám v_m a n_p pro pórovitou matrici. U hodnoty E pro matrici byl dolní index *m* doplněn indexem *n* (matrice se započtenou pórovitostí). Vztahy potom vypadají takto:

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{n_p}{1-n_m}\right)^{d + e \cdot \ln E_{mn}} \cdot \left(1 - v_f\right)^{f + g \cdot \ln\left(E_{mn} \cdot \delta^{\pm}\right)} \tag{70}$$

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{v_m}{1-n_m}\right)^{d + e \cdot \ln E_{mn}} \cdot \left(1 - v_f\right)^{f + g \cdot \ln \delta^{\pm}} \tag{71}$$

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{v_m}{1-n_m}\right)^{d + e \cdot \ln\left(E_{mn} \cdot \delta^{\pm}\right)} \cdot \left(\frac{n_p}{1-n_m}\right)^{f + g \cdot \ln \delta^{\pm}} \tag{72}$$

Stejným stylem byly upraveny i všechny ostatní vztahy ze skupiny (37)-(48). Hodnoty pro koeficienty *d*, *e*, *f* a *g* byly vzaty ze vztahů (pro (37)-(40) ukázáno na ***Obr. 2*** a ***Obr. 3***). Mocniny *b(z)* a *c(z)* byly proloženy logaritmickými funkcemi (v někt. případech je možno prokládat i lineárně, avšak to je ukázáno jen na ***Obr. 2*** vlevo nahoře, v navazujících

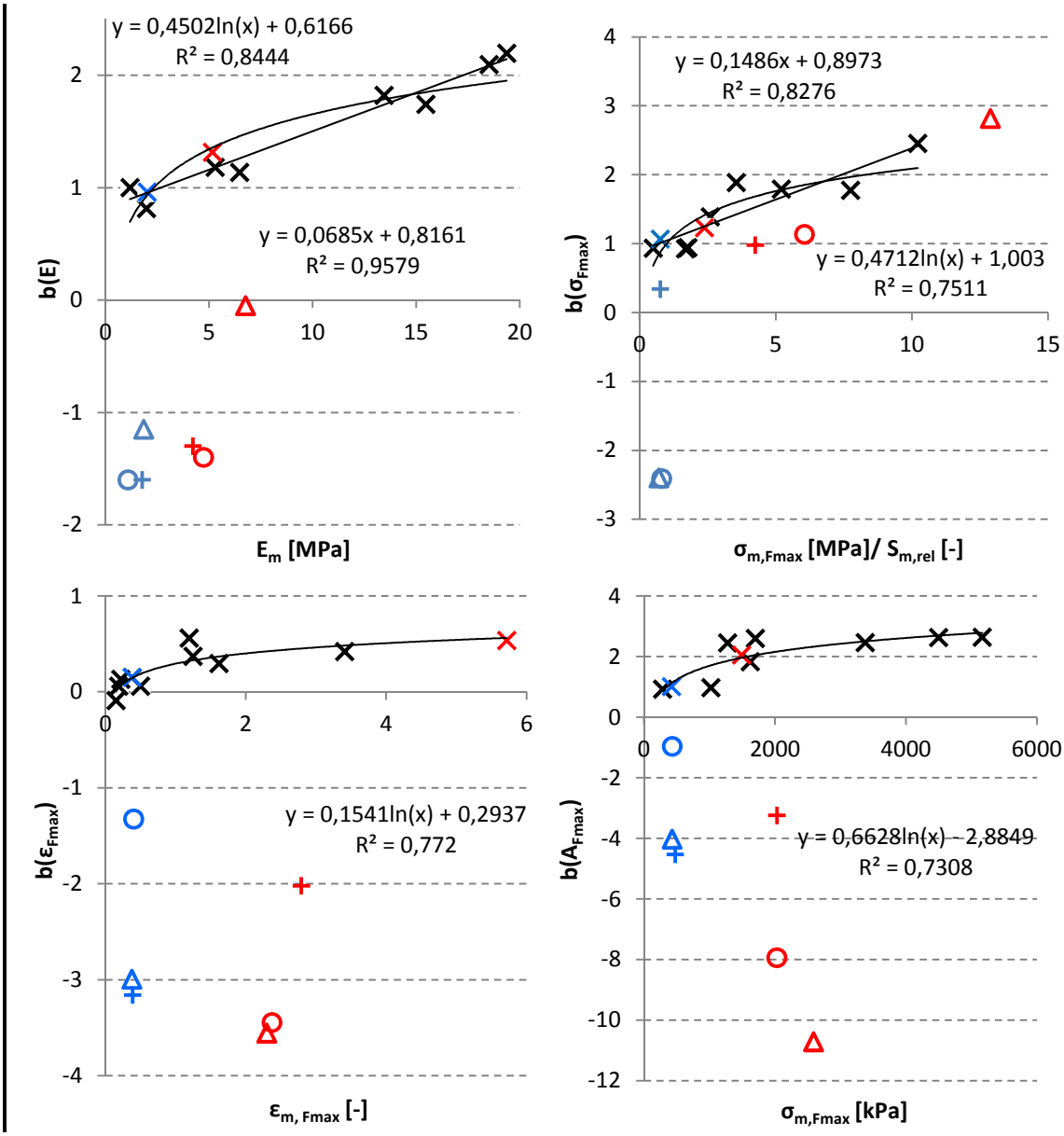
výpočtech je lineární proložení nevyužito). Následně byly pro všechny naměřené případy znovu vypočítány hodnoty E_c, $\sigma_{c,Fmax}$, $\varepsilon_{c,Fmax}$ a $A_{c,Fmax}$ a porovnány s naměřenými. Vždy byl vytvořen graf pro jednu vlastnost a kompozity s jednou matricí. Na osu y byly vyneseny naměřené hodnoty a na osu x hodnoty vypočítané. V ideálním případě by se směrnice závislosti naměřených dat na zpětně vypočítaných měla rovnat jedné, avšak ve skutečnosti docházelo k větším či menším odchylkám. Naměřené hodnoty dané vlastnosti pro danou pórovitou matrici pochopitelně byla změřena s určitou odchylkou. Dále závislosti, ze kterých vycházejí koeficienty *d*, *e*, *f* a *g,* přesně neodpovídaly vyneseným bodům (viz příklady na ***Obr. 2*** a ***Obr. 3***). Vynášeny byly tzv. „černé" závislosti, ze kterých již byly některé body vyloučeny pro odchylnost. Naproti tomu tzv. „červené" závislosti zahrnující všechny body použity nebyly. Vycházelo se z 10 připravených matric, avšak získaných hodnot je 11 neboť matrice č.1 (označení dle ***Tab. 1***) byla připravena se 2 hodnotami pórovitosti. Shoda při porovnání naměřených a vypočítaných hodnot je menší v případě A_{Fmax}. V ostatních případech se skoro všechny hodnoty směrnic vešly do rozmezí 0,75-1,25.

5.2.10 Zobecnění vztahů pro všechna plniva

Všechny doteď uvedené vztahy reflektující na jedné straně strukturu či složení a na druhé mechanické vlastnosti připravených kompozitních materiálů byly prezentovány jen na vzorcích obsahujících polyuretanové matrice (někdy zahrnující i další plniva – tedy s kompozitním charakterem) a pryž coby plnivo. Podle ***Tab. 2***, jež obsahuje seznam připravených vzorků, byly připraveny i materiály obsahující vybrané 2 matrice (č. 3 a 5 dle ***Tab. 1***) v kombinaci s různými anorganickými plnivy (křemen, vápenec, železo). I zde je možno data proložit (fitovat) vztahy odpovídajícími rovnicím (22)-(24), jež jsou nejblíže ukázány v ***Tab. 6***. Možné je samozřejmě použít všechny mutace pro popis E, σ_{Fmax}, ε_{Fmax} a A_{Fmax} dle zjednodušených vztahů (25)-(36). Fungování rozvitějších vztahů s interpretacemi mocnin (37)-(48) je tu pouze předpokladem. Vzhledem k malému množství připravených vzorků (použity jen 2 matrice) nelze mocniny proložit závislostmi jako v případě pryže (použito 10 různých matric). Je však možno doložit hodnoty směrnice podobné hodnotám směrnic získaných při prokládání dat týkajících se kompozitů plněných pryží.

Ukázky závislosti mocniny *b(z)* ze vztahu (22) na hodnotě směrnice (což by měla být hodnota sledované vlastnosti pro hypotetickou nepórovitou matrici) jsou ukázány na ***Obr. 4***. Z obrázků je zřejmé, že hodnoty mocnin pro různá plniva se liší. Tj. hodnoty získané pro anorganická plniva leží mimo závislosti získané pro pryž. To říká, že závislosti mocniny *b(z)* na směrnici se budou lišit podle použitého plniva. Předpokladem, který za dané situace nelze dokázat, je, že závislosti zůstanou logaritmické a budou se lišit hodnoty dílčích parametrů *d* a *e*, příp. *f* a *g* tam, kde je částečná nebo plná závislost na směrnici i pro mocninu *c(z)*. Je pochopitelně třeba si dávat pozor na vynášené jednotky a základ použitého logaritmu (při srovnání musí být tyto parametry stejné).

Rozdílnost závislostí (tj. parametrů *d* a *e*, příp. *f* a *g*) pro různá plniva vede k potřebě vyčlenit ze vztahů část zabývající se jen pórovitou matricí, kde pórovitost nesouvisí s přítomností plniva a oddělit tak v kompozitech pórovitost, kterou vnesla matrice a která se vznikla s přídavkem plniva. Všechny dříve uvedené vztahy (vyjma předchozí kapitoly 5.2.9 zahrnující vztahy obsahující směrnice patřicí pórovité matrici) vlastně předpokládají, že se pórovitost objevila až s přidáním plniva (pryže) do matrice, což není pravda.



Obr. 4: *Doplnění* ***Obr. 2****. Z grafů byly odstraněny závislosti nereflektující vyloučené body. Do grafů byly přidány i body platné pro matrice č.3 a 5 dle* ***Tab. 1*** *v kombinaci s anorganickými plnivy bez zahrnutí do závislostí. Barvy: modře - matrice č.5, červeně - matrice č.3, černě – ostatní matrice. Znaky reflektují plniva:* x *– pryž,* ○ *–* $CaCO_3$*,* Δ *- Fe,* + *-* SiO_2*. Grafy vychází ze vztahů:* (37) *- vlevo nahoře (E),* (38) *- vpravo nahoře(*σ_{Fmax}*),* (39) *- vlevo dole,(*ε_{Fmax}*) a* (40) *- vpravo dole (*A_{Fmax}*).*

Je zde třeba doplnit informaci, jež nemohla být uvedena dříve z důvodu potřebného zjednodušení. Ve všech dřívějších kapitolách a v grafech či tabulkách k nim patřících (většinou umístěných v přílohách, od ***Obr. 1***) a v příslušných vztazích byla právě kvůli okolnostem patrným z ***Obr. 4*** vyloučena ze surových dat data týkající se připravených pórovitých matric. Rozdíly ve výsledcích byly nepatrné, neboť matrice tvořila jen 1-2 body z 21-26 získaných pro materiály obsahující danou matrici (viz ***Obr. 1***). Její vyloučení se tak na hodnotách směrnice či mocnin významněji neprojevilo. Toto vyloučení platí i pro ***Obr. 4***. Naopak do koncentračních řad obsahujících anorganická plniva byla data

neplněných matric včleněna. Jedná se vždy jen o 6 (s matricí 7) bodů, a tak je každý přidaný bod statistický významný. Je třeba si uvědomit, že každý bod je naměřen vytažením 5 zkušebních tělísek. Je tedy zatížen určitou chybou. I jeden mírně odlišný bod tak může potenciálně výrazně ovlivnit hodnoty získané směrnice a mocnin ve vztahu pro danou matrici a plnivo. V závislostech obsahujících anorganická plniva dochází k výraznějším změnám vlastností i s nižším plněním, avšak bylo připraveno jen málo různých koncentrací, mezi nimiž ty nízké chybějí (primárním cílem bylo najít kompozitní matrice, ne využít tyto vzorky v popisu vlastností, na to by jich muselo být připraveno mnohem více). Přidaná matrice tedy nízké koncentrace plniva jakoby supluje a zajišťuje zisk hodnot směrnic odpovídajících hodnotám zjištěným při plnění pryží (byť to není úplně korektní, ale v dané situaci snad nejlepší řešení). Hodnoty směrnic pro vztahy popisující sledované vlastnosti s obsahem různých plniv je možno porovnat na ***Obr. 4***. Zde např. vychází jen zhruba poloviční hodnota $\varepsilon_{m,Fmax}$ pro matrici při výpočtu $\varepsilon_{c,Fmax}$ (vlevo dole), či nižší hodnoty $A_{m,Fmax}$ (neukázáno), což vede k výpočtu nižších hodnot $S_{m,rel}$. Ty se projevují při výpočtu $\sigma_{c,Fmax} / S_{m,rel}$. (vpravo nahoře, samotná $\sigma_{c,Fmax}$ není problémová – viz vpravo dole). Nejlépe vychází porovnání v případě modulu pružnosti (vlevo nahoře).

Po poznámce týkající se zařazení vlastních pórovitých matric do zpracování dat je možné se vrátit k původu pórovitosti v kompozitních materiálech. Základem jsou opět rovnice (22)-(24), jež jsou nejblíže ukázány v ***Tab. 6***. Rovnici (24) bude dobré vyloučit kvůli znaménku + v mocnině (vzniká mocnina *b(z)+c(z)*). Rovnice (23) bude též pro zjednodušení vyloučena, dává pro pórovité matrice obdobné výsledky jako rovnice (22). Zjednodušením rovnice (22) pro nepórovité matrice je obecný vztah (52) uvedený v ***Tab. 6***, který je možno rozepsat pro jednotlivé sledované vlastnosti podle vztahů (73)-(76). Je předpoklad, že všechny dílčí koeficienty (*d* a *e*) budou nabývat jiných hodnot než při přidávání pryže vzhledem k jinému původu pórovitosti. Pro pórovité matrice platí $n_p = v_m$, hodnoty n_p jsou tak zapsány jako objemový zlomek matrice v pórovitém materiálu. Pozor, na levých stranách rovnic jsou hodnoty daných vlastností pro pórovité matrice, proto jsou užity dolní indexy *mn*. Značení v tomto navazuje na rovnice (70)-(72).

$$E_{mn} = E_m \cdot v_m^{d+e\cdot\ln E_m} \tag{73}$$

$$\sigma_{mn,F\max} = \sigma_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\left(\frac{\sigma_{m,F\max}}{S_{m,rel}}\right)} \tag{74}$$

$$\varepsilon_{mn,F\max} = \varepsilon_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln\varepsilon_{m,F\max}} \tag{75}$$

$$A_{mn,F\max} = A_{m,F\max} \cdot v_m^{d+e\cdot\ln(\sigma_{F\max})} \tag{76}$$

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

$E = E_0 \cdot (1-n)^b$ [26], viz (2)

$\sigma = \sigma_0 \cdot (1-n)^b$ [23], viz (5)

kde index *0* značí hodnotu dané vlastnosti pro nepórovitý materiál. Nicméně, k zisku mocnin *b(z)* do rovnic (73)-(76), a tedy k zisku závislostí mocnin *b(z)* na parametrech nepórovitých matric, není dostatek dat. Alespoň pokud by se využil stejný způsob zisku mocnin, jako je zobrazený v kapitole 4.4.5 a využitý v případě kompozitních materiálů. Pro

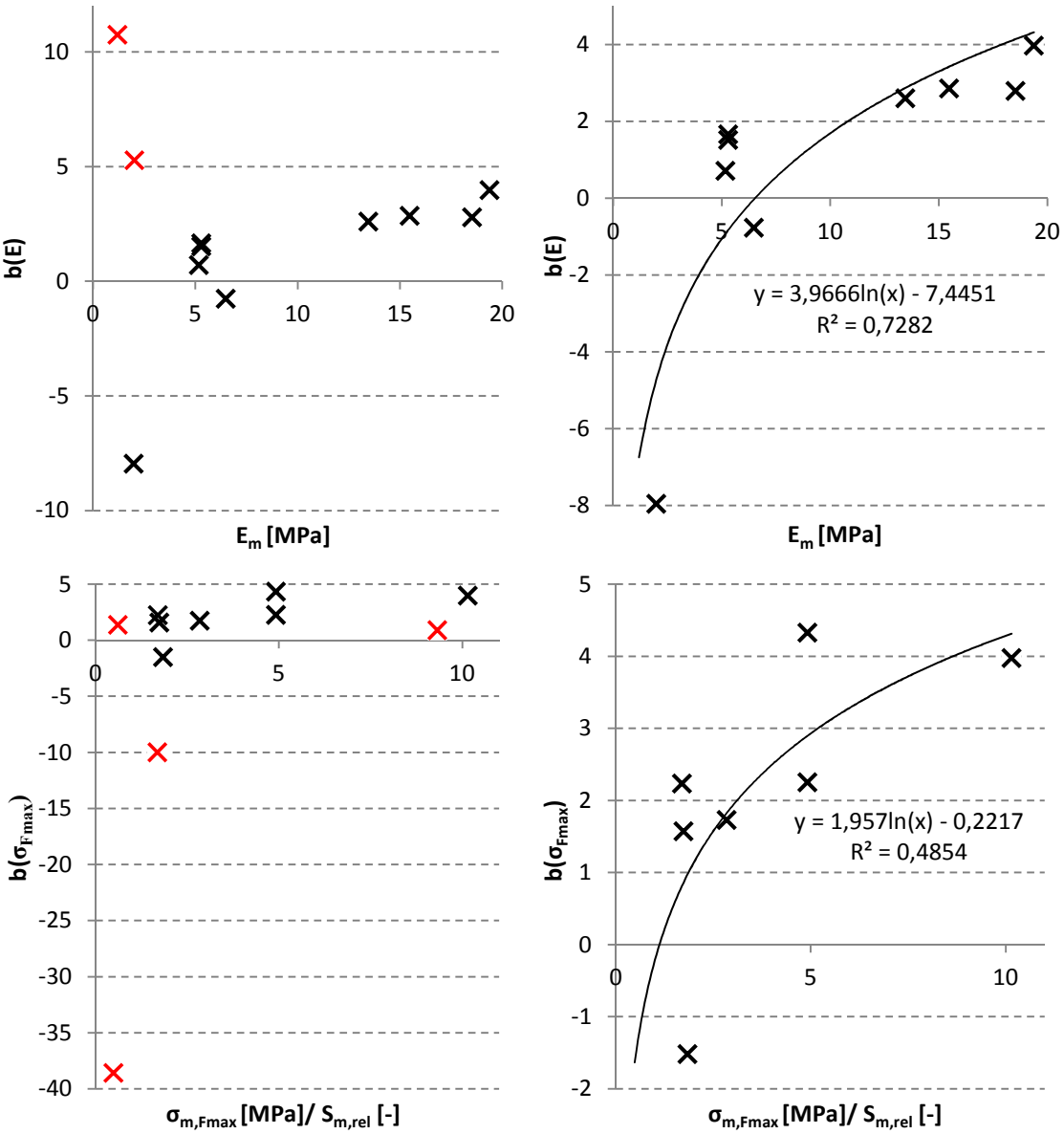
každou matrici je totiž typická jedna hodnota pórovitosti, ve které byla i připravena. Je samozřejmě třeba připustit i odchylky v hodnotách pórovitosti vlivem prostředí přípravy a chybami v měření. Pouze matrice tvrzená vodou (z těch připravených) je připravitelná v různém rozmezí hodnot pórovitosti (konkrétně byly připraveny vzorky o hodnotě 16 a 55 % pórů). Daný postup zpracování dat je však možné v tomto případě obejít. Je možné vzít rovnice (2) a (5) a obdobně vytvořit i rovnice pro jiné vlastnosti. Tak vznikne obecná rovnice odpovídající rovnicím (73)-(76), jen bez závislostí v mocnině. Obecný tvar rovnice vypadá takto (a je stejný pro všechny styly fitování):

$$z_{mn} = z_m \cdot (1 - n_m)^{b(z)} \tag{77}$$

Písmeno *z* značí sledovanou vlastnost a indexy *m* a *mn* hodnotu sledované vlastnosti pro nepórovitou a pórovitou matrici. n_m znamená pórovitost matrice. Za hodnotu z_{mn} je možno dosadit naměřenou hodnotu. Hodnotu z_m je možno získat z obecného fitovacího vztahu (22) pro pórovitý kompozit resp. jeho variant pro jednotlivé vlastnosti (25)-(28). Použít je možné pochopitelně i obecné fitovací vztahy (23) a (24) a z nich odvozené rovnice (29)-(36). Zde se však zůstane u varianty fitování pomocí n_p a $1\text{-}v_f$ (22). Hodnota pórovitosti matrice n_m je rovněž známá (v úvahu se bere celková pórovitost včetně povrchových defektů). Nyní je hodnota *b(z)* jedinou neznámou. Vztah je možno upravit zlogaritmováním do podoby:

$$b(z) = \frac{\ln\left(\frac{z_{mn}}{z_m}\right)}{\ln(1 - n_m)} \tag{78}$$

a vypočítat hodnotu *b(z)*. Získané hodnoty *b(z)* jsou ukázány jen pro *E* a σ_{Fmax} na ***Obr. 5***. Vždy jsou pro danou vlastnost ukázány všechny body (11, protože vodou tvrzená matrice poskytla 2 body) – vlevo. Vpravo jsou vyloučeny odchylné body, jež jsou vlevo ukázány červeně. Zbytek bodů je vždy proložen závislostí. Důvodem výrazné odchylnosti bodů (až kolem poloviny, v případě A_{Fmax} více) může být příprava a nekorigovanost bodů (hodnota *b(z)* nevychází z množiny měření, ale jen z jediného). Přípravou se myslí zejména vliv vlhkosti. Např. daná matrice má nějaké dané hodnoty sledovaných vlastností. Přídavek plniva s vlhkostí může změnit vlastnosti matrice směrem k matrici tvrzené vodou. Hodnota z_m ze vztahu (22) tak ve vztazích (77) a (78) neodpovídá nepórovité variantě k reálně připravené matrici. Je třeba dodat, že vlhkost plniv nebyla měřena a k danému závěru se dospělo nepřímo až na základě naměřených dat. Důležitým vodítkem zde může být, že z vyloučených bodů byly téměř všechny příslušné k čistě polymerním matricím, zatímco body patřící tzv. kompozitním matricím téměř vylučovány nebyly (není přímo ukázáno). Zde totiž bylo vždy přítomno nějaké anorganické plnivo. Dá se předpokládat, že ze svého okolí absorbovalo nějakou vlhkost a další přídavek – tentokrát pryže – už k větším změnám nevedl. Proto hodnoty z_m od kompozitních matric jsou zřejmě méně zatíženy chybami.



Obr. 5: *Vynesení hodnot mocnin b(z) pro E (nahoře) a σ_{Fmax} (dole) získaných z výpočtu dle obecného vztahu* (78) *oproti hodnotám z_m získaným dle vztahů* (25)-(26)*. Vlevo jsou zobrazeny všechny získané body. Vpravo je zobrazena získaná závislost po vyloučení odchylných bodů (vlevo znázorněny červeně).*

Grafy na ***Obr. 5*** naznačují platnost vztahů (73)-(76). K dalšímu postupu se bude jejich platnost předpokládat. Tyto vztahy je tak následně možné zkombinovat se vztahy typově odpovídající vztahu (70) uvedenému pro výpočet modulu pružnosti pórovitého kompozitu s pomocí znalosti pórovitosti a mechanických vlastností pórovité matrice. Kombinací vznikne vztah pro pórovitý kompozit založený na pórovité matrici (tj. se nepředpokládá, že se veškerá pórovitost v materiálu objeví až s přídavkem plniva). Ukázka vztahů pro modul pružnosti – pro pórovitý kompozit s pórovitou matricí (70), pro pórovitou matrici (73). Druhý vztah může doplnit ten první.

$$E_c = E_{mn} \cdot \left(\frac{n_p}{1-n_m} \right)^{d'+e' \cdot \ln E_{mn}} \cdot \left(1-v_f\right) f + g \cdot \ln\left(E_{mn} \cdot \delta^{\pm}\right), \qquad \text{viz (70)}$$

kde $E_{mn} = E_m \cdot (1 - n_m)^{d + e \cdot \ln E_m}$, viz (73)

Dále bude vhodné upravit či přidat spodní indexy, aby bylo možné vztah upravit do podoby vztahu pro 3- či vícesložkový systém. Vždyť v práci byly použity i kompozitní matrice a dá se tedy předpokládat řetězení vztahu. Všude budou dosazeny čísla značící, pro kolika-složkový systém je ten či onen člen platný (a *n* pro n-složkový systém). Dále bude přidáváno písmeno *n* tam, kde bude systém pórovitý, ale jen u sledovaných mechanických vlastností a analogům ($S_{m,rel}$). Modul pružnosti pórovitého n-složkového kompozitu se tak bude značit E_{nn}. Naopak písmena *c* a *m* se v indexech již nebudou objevovat. Vztahy (70) a (73) převedené na nové indexy budou vypadat takto:

$$E_{2n} = E_{1n} \cdot \left(\frac{n_{p,2}}{1 - n_1} \right)^{d_2 + e_2 \cdot \ln E_{1n}} \cdot (1 - v_{f,2})^{f_2 + g_2 \cdot \ln\left(E_{1n} \cdot \delta^{\pm}\right)^{\pm}}, \tag{79}$$

kde $E_{1n} = E_1 \cdot (1 - n_1)^{d_1 + e_1 \cdot \ln E_1}$, (80)

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

$$E_{3n} = E_{2n} \cdot \left(\frac{n_{p3}}{1 - n_2} \right)^{d_3 + e_3 \cdot \ln E_{2n}} \cdot (1 - v_{f3})^{f_3 + g_3 \cdot \ln\left(E_{2n} \cdot \delta^{\pm}\right)} \tag{81}$$

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

$$E_{3n} = E_2 \cdot n_{p,3}^{d_3 + e_3 \cdot \ln E_2} \cdot (1 - v_{f,3})^{f_3 + g_3 \cdot \ln\left(E_2 \cdot \delta^{\pm}\right)} \tag{82}$$

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

$$E_{nn} = E_{n-1} \cdot n_{pn}^{d_n + e_n \cdot \ln E_{n-1}} \cdot (1 - v_{fn})^{f_n + g_n \cdot \ln\left(E_{n-1} \cdot \delta^{\pm}\right)} \tag{83}$$

$$\sigma_{nn,F\max} = \sigma_{n-1,F\max} \cdot n_{pn}^{d_n + e_n \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{n-1,F\max}}{S_{n-1,rel}} \right)} \cdot (1 - v_{fn})^{f_n + g_n \cdot \ln\left(\frac{\sigma_{n-1,F\max} \cdot \delta^{\pm}}{S_{n-1,rel}} \right)} \tag{84}$$

$$\varepsilon_{nn,F\max} = \varepsilon_{n-1,F\max} \cdot n_{pn}^{d_n + e_n \cdot \ln \varepsilon_{n-1,F\max}} \cdot (1 - v_{fn})^{f_n + g_n \cdot \ln \varepsilon_{n-1,F\max}} \tag{85}$$

$$A_{nn,F\max} = A_{n-1,F\max} \cdot n_{pn}^{d_n + e_n \cdot \ln \sigma_{n-1,F\max}} \cdot (1 - v_{f,n})^{f_n + g_n \cdot \ln \varepsilon_{n-1,F\max}} \tag{86}$$

6 ZÁVĚR

Studovanými materiály v této dizertační práci byly pórovité kompozitní materiály složené z pryžové drti a polyuretanových (či kompozitních) matric. Nebylo tedy kvůli pórovitosti možné využít dostupných modelů pro popis mechanického chování kompozitních materiálů. Důvodem je i změna struktury se složením materiálu – nebylo by jednoduché vycházet z idealizované struktury při změně nebo doplnění modelů. Nicméně, z makroskopického hlediska byly připravené vzorky stejnorodé. To umožnilo popis vybraných mechanických vlastností pomocí strukturních parametrů spjatých jen s makroskopickou úrovní – jednalo se o zaplnění a objem meziprostoru mezi částicemi plniva a o objemový zlomek matrice. Parametry vychází ze znalosti pórovitosti vzorků. Pomocí uvedených strukturních parametrů bylo možno nafitovat data platná pro plněné pórovité systémy. Fitování probíhalo pomocí dosazování co nejvíce se hodících mocnin. Následovala snaha přiřadit získaným mocninám význam vycházející z vlastností či interakce jednotlivých složek, což se povedlo. Získaných vztahů je vícero. Důvodem je nalezení a využití 3 možností jak fitovat data pro 4 různé vlastnosti. Přičemž všude bylo možno fitovací parametry převést na závislosti. Sledované vlastnosti zahrnovaly kromě modulu pružnosti v tahu ještě napětí na mezi pevnosti v tahu s příslušným prodloužením a měrnou energií potřebnou na vytažení vzorků na mez pevnosti. Mez kluzu studována nebyla, protože studované materiály zpravidla nevykazovaly zřetelnou mez kluzu. Studování i jiných vlastností než modulu pružnosti bylo umožněno přibližně rovnoměrným rozložením porovitosti ve vzorcích. Hodnoty těchto tzv. stochastických (náhodných) vlastností se v případě nepórovitých kompozitů jeví jako závislé na defektech. Pokud jsou však defekty (pórovitost) součástí složení s alespoň přibližně rovnoměrným rozložením, náhodnost se vytrácí a je možnost tyto vlastnosti popsat. Odtud by se snad nepřímo daly stanovit i hodnoty stochastických vlastností pro nepórovité materiály – samozřejmě v ideální bezdefektní, a tedy vlastně nedosažitelné formě (získané vztahy se hodí i pro nepórovité materiály – alespoň teoreticky).

Navržené vztahy mají oproti modelům zaměřeným na modul pružnosti nepórovitých kompozitů (potenciálně) širší využití, co se popisovaných materiálů i vlastností týká. Na druhou stranu u nich chybí základ v nějaké nosné myšlence vycházející ze základních struktur materiálu. Vycházejí totiž ze strukturních parametrů popisujících materiály na makroskopické úrovni. Vztahy stojí na popisech fitovacích parametrů, avšak při popisování byly nalezeny i odchylné body. V práci jsou uváděny možné důvody odchylnosti těchto bodů (obecně). Důvodem však může být i nevhodnost navržených vztahů. Také je možné, že navržené vztahy nebudou nabývat fyzikálního významu, avšak mohou mít určitý význam v technické praxi (např. zjednodušené vztahy pro materiály, jež jsou z makroskopického hlediska 1-složkové).

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

7 SEZNAM LITERATURY

1. **WIRPSZA Z.** *POLYURETHANES Chemistry, Technology and Applications.* Chichester : Ellis Horwood Limited, 1993. 0-13-683186-9.

2. **OERTEL G., et al.** *Polyurethane Handbook.* Munich : Hanser Publishers, 1993. 1-56990-157-0.

3. **KARGER-KOCSIS J., MESZAROS L., BARANY T.** Ground tyre rubber (GTR) in thermoplastics, thermosets, and rubbers. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.* 2013, Sv. 48, 1.

4. **G., WYPYCH.** *Handbook of Fillers.* Toronto : ChemTec Publishing, 2000. 1-895198-19-4.

5. **DANCH A., et al.** Structural Relaxation and Morphology of Rubber-Urethane Composites. *Journal of Applied Polymer Science.* 2004, Sv. 94, 3.

6. **SULKOWSKI, W.W., et al.** Thermogravimetric Study of Rubber Waste-Polyurethane Composites. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* 2004, Sv. 78, 3.

7. **KARGER-KOCSIS J., FELHÖS D., XU D.** Mechanical and tribological properties of rubber blendscomposed of HNBR and in situ produced polyurethane. *Wear.* 2010, Sv. 268, 3-4.

8. **SULKOWSKI W.W., et al.** Properties of rubber granulate-polyurethane composites obtained from waste material. *World Journal of Engineering.* 2008, Sv. 5, 4.

9. **Sulkowski W.W., et al.** Thermogravimetric Analysis of Composites Obtained from Polyurethane and Rubber Waste. *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS.* 2012, Sv. 556, SI.

10. **M., SZYCHER.** *Szycher's Handbook of Polyurethanes.* místo neznámé : CRC Press, 2013. 13: 978-1-4398-6313-8.

11. **CORRÊA A.R.A., et. al.** The effects of fillers on polyurethane resin-based electrical insulators. *Materials Research.* 2003-6, Sv. 6, 2.

12. **SERGEEVA E.A., et al.** Structure of castable polyurethanes filled with aluminum oxide . *RUSSIAN JOURNAL OF APPLIED CHEMISTRY.* 2006, Sv. 79, 7.

13. **DING J.J., YE L.** Structure and Property of Polyurethane/SiO2 Composite Elastomer Prepared via In Situ Polymerization . *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE.* 2013, Sv. 127, 4.

14. **SHAHZAMANI M., et al.** Effects of BaSO4, CaCO3, kaolin and quartz fillers on mechanical, chemical and morphological properties of cast polyurethane. *PLASTICS RUBBER AND COMPOSITES.* 2012, Sv. 41, 6.

15. **NUNES R.C.R., FONSECA J.L.C., PEREIRA M.R.** Polymer-filler interactions and mechanical properties of a polyurethane elastomer. *POLYMER TESTING.* 2000, Sv. 19, 1.

16. **MUSSATTI E., et al.** Evaluation of the Properties of Iron Oxide-Filled Castor Oil Polyurethane. *Materials Research.* 2012, Sv. 16, 1.

17. **ZHANG X., et al.** Mechanochemical Devulcanization of Ground Tire Rubber and Its Application in Acoustic Absorbent Polyurethane Foamed Composites. *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE.* 2012, Sv. 127, 5.

18. **Li H., et al.** Preparatrion of Thermoplastic Polyurethane Composites Based on Reclaimed Polyurethane Foam and Ground Fluoroelastomer: Effect of Pretreatment of

Fluoroelastomer through Solid-State Mechanochemical Milling. *PREOGRESS IN RUBBER PLASTICS AND RECYCLING TECHNOLOGY.* 2012, Sv. 28, 2.

19. **ZHANG X., LU C., LIANG M.** Properties of natural rubber vulcanizates containing mechanochemically devulcanized ground tire rubber. *JOURNAL OF POLYMER RESEARCH.* 2009, Sv. 16, 4.

20. **CZUPRYŃSKI B., PACIOREK-SADOWSKA J., LISZKOWSKA J.** Properties of Rigid Polyurethane-Polyisocyanurate Foams Modified with the Selected Fillers . *JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE.* 2010, Sv. 115, 4.

21. **al., THIRUMAL M. et.** Mechanical, morphological and thermal properties of rigid polyurethane foam: Effect of the fillers. *CELLULAR POLYMERS.* 2007, Sv. 26, 4.

22. **RANDALL D., et al.** *The polyurethanes book, 3rd printing.* Everberg (Belgium) : Huntsman International LLC, 2002. 0 470 85041 8.

23. **CHOREN J.A., HEINRICH S.M., SILVER-THORN M.B.** Young´s modulus and volume porosity relatiuonships for additive manufacturing applications. *JOURNAL OF MATERIAL SCIENCE.* 2013, Sv. 48.

24. **RUBSTEIN, A. P. a et al.** Porous material based on spongy titanium granules: Structure, mechanical properties, and osseointegration. *Materials Science and Engineering C.* 2014, Sv. 35.

25. *The Influence of Porosity on the Elasticity and Strength of Alumina and Zirconia Ceramics.* **SAVCHENKO, N. a et al.** Tomsk : AMER INST PHYSICS, 2014. 978-0-7354-1260-6.

26. *Brittle Porous Material Mesovolume Structure Models and Simulations of their Mechanical Properties.* **SMOLIN I.Y., EREMIN M.O., MAKAROV P.V., EVTUSHENKO E.P., KULKOV S.N., BUYAKOVA S.P.** TOMSK : AIP Conf. Proc., 2014.

27. **WERNER, J., ANEZIRIS, CH. G. a ACHAFÖNER, S.** Influence of porosity on Young's modulus of carbon-bonded alumina from room temperature up to 1450 °C. *Ceramics International.* 2014, Sv. 40, 9.

28. **KOVÁČIK, J.** Correlation between Young's modulus and porosity in porous materials. *Journal of materials science letters.* 1999, Sv. 18, 13.

29. —. Correlation between shear modulus and porosity in porous materials. *Journal of materials science letters.* 2001, Sv. 20, 21.

30. **ZHANG, L. a et al.** Porosity dependence of elastic modulus of porous Cr3C2 ceramics. *Ceramics International.* 2014, Sv. 40, 1.

31. **KARTHIKEYAN S., BALASUBRAMANIAN, V. a RAJENDRAN, R.** Developing empirical relationships to estimate porosity and Young's modulus of plasma sprayed YSZ coatings. *Applied Surface Science.* 2014, Sv. 296.

32. **FAN, X. a et al.** Part II: Fracture strength and elastic modulus as a function of porosity for hydroxyapatite and other brittle materials. *Journal of the mechanical behavior of biomedical material.* 2012, Sv. 8.

33. **PALCHIK, V.** Influence of porosity and elastic modulus on uniaxial compressive strength in soft brittle porous sandstones. *Rocks mechanics and rock engineering.* 1999, Sv. 32, 4.

34. **SAPOZHNIKOV, S. B., KUDRYAVTSEV, O. A. a DOLGANINA, N. Y.** Experimental and numerical estimation of strength and fragmentation of different porosity alumina ceramics. *MATERIALS & DESIGN.* 2015, Sv. 88.

35. **SONNENSCHEIN, M. F.** Porosity-Dependent Young's Modulus of Membranes from Polyetherether Ketone. *Journal of Polymer Science part B-Polymer Physics.* 2003, Sv. 41, 11.

36. **HONG-LIANG, D., CHAO, M. a YAN-NI, R.** Anisotropy of the elastic modulus for hybrid composites reinforced by short fibers and particles with respect to material porosity. *Journal of applied polymer science.* 2016, Sv. 133, 31.

37. **GIBSON, L. J. a ASHBY, M. F.** STRUCTURE AND MECHANICS OF THE IRIS LEAF. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE.* 1988, Sv. 23, 9.

38. **NIELSEN, L. F.** ELASTICITY AND DAMPING OF POROUS MATERIALS AND IMPREGNATED MATERIALS. *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY.* 1984, Sv. 67, 2.

39. **BUYAKOVA, S. P. a et al.** Mechanical Instability of a Porous Material. *Technical Physics Letters.* 2001, Sv. 27, 12.

40. **WU, Z., SUN, L. C. a WANG, J.** Synthesis and characterization of porous Y2SiO5 with low linear shrinkage, high porosity and high strength. *Ceramics International.* 2016, Sv. 42, 13.

41. **LIAN, C., ZHUGE, Y. a BEECHAM, S.** The relationship between porosity and strength for porous concrete. *Construction and building materials.* 2011, Sv. 25, 11.

42. **CHEN, X., WU, S. a ZHOU, J.** Influence of porosity on compressive and tensile strength of cement mortar. *Construction and Building Materials.* 2013, Sv. 40.

43. *LEAR Tradiční český výrobce lepidel a stavební chemie.* [Online] LEAR, a.s., c2010. [Citace: 13. 11 2012.] www.lear.cz.

44. *Likvidace pneumatik, recyklace pneumatik, gumový granulát SBR-RPG Recycling, s.r.o.* [Online] RPG Recycling, s.r.o., 2012. [Citace: 18. 09 2012.] www.rpgrecycling.cz.

8 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

$\delta^{\pm}$ - polarita pojivé složky matrice vyjádřená poměrem skupin OH/NCO před vytvrzením
ε – prodloužení, deformace
$\varepsilon_{1,Fmax}$, $\varepsilon_{2,Fmax,}$ $\varepsilon_{3,Fmax...}$ $\varepsilon_{n-1,Fmax}$ $\varepsilon_{n,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
$\varepsilon_{1n,Fmax}$, $\varepsilon_{2n,Fmax,}$ $\varepsilon_{3n,Fmax}$ ... $\varepsilon_{n-1,n,Fmax,}$ $\varepsilon_{nn,Fmax}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
$\varepsilon_{,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu
$\varepsilon_{c,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu kompozitu
$\varepsilon_{m,Fmax}$ – prodloužení na mezi pevnosti v tahu matrice
ρ - hustota
ρ_t – teoretická hustota (hustota nepórovitého materiálu)
ρ'_{sk} - skutečná hustota (hustota pórovitého materiálu s uzavřenou pórovitostí)
ρ_{sk}- skutečná hustota (hustota pórovitého materiálu se zahrnutím celkové pórovitostí)
ρ_{PUR} – hustota polyuretanu
ρ_f – hustota plniva
ρ_i – hustota i-té složky v kompozitním materiálu
σ – napětí, pevnost
σ_0 –pevnost nepórovitého materiálu (tam, kde je převzato z literatury)
$\sigma_{,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu
$\sigma_{1,Fmax}$, $\sigma_{2,Fmax,}$ $\sigma_{3,Fmax...}$ $\sigma_{n-1,Fmax}$ $\sigma_{n,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
$\sigma_{1n,Fmax}$, $\sigma_{2n,Fmax,}$ $\sigma_{3n,Fmax}$ ... $\sigma_{n-1,n,Fmax,}$ $\sigma_{nn,Fmax}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
$\sigma_{c,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu kompozitu
$\sigma_{m,Fmax}$ – napětí na mezi pevnosti v tahu matrice

$1\text{-}v_f$– objemový zlomek meziprostoru
$A_{1,Fmax}$, $A_{2,Fmax,}$ $A_{3,Fmax...}$ $A_{n-1,Fmax}$ $A_{n,Fmax}$ – A_{Fmax} (o 2 řádky níže) pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
$A_{1n,Fmax}$, $A_{2n,Fmax,}$ $A_{3n,Fmax}$ ... $A_{n-1,n,Fmax,}$ $A_{nn,Fmax}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
A_{Fmax} – měrná energie potřebná na vytažení vzorku o jednotkovém objemu do meze pevnosti
$A_{c,Fmax}$ – A_{Fmax} pro kompozitní materiál
$A_{m,Fmax}$ – A_{Fmax} pro matrici
BR – butadienová pryž
DBTDL – dibutylcín dilaurát
DMA – dynamicko-mechanická analýza
DSC – diferenční kompenzační kalorimetrie
E – modul pružnosti v tahu
E_0 – modul pružnosti v tahu nepórovitého materiálu (tam, kde je převzato z literatury)
E_1, E_2, E_3... E_{n-1}, E_n – modul pružnosti v tahu pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál
E_{1n}, $E_{2n,}$ $E_{3n...}$ $E_{n-1,n,}$ E_{nn} – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
E_c – modul pružnosti v tahu kompozitu
E_m – modul pružnosti v tahu matrice
E_{mn} – modul pružnosti v tahu pórovité matrice
F – síla
hm. % - hmotnostní procenta

HNBR – hydrogenovaný nitrilový kaučuk
l – délka
m – hmotnost
M – molekulová hmotnost
MDI (methylendifenyldiisokyanát)
M_n – číselně střední molekulová hmotnost
M_w – hmotnostně střední molekulová hmotnost
n – celková pórovitost
n_1, n_2, n_3... n_{n-1} n_n – celková pórovitost 1, 2, 3 až n-složkového materiálu
n´ - uzavřená pórovitost
n_m – pórovitost matrice
n_p – zaplnění meziprostoru
n_{p1}, n_{p2}, n_{p3}... $n_{p,n-1}$ n_{pn} – zaplnění meziprostoru v 1, 2, 3 až n-složkovém materiálu
NR – přírodní pryž
obj. % – objemová procenta
p.a. – čistota chemikálií „pro analýzu“
PUR – polyuretan
R^2 – koeficient determinace
S – plocha
SBR – styren-butadienová pryž
SEM – skenovací elektronová mikroskopie
$S_{1,rel}$, $S_{2,rel}$, $S_{3,rel}$ ... $S_{n-1,rel}$, $S_{n,rel}$ – relativní plocha pod tahovou křivkou do meze pevnosti pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
$S_{1n,rel}$, $S_{2n,rel}$, $S_{3n,rel}$ ... $S_{n-1,n,rel}$, $S_{nn,rel}$ – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
$S_{m,rel}$ – relativní plocha pod tahovou křivkou při tahu matrice do meze pevnosti
TDI – toluendiisokyanát
T_g – teplota skelného přechodu
TGA – termogravimetrie
V – objem
v – objemový zlomek
v_f – objemový zlomek plniva
v_{f1}, v_{f2}, v_{f3}... $v_{f,n-1}$ v_{fn} – objemový zlomek plniva v 1, 2, 3 až n-složkovém materiálu
$v_{f(nep)}$ – objemový zlomek plniva při zanedbání pórovitosti materiálu
v_i – objemový zlomek i-té složky v kompozitním materiálu
v_m – objemový zlomek matrice
v_{m2} – objemový zlomek matrice v 2-složkovém materiálu
$v_{m(nep)}$ – objemový zlomek matrice při zanedbání pórovitosti materiálu
$v_{PUR(nep)}$ – objemový zlomek polyuretanu při zanedbání pórovitosti materiálu
z – sledovaná vlastnost (obecně)
z_1, z_2, z_3... z_{n-1}, z_n – sledovaná vlastnost (obecně) pro 1, 2, 3 až n-složkový nepórovitý materiál (nevyztužený)
z_{1n}, z_{2n}, z_{3n}... $z_{n-1,n}$ z_{nn} – viz předchozí, jen pro pórovité materiály
z_c – hodnota sledované vlastnosti pro kompozitní materiál
z_m – hodnota sledované vlastnosti pro matrici
z_{mn} – hodnota sledované vlastnosti pro pórovitou matrici

9 ŽIVOTOPIS

Osobní údaje:

Jméno: Miroslav Černý
Adresa: Pod Rybníčkem 328, 69142 Valtice
Datum narození: 1.5.1988
e-mail: xccerny2@fch.vut.cz, miro.ce@centrum.cz

Vzdělání:

2007-2010 VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, získán titul Bc. (bakalářská práce: Polymerní nanokompozity - metody přípravy)

2010-2012 VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Chemie, technologie a vlastnosti materiálů, získán, získán titul Ing. (diplomová práce: Vinylové předpolymery - metody přípravy a využití)

2012-2017 VUT v Brně, Fakulta chemická, obor Makromolekulární chemie, doktorské studium – stále trvá (dizertační práce: Hybridní směsi na bázi recyklovaných plastů)

Zaměstnání:

2014-2015 výzkumný pracovník – student Ph.D. – Středoevropský technologický institut (projekty Materis a Start Up)

Pedagogická činnost:

Obecná a anorganická chemie I – cvičení
Výrobní technologie polymerů, kompozitů a silikátů – exkurze do výrobních podniků

Publikace:

ČERNÝ, M.; JANČÁŘ, J. *Kompozity založené na polyuretanovém pojivu a drcené pryži a efekt přidané výztuže.* JUNIORSTAV 2015 Sborník abstraktů Proceedings. Brno: LITERA BRNO, 2015. ISBN: 978-80-214-5091- 2.

PILÁTOVÁ, I.; KÁBELOVÁ, B.; ČERNÝ, M. *Názvosloví anorganických sloučenin a základy chemických výpočtů.* Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. s. 3-205. ISBN: 978-80-214-5399- 9.

ČERNÝ, M.; JANČÁŘ, J. Composites based on polyurethane-urea and ground rubber from car tyres: relation between structure and properties. *Chemical Papers,* 2017, roč. 71, č. 6, s. 1119-1127. ISSN: 0366-6352.