

Charakterizace strukturních změn membrán vystavených tepelnému a mechanickému namáhání

Bc. Libor NOVÁK

Diplomová práce
2013



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2012/2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Libor Novák**
Osobní číslo: **T11097**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Charakterizace strukturních změn membrán
vystavených tepelnému a mechanickému namáhání**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte rešerši na zadané téma s využitím doporučené literatury a databázových informačních zdrojů.
2. Na základě získaných informací z literatury a informací předaných od výrobce ochranných pracovních pomůcek (rukavic) vystavte dodané vzorky (membrány) tepelnému a mechanickému namáhání tak, aby tyto změny co nejvíce odpovídaly reálnému namáhání membrány při běžném používání.
3. Namáhané vzorky charakterizujte pomocí dostupných technik z hlediska strukturních změn (AFM, SEM, 3D-RTG, optická mikroskopie, atd.)
4. Namáhané vzorky charakterizujte pomocí dostupných technik z hlediska mechanických změn (tahové zkoušky, DMA, odolnost proti oděru), respektive tepelné stability (TGA, DSC).
5. Všechny získané výsledky přehledně diskutujte a srovnajte v závěrečných kapitolách diplomové práce.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. ČSN EN 659 + A1 (83 2366) – Ochranné rukavice pro hasiče. Praha: Český normalizační institut, 2008.
2. Militký, J.: Technické textilie. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-170-1.
3. ČSN EN 407 (83 2326) – Ochranné rukavice proti tepelným rizikům (teplu a/nebo ohni). Praha: Český normalizační institut, 2005.
4. ČSN EN 702 (83 2752) – Ochranné oděvy – Ochrana proti teplu a ohni – Zkušební metoda pro stanovení prostupu tepla ochranným oděvem nebo jeho materiály při dotyku. Praha: Český normalizační institut, 1996.
5. ČSN EN 388 (83 2350) – Ochranné rukavice proti mechanickým rizikům. Praha: Český normalizační institut, 2004.
6. Mironov, V. L.: Fundamentals of Scanning Probe Microscopy. The Russian Academy of Science, Nizhny Novgorod, 2004.
7. Incropera, F. P. et. al.: Fundamentals of Heat and Mass transfer, John Wiley & Sons, 2007, ISBN 978-0-471-45728-2.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Antonín Minařík, Ph.D.

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

8. února 2013

Termín odevzdání diplomové práce:

24. května 2013

Ve Zlíně dne 11. února 2013



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:

Obor:

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezahnuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení. Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Byly testovány strukturální, mechanické a termální vlastnosti vybraných vzorků textilií, usní a membrán vystavených degradačním účinkům sálavého tepla. Pro účely těchto testů byla optimalizována funkce speciálního zařízení pro testování odolnosti materiálů vůči sálavému teplu, spolu s jeho kalibrací a nastavením. Tepelně degradované vzorky byly testovány vzhledem k jejich změně pevnosti v tahu, odolnosti vůči oděru, termální stabilitě (TGA, DTA), složení (FTIR) a mikrostrukturním změnám v povrchu (SEM). Z výsledků práce lze usuzovat na vhodnost a vypovídající hodnotu jednotlivých metod pro stanovení stupně degradace vybraných materiálů. Dále výsledky vypovídají o vlastnostech jednotlivých materiálů vzhledem k jejich praktické aplikaci, a to zejména s ohledem na maximální dobu expozice vůči sálavému teplu o vysoké intenzitě s následným oděrem při použití.

Klíčová slova: sálavé teplo, odolnost, degradace, mechanické testy, termální stabilita, struktura.

ABSTRACT

Structural, mechanical and thermal properties were tested for materials of selected textiles, leathers and membranes exposed to degradation effects of radiant heat. For the purpose of these tests were optimized functions of special equipment for testing material resistance to radiant heat, along with its calibration and settings. Thermally degraded samples were tested due to their changes in tensile strength, abrasion resistance, thermal stability (TGA, DTA), compositions (FTIR) and microstructural changes in the surface (SEM). From the results of the work can be deduced the relevance and predictive value of different methods for determining the degree of degradation for selected materials. Furthermore, the results demonstrate the properties of materials due to their practical applications, especially with regard to the maximum duration of exposure to the radiant heat of a high intensity, followed by abrasion during use.

Keywords: radiant heat, resistance, degradation, mechanical tests, thermal stability, structure.

Tímto bych chtěl velmi poděkovat mému vedoucímu diplomové práce Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. za jeho péči, trpělivost a pomoc při jejím vypracování. Také bych mu rád poděkoval za veškeré cenné rady, které mi poskytl, čas který mi obětoval a v neposlední řadě také za pomoc při práci v laboratoři. Dále bych chtěl poděkovat firmě Holík International a hlavně vedoucímu vývojového oddělení Tomáši Skřivánkovi za vstřícnost a ochotu poskytnout pomoc při zpracování. Velké poděkování patří bezesporu i celé mé rodině a také mé přítelkyni, která mě ve studiu aktivně podporuje.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....
Podpis studenta

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 FUNKCE OCHRANNÝCH PRACOVNÍCH POMŮCEK - RUKAVIC	12
1.1 FUNKCE A VÝZNAM HASIČSKÝCH RUKAVIC	12
1.2 SLOŽENÍ A FUNKCE JEDNOTLIVÝCH ČÁSTÍ HASIČSKÉ RUKAVICE	14
1.3 VÝZNAM A FUNKCE MEMBRÁN POUŽITÝCH V OCHRANNÝCH RUKAVICÍCH	16
2 OCHRANNÉ TEXTILIE A USNĚ.....	20
2.1 KEVLAR.....	21
2.2 NOMEX.....	21
2.3 TWARON.....	22
2.4 PBI (POLYBENZIMIDAZOL)	22
2.5 PŘÍRODNÍ USEŇ	23
3 DEGRADACE MATERIÁLŮ	25
3.1 MECHANODEGRADACE.....	27
3.1.1 Excitovaný stav	28
3.1.2 Disipace energie	28
3.1.3 Kryogenní mletí.....	29
3.2 FOTODEGRADACE.....	29
3.2.1 Foton	29
3.2.2 Kvantový výtěžek.....	32
3.3 RADIAČNÍ DEGRADACE.....	33
3.3.1 Energie vazeb	33
3.3.2 Druhy chemických vazeb	34
3.3.2.1 Kovalentní vazba	34
3.3.2.2 Koordinačně-kovalentní vazba	34
3.3.2.3 Iontová vazba	34
3.3.2.4 Kovová vazba	34
3.3.3 Hustota elektronového páru	36
3.3.4 Vazby násobné	37
3.3.5 Druhy ionizačního záření	38
3.4 CHEMODEGRADACE	42
3.4.1 Solvolýza.....	42
3.4.2 Ozonizace	43
3.4.2.1 Nečistoty v ovzduší.....	43
3.4.2.2 Rozpouštědla.....	44
3.5 BIODEGRADACE	45
3.5.1 Enzym.....	45
3.6 TERMODEGRADACE.....	46
3.6.1 Teplo	46
3.6.1.1 Kalorimetrie	47
3.6.2 Šíření tepla	48

3.6.2.1	Šíření tepla vedením	48
3.6.2.2	Šíření tepla prouděním	48
3.6.2.3	Šíření tepla sáláním	49
3.6.3	Průběh a podmínky tepelné degradace	50
3.6.4	Princip odolnosti vůči teple	52
4	PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO ŘÍZENOU DEGRADACI A TESTOVÁNÍ.....	56
4.1	DĚLENÍ VZORKŮ PRO TESTOVÁNÍ.....	56
5	ZAŘÍZENÍ PRO TESTOVÁNÍ ODOLNOSTI VŮČI SÁLAVÉMU TEPLU.....	60
5.1	TEPELNĚ DEGRADAČNÍ ZKOUŠKA	61
6	MĚŘICÍ A CHARAKTERIZAČNÍ METODY	66
6.1	ZKOUŠKA PEVNOSTI V TAHU	66
6.2	SPEKTROSKOPICKÁ ANALÝZA (FTIR).....	68
6.3	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA	71
6.4	ZKOUŠKA STÁLOSTI PŘI ODĚRU A OTĚRU	72
6.5	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM)	73
7	VÝSLEDKY A DISKUZE	75
7.1	TEPELNĚ DEGRADAČNÍ ZKOUŠKA – KALIBRACE A NASTAVENÍ ZAŘÍZENÍ.....	75
7.2	VLASTNOSTI A ODOLNOST ARAMIDOVÉHO ÚPLETU SE SILIKONOVÝM ZÁTĚREM (BOROLON).....	79
7.3	VLASTNOSTI A ODOLNOST MATERIÁLU NOMEX DELTA TA S PVC ZÁTĚREM	87
7.4	VLASTNOSTI A ODOLNOST HOVĚZINOVÉ ŠTÍPENKY	98
7.5	VLASTNOSTI A ODOLNOST HOVĚZINOVÉ LÍCOVKY	106
7.6	VLASTNOSTI A ODOLNOST PTFE A PU MEMBRÁN.....	114
8	SHRNUTÍ HLAVNÍCH VÝSLEDKŮ PRÁCE.....	123
9	ZÁVĚR.....	126
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	127
	SEZNAM OBRÁZKŮ	132
	SEZNAM TABULEK.....	136

ÚVOD

Dnes a denně se setkáváme s mnoha případy, kdy je zapotřebí rychlý zásah záchranných jednotek, respektive hasičských záchranných sborů, v mnoha situacích, ať už se jedná o autonehody, likvidace chemických havárií anebo o požáry. Při takovýchto situacích je samozřejmostí, že tito lidé nemohou efektivně řešit tyto nenadálé situace pouze „holýma“ rukama a musejí se před nepříznivými vlivy chránit, aby sami neutrpěli žádná poranění. Z tohoto důvodu se klade velký důraz na kvalitu jejich vybavení.

Nedílnou součástí hasičského ochranného vybavení jsou rukavice, které patří bezesporu mezi jeho nejdůležitější část. A to zejména vzhledem k tomu, že v drtivé většině úkonů, které hasiči při záchranných akcích vykonávají, potřebují své ruce a ty jsou nejvíce vystaveny rizikům z hlediska popálení nebo poranění při hašení ohně či odklizení žhnoucích předmětů. Dále při těchto operacích hrozí rovněž nebezpečí kontaminace pokožky rukou uniklými nebezpečnými chemickými látkami, krví, bakteriemi, atd.

Jedním z předních výrobců ochranných pomůcek pro zásahové jednotky je firma Holík International [19], která již poměrně dlouho navrhuje a vyvíjí rukavice a další pomůcky, které dokáží efektivně chránit nositele před výše uvedenými nežádoucími vlivy a riziky. Takovéto produkty musí splňovat spoustu kritérií a norem, aby mohly být použity v terénu. Jedná se převážně o kompozitní strukturu a soustavy složené z více různorodých vrstev, převážně polymerních materiálů plnících různé funkce z hlediska pevnosti v tahu, odolnosti vůči oděru, tepelné odolnosti, paropropustnosti, atd.

Tato diplomová práce byla zpracována ve spolupráci a za podpory firmy Holík International, která jak bylo uvedeno výše vyrábí a vyvíjí nové typy ochranných pracovních podmínek pro zásahové jednotky.

Hlavním cílem této práce je optimalizovat funkci speciálně vyvinutého zařízení pro tepelnou degradaci materiálů vystavených sálavému teplu. Provést kalibraci tohoto zařízení a aplikovat jej pro testování vybraných typů materiálů (tkanin, usní a membrán). Dále provést charakterizaci a srovnání testovaných materiálů vystavených účinkům sálavého tepla z hlediska změn pevnosti v tahu, odolnosti vůči oděru, tepelné stability, složení, a mikrostrukturních změn v povrchu.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 FUNKCE OCHRANNÝCH PRACOVNÍCH POMŮCEK - RUKAVIC

1.1 Funkce a význam hasičských rukavic

Při mnoha profesích je vyžadováno nejrůznějších ochranných pomůcek, aby nedocházelo nebo se alespoň minimalizovalo riziko úrazu pracovníků. V našem případě budeme rozebírat ochranné pomůcky pro hasiče, tudíž je kladen důraz na to, aby tito pracovníci nepřišli k úrazu vlivem velkého tepla, se kterým přicházejí při požárech do kontaktu. Samozřejmě výbavy hasiče je celý požární oblek, který ovšem není předmětem našeho zájmu.

Hasičské rukavice musejí chránit ruce hasičů při zásahu a musí splňovat normu ČSN EN 659:2004, která se skládá z dalších norem se všeobecnými požadavky na rukavice (ČSN EN 420:2004) a taktéž by měla být rukavice odolná proti mechanickému namáhání jako je trhání, probodnutí či oděru dle ČSN EN 388:2004. Z tohoto důvodu jsou rukavice pro hasiče tvořeny z několika vrstev různých materiálů, zajišťujících jejich požadované vlastnosti a především vysokou ochranu vůči sálavému a kontaktnímu teplu dle normy ČSN EN 407. Zároveň musí také nositeli poskytnout ochranu vůči promočení a chemikáliím. [14-18]

V rámci požadavků od výrobce rukavic bylo nezbytné vybrat stěžejní druhy materiálů pro vlastní testování, které jsou k výrobě běžně používány. Tyto materiály jsou podrobněji popsány v doplňku z kapitoly I.

Výrobce mimojiné disponuje širokou nabídkou různých druhů ochranných rukavic, které se liší složením a počtem použitých vrstev. Firma Holík International rukavice vyrábí ve 3 základních produktových řadách, a to celotextilní, kožené a kombinované. Základní skladba rukavic vychází ze čtyřvrstvého sendviče materiálů jako Nomex, Kevlar, PBI, Kermel a termostabilní kůže. Jako příklad mohou být uvedeny rukavice čtyřvrstvé textilní s membránou, jejichž základní a nosnou vrstvou pro hřbet rukavice je extra odolný materiál PBI a dlaň je vyrobena z kevlaru se silikonovým povrstvením. Dalším typem jsou rukavice podobné, jen místo PBI je jako základ použit materiál Nomex a další typ rukavice, která je

celokožená a základní a nosnou vrstvu tvoří speciálně upravená, teplu, vodě a oděru odolná hovězí lícová useň. [19]



Obrázek 1: Hasičská zásahová rukavice HARLEY 8037 se základem PBI [19]



Obrázek 2: Hasičská zásahová rukavice ANAHI 8042 se základem Nomex [19]



Obrázek 3: Hasičská zásahová rukavice TAYA 8039 se základem hovězí usně [19]

1.2 Složení a funkce jednotlivých částí hasičské rukavice

Jak již bylo stručně uvedeno v předchozím odstavci, ochranné rukavice pro hasiče jsou vyráběny v sendvičových strukturách většinou se čtyřmi vrstvami materiálů, které mají své specifické funkce. Všechny tyto materiály a jejich skladby musí odolávat vysokým teplotám a mechanickým rizikům. Například může být tvořena shora nejčastěji hověžinou usní s voděodolnou, termostabilní a nehořlavou úpravou, membránou jako střední vrstvou a kevlarovou pleteninou vespod. [14]

Pokud budeme brát v úvahu tři uvedené výrobky dodavatele, můžeme uvést jejich složení o něco podrobněji.

Jako první se podíváme na celotextilní rukavici uvedenou na obrázku 1. Jedná se o typ HARLEY 8037. Je to čtyřvrstvá textilní rukavice s membránou.

1. Hřbetní vrstva

Tento typ vrstvy je nejdůležitější. V tomto případě je nosnou vrstvou hřbetní části extra odolný materiál PBI (polybenzimidazol). Ten zvyšuje ochranu proti mechanickým a tepelným rizikům. Systém kožených výztuh s vnitřní protiúderovou výplní vytváří vysokou ochranu kloubů. Tyto prvky výrazně zvyšují ochrannou funkci rukavice proti mechanickým rizikům.

2. První vrstva vnitřní části

Tuto vrstvu tvoří aramidová textilie, která je složena z technického Kevlaru a Nomexu a zvyšuje odolnost proti teplu, oděru a prořezání.

3. Druhá vrstva vnitřní části

Vnitřek rukavice obsahuje vysoce prodyšnou a voděodolnou membránou. Ta mimo jiné tvoří i bariéru proti bakteriím, krvi a chemickým látkám.

4. Vnitřní (dlaňová) vrstva

Tato vrstva představuje podšívku, tedy bezprostřední ochranu ruky. Je vyrobena ze 100% Kevlaru, který je z rubové strany tkaný a z lícové netkaný. Je velmi odolný vůči oděru, samozřejmě teplu a také je pružný a tím poskytuje vysokou citlivost a komfort při práci.

Jednotlivé vrstvy vnitřní části rukavice můžeme vidět seskládané v řezu na obrázku 4.

Druhou uvedenou rukavicí je typ ANAHI 8042 (viz. obrázek 2). K tomuto produktu není zapotřebí žádný zvláštní popis, jelikož se velmi podobá předchozímu typu, ovšem v tomto případě tvoří základní hřbetní vrstvu materiál Nomex místo PBI.

Třetím a posledním příkladem je celokožená ochranná pracovní rukavice TAYA 8039, uvedená na obrázku 3. Základní a nosnou vrstvou tvoří speciálně upravená, teplu, vodě a oděru odolná hovězí lícová useň. Díky těmto úpravám zajišťuje maximální citlivost a komfort. Na hřbetu je pak použita kevlarová výztuha, protože poskytuje lepší ochranu v místech s předpokládanou nejvyšší expozicí tepelné energie. Na dlaňovou část je použita kožená výztuha. V dalších vrstvách je složení totožné s předchozími výrobky.

Tyto unikátní skladby materiálů umožňují použití rukavic v extrémních podmínkách při zachování vynikající citlivosti uživatele. [19]

Jednotlivé materiály jsou dále popsány v kapitole o ochranných textiliích. Na obrázku 4 je zobrazen řez rukavicí a ukázka používaného složení.



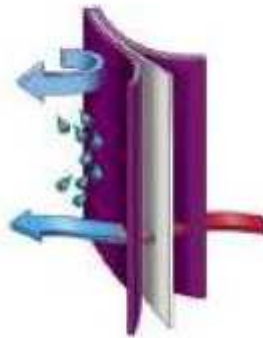
Obrázek 4: Řez rukavicí a ukázka složení sendviče [19]

1.3 Význam a funkce membrán použitých v ochranných rukavicích

Membrány jsou nedílnou součástí ochranných rukavic pro hasiče, jelikož zajišťují jak voděodolnost, tak ochranu vůči průniku krve, bakterií a chemikálií, jak bylo uvedeno výše. Zde se může jednat o membrány polopropustné nebo neprodyšné. Polopropustné membrány mají za úkol udržet ruce zasahujícího hasiče v suchu a zároveň odvádět páry vzniklé pocením, čili nepropouští vodu, ale propouští plyny. U membrán se nejedná o impregnaci nebo zátěr, ale o speciální samostatnou vrstvu, která je díky své struktuře schopna propustit molekuly vodní páry a zabránit průchodu kapkám vody. Membrána je volně vložena mezi podšívku a svrchní materiál, čímž se zachovávají její parametry. Nejčastěji se vyznačují vysokým vodním sloupcem, který se udává jako výška vodního sloupce v milimetrech. Od 2000 mm se membrána považuje za nepromokavou, nicméně pro tyto speciální aplikace je

vyžadována hodnota 7000 – 20000 mm, z důvodu prudkého poklesu nepromokavosti při mechanickém namáhání. Prodyšností membrány rozumíme schopnost materiálu propouštět vodní páry vzniklé právě od potu lidského těla a udává se v gramech páry, která může projít přes metr čtvereční látky za 24 hodin a celková prodyšnost rukavice je omezena jen svrchním materiálem. [21, 45]

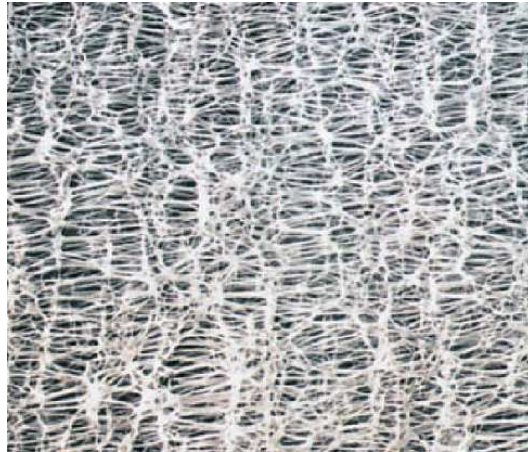
Funkce membrány je dána mikroporézní strukturou, kde vzduch a páry s nízkou povrchovou energií skrze póry projdou, naopak voda s vysokou povrchovou energií ne (viz. obrázek 5).



Obrázek 5: Schéma voděodolnosti a propouštění par [25]

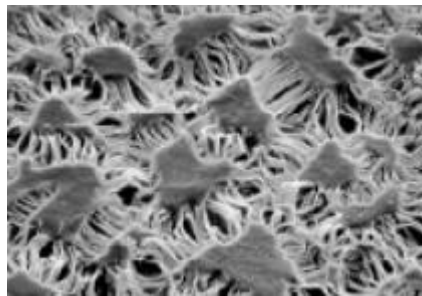
Polymery, které se používají k výrobě takových membrán jsou především PTFE (polytetrafluorethylen) a PU (polyuretan).

PTFE (teflon) je výborný k tomuto použití hlavně díky své struktuře, která obsahuje velmi silné vazby mezi atomy a tím dělá tento materiál téměř netečný vůči všem druhům chemikálií, ovšem důležité je právě umístění membrány ve střední části výrobku a vyvarování se vystavení příliš vysokým teplotám, poněvadž při teplotách kolem 260°C již začíná významně ztrácet své vlastnosti. Membrány z PTFE se vyrábí pod obchodní značkou Gore-tex, které se ve velmi tenkých vrstvách vyznačují právě výskytem mikropórů schopných propouštět páry, ale zabránit průniku vody. Póry vznikají mechanickou expanzí při výrobě (viz. obrázek 6). Její výroba je navíc velmi efektivní, protože vyžaduje pouze velmi malé množství polymeru. [21, 22, 25, 45]



Obrázek 6: Snímek hydrofobní struktury PTFE membrány [26]

PU membrány se vyrábí vrstvením, aby se dosáhlo vyšší difúzní schopnosti a nepronikavosti, kterou zajišťuje taktéž díky své struktuře (viz. obrázek 7). Nutno dodat, že PU membrány se oproti PTFE daleko lépe lepí.



Obrázek 7: Hydrofilní PU zátěr na tkanině, tvořící membránu [25]

Nutno říci, že obecně a nejčastěji při výrobě voděodolného oblečení se membrány vyrábí nanášením (zátěrem) na původní tkaniny.

Na tomto místě je nutno dodat, že hasičské rukavice neobsahují pouze PTFE a PU membrány, ale že jsou vybaveny i dalšími membránami, a to hlavně PVC zátěrem, kterým je opatřena tkanina Nomex a silikonový zátěr na aramidové podšívce.

PVC zátěr na Nomexu je polopropustnou membránou, jejíž funke je obdobná jako u PU nebo PTFE membrány, a to zabránit průniku vody dovnitř rukavice při zachování její prodyšnosti.

Naopak silikonový zátěr na aramidové podšívce patří do kategorie neprodyšných vrstev, které slouží jako zesílení nejvíce namáhaných částí výrobku a tedy nepropouští žádné kapaliny ani plyny dovnitř ani ven a zlepšuje mechanické vlastnosti rukavice. [19, 44-46]

Ovšem membrány, i přes to, že jejich funkce je neoddiskutovatelná, tvoří nejpodstatnější část rukavice. Nejvýznamnějšími částmi rukavice jsou svrchní materiály, které přicházejí do přímého kontaktu s tepelnými a mechanickými vlivy. Tyto typy materiálů jsou podrobněji popsány v následující kapitole.

2 OCHRANNÉ TEXTILIE A USNĚ

Některé profese mají zvýšené požadavky na ochranu nositele při výkonu práce. Mezi hlavní takovéto profese patří bezesporu policisté, u kterých je nutno zabránit mechanickému poškození a zranění vlivem fyzických útoků, dále armáda, kde figuruje tentýž faktor spolu s dalšími, jako jsou zranění způsobená pádem, nárazem či zásahem ze střelných zbraní a výbušnin a zajisté také hasiči, u kterých je nutné zabránit jak poranění při odklizení nehod a požárů, tak hlavně popálenin vlivem rozžhavených předmětů a vystavení přímému působení plamene.

Nejlepší odolnost proti těmto vlivům mají coby do materiálů, ze kterých lze vyrobit oděv, některá polymerní vlákna, jejichž polymerní řetězce a struktura je tvořena z aromatických jader, jelikož tyto mají velmi vysokou odolnost vůči vzniku a působení volných radikálů čili rozpadu chemických vazeb a tedy degradačním procesům. Nejčastěji jsou to aromatické polyamidy.

Velmi důležitá je nehořlavost těchto vláken, pokud chceme zabránit vznícení a vzniku popáleniny u zásahového pracovníka. Hořlavost, respektive nehořlavost materiálu lze vyjádřit limitním kyslíkovým číslem, které udává obsah kyslíku ve směsi s dusíkem, potřebný k tomu, aby hořel, přičemž vlákna a materiály nehořlavé mají toto číslo 26% a vyšší. [14, 38] Limitní kyslíkové číslo se vypočítá podle vzorce:

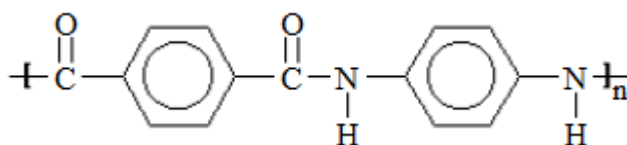
$$LOI = \frac{O_2}{N_2 + O_2} \cdot 100\% \quad (1)$$

Mezi vybrané příklady výše uvedených typů materiálů patří:

- a) Kevlar
- b) Nomex
- c) Twaron
- d) Polybenzimidazol (PBI)

2.1 Kevlar

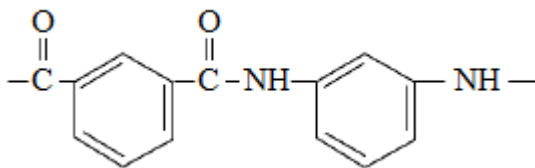
Kevlar je jedním z aromatických polyamidů (viz. obrázek 8). Právě prostřednictvím benzenových jader jsou řetězce tohoto aramidu pevné, jelikož zde působí mezi molekulami silné chemické vazby, přesněji vodíkové můstky, díky kterým je vysoce krystalický. Tento materiál si zachovává své vlastnosti jako je stabilita a pevnost jak při vysokých, tak při velmi nízkých teplotách, při nízkých má dokonce tyto vlastnosti lepší. Kevlar je též dobře odolný vůči oděru, jeho jedinou nevýhodou je relativně velká navlhavost a hlavně nedobrá odolnost vůči fotodegradaci, tedy vůči účinkům UV záření. Jeho nehořlavost dokazuje i 30% LOI. Mezi značné nevýhody patří i obtížné zpracování tohoto vlákna, právě kvůli jeho vysoké pevnosti. [14, 38]



Obrázek 8: Strukturální vzorec Kevlaru [30]

2.2 Nomex

Nomex je aramidové vlákno taktéž ze skupiny aromatických polyamidů, ovšem na rozdíl od výše zmíněného kevlaru, který má uspořádání řetězců para-, jsou jeho řetězce uspořádány do struktury meta- (viz. obrázek 9). Nomex je vlákno s vysokou tepelnou odolností, ale také má vysokou elektricky izolační schopnost, dobrou odolnost vůči chemikáliím a mimo jiné také dobrou pevnost v tahu, i když nižší než kevlar. Taktéž nehořlavost je vůči kevlaru o něco nižší, tomu odpovídá 26% LOI, ale i tak se stále řadí mezi nehořlavé materiály. Může být dlouhodobě vystaven teplotám až 300°C, aniž by ztratil své vlastnosti. [14, 20]



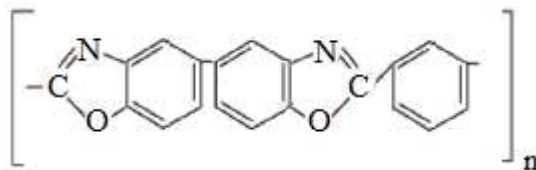
Obrázek 9: Strukturální vzorec Nomexu [20]

2.3 Twaron

Twaron je vlákno velmi podobné kevlaru nejen po chemické a po strukturní stránce, ale i velmi podobných vlastností. Dlouhé molekulové řetězce s četnými meziřetězcovými vazbami dávají tomuto materiálu velmi vysokou pevnost. Pevnost Twaronového vlákna se nemění ani v opakovaném namáhání či odírání. Samozřejmostí je nehořlavost s LOI 29%, což je lepší než u Nomexu. Ovšem vysoká pevnost Twaronu výrazně klesá s rostoucí teplotou, přičemž teplota tání tohoto materiálu je 482°C. [14]

2.4 PBI (polybenzimidazol)

Stejně jako vlákna, o kterých byla řeč výše, patří i PBI do skupiny aromatických polyamidů se svou typickou strukturou řetězců, díky které vyniká výjimečnou tepelnou i chemickou odolností. Z uvedených materiálů je jeho tepelná odolnost dokonce nejlepší, jelikož se rozpadá v kyslíkové atmosféře až při 450°C a v dusíkové až dokonce při 1000°C. S LOI 45% naprosto vyniká mezi ostatními uvedenými tepelně odolnými materiály, protože vydrží až 24 hodin při teplotě 330°C a v okamžiku, kdy již začne tepelně degradovat, uvolňuje pouze nepatrné množství zplodin. Nevýhodou je ovšem nízká odolnost vůči fotodegradaci a vysoká navlhavost PBI vláken. Vyrábí se z roztoku dimetylacetamidu za sucha, ale existuje i speciální metoda výroby za účelem snížení sražení při přímém kontaktu s plamenem, a to ve vodném roztoku kyseliny sírové s následným tepelným zpracováním (viz. obrázek 10). [14, 20, 38]



Obrázek 10: Strukturální vzorec PBI [20]

Vzhledem k rukavicím, které byly podrobeny bližšímu zkoumání, je vhodné uvést také dva další materiály, které patří do svrchní části zásahových rukavic, a to jsou hovězí kůže, respektive hovězí lícovka a hovězí štípenka. Tyto kůže jsou dodávány od výrobců zpracovatelských firem, které upravují živočišné kůže různými metodami, čili sekáním, činěním a impregnací plnivý a v takto předpřipraveném použitelném stavu dodávají pro další výrobu. Zajímavostí je, že již od výrobce kůží není ani nemůžou být garantovány stejné vlastnosti kůže, ať už lícovky nebo štípenky, u dvou různých vzorků, vzhledem k živočišnému původu, tedy jedná se o nehomogenní materiál. Výrobce kůží navíc dodává tloušťky kožených dílců s rozmezím 09, - 1,2 mm, což zajisté může ovlivnit některé mechanické vlastnosti prováděné v rámci experimentů diskutovaných v praktické části práce.

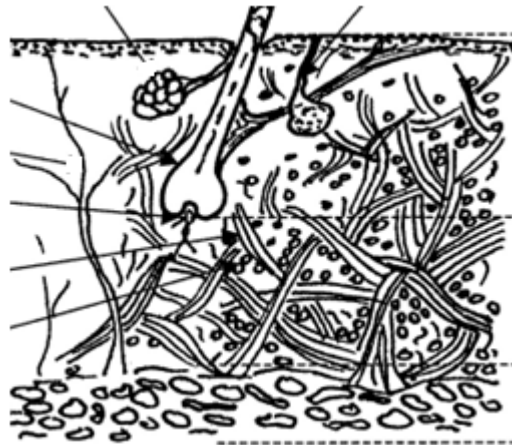
2.5 Přírodní useň

Přírodní useň je materiál, který vzniklá koželužským zpracováním kůže zvířat, a vlastnosti které má, jsou dány charakterem suroviny i všemi fázemi jejího zpracování. Musí svými vlastnostmi vyhovovat technologickým nárokům i požadavkům na užitnou hodnotu.

Tento materiál je plošně nehomogenní a nemá tvarovou paměť. Při používání se přizpůsobí tvarem. Nelze zajistit homogenní vlastnosti na jednom kusu usně, jelikož vlastnosti usně jsou ovlivněny mnoha faktory.

Pro vývoj rukavic, a to i hasičských, jsou nejpodstatnější hygienické vlastnosti usně. Mezi ně patří totiž navlhavost a vysychavost, což je schopnost vázat vodu a vlhkost v její mikroporézní struktuře a stejně tak schopnost tuto vlhkost uvolňovat. Dále propustnost pro páry a plyny a tepelně izolační schopnost.

Aby měla useň lepší vlastnosti, musí při jejím zpracování proběhnout činění. To je chemicko-fyzikální proces, kdy se ze surové kůže stává useň, za pomoci anorganických či organických činidel, přičemž účelem je zabránit kolagenovým vláknům, které kůže obsahuje, aby se slepily v tuhou rohovitou hmotu. Pokud je činění správně provedeno, je vzniklá useň odolnější vyšším teplotám, vodě, bakteriím, také se zlepšuje její odolnost vůči chemikáliím a je trvale pružná. [31]



Obrázek 11: Struktura kůže [31]

3 DEGRADACE MATERIÁLŮ

Při používání nějakého výrobku narazíme dříve nebo později na problém, že už dále není schopen plnit svou funkci, ke které byl určen, a to nezávisle na druhu materiálu, ze kterého byl vyroben. Mluvíme o degradaci materiálu.

Degradací materiálu obecně rozumíme změnu vlastností během jeho používání vlivem vnějších podmínek, díky nimž se tento materiál stává nevyhovujícím pro danou funkci.

Je důležité znát degradační mechanismy, jelikož jen tak lze mnohdy předcházet velkým škodám, které mohou mít degradované materiály na svědomí.

K degradaci materiálu dochází ze všeho nejčastěji již při samotném zpracování ve výrobě, kde působí na materiál faktory, způsobující jeho znehodnocování. Mezi nejvýznamnější patří teplo spolu s působícími mechanickými silami a přístupem kyslíku.

Dalším velkým obdobím degradace materiálu je povětrnostní stárnutí, kdy je materiál vystaven povětrnostním vlivům například při použití ve venkovním prostředí, kde na něj působí silné degradační faktory, jako je UV záření spolu s teplem a kyslíkem. Nemalou roli při degradačním procesu materiálu hrají také emise obsažené ve vzduchu.

Vzhledem k různému použití výrobku, resp. materiálu, rozlišujeme mezi degradací stárnutím a únavou. Pokud hovoříme o stárnutí, musíme uvažovat změny vlastností materiálu hlavně v závislosti na čase. Na druhou stranu, pokud hovoříme o únavě, musíme brát v úvahu výhradně změny vlastností materiálu v závislosti na působící síle.

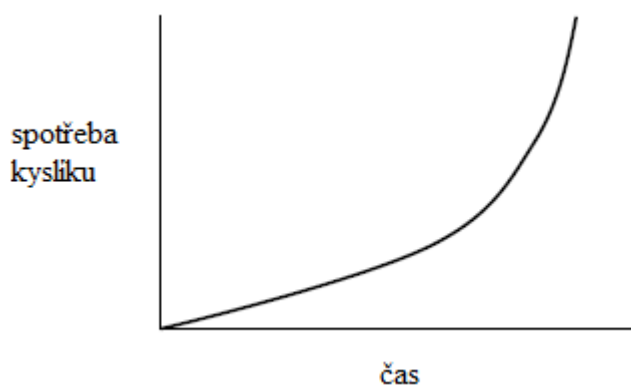
Materiál může degradovat různými procesy, které jsou přímo spojeny s jeho zpracováním a používáním. [1, 12, 41]

Tyto procesy jsou:

- a. Mechanická degradace (nebo-li mechanodegradace)
- b. Termická degradace (nebo-li termodegradace)
- c. Fotodegradace
- d. Radiační degradace
- e. Chemodegradace

f. Biodegradace

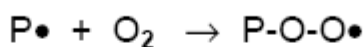
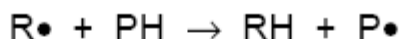
Mechanismus degradačních reakcí pak dále můžeme rozdělit podle toho, v jakém časovém rozmezí se uskutečňují. Pokud je reakční rychlost úměrná rychlosti iniciace, mluvíme o reakci v jednom kroku. Na rozdíl od toho ale mohou nastat případy, kdy při konstantní rychlosti iniciace rychlost degradace stále narůstá (viz. obrázek 12) a počet následných reakcí může být vysoký. V takovém případě hovoříme o řetězových reakcích. [1, 41]



Obrázek 12: Časová závislost spotřeby kyslíku u řetězových reakcí [1]

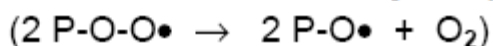
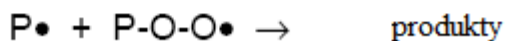
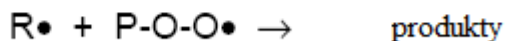
Oxidační řetězová reakce může vypadat například takto:

Iniciace: \longrightarrow radikál $R\bullet$ (štěpením kovalentní vazby)



Propagace: $P-O-O\bullet + PH \rightarrow P-O-O-H + P\bullet$

Terminace: $P\bullet + P\bullet \rightarrow$ produkty



3.1 Mechanodegradace

Mechanodegradace (též mechanická degradace nebo mechanochemie) vzniká v materiálu důsledkem mechanického pnutí a namáhání. Za povšimnutí stojí, že v průběhu mechanické deformace v anorganických látkách obvykle nevznikají žádné volné radikály. Kdežto v organických látkách a polymerech často ano, což je způsobeno tím, že dochází ke štěpení makromolekulárních řetězců.

K mechanodegradaci v materiálu dochází v různých procesech, které mohou nastat při zpracování, při výrobě, kam můžeme zařadit například míchání, odlévání, vstřikování apod.

V této fázi dochází v systému ke štěpení řetězců, což způsobuje vznik volných radikálů a tím se sníží celková stabilita materiálu. Při zpracování je ovšem obtížné rozlišit, zdali se jedná o mechanickou nebo tepelnou degradaci, poněvadž jsou zde za potřebí zvýšené teploty.

Bez pochyb je materiál vystaven mechanodegradaci i při úpravách pokud je různě sekán, řezán či je do něj vrtáno.

Pokud vezmeme v úvahu polymerní materiály v roztoku, je tato degradace důsledkem turbulentního toku nebo účinkem ultrazvuku, či jiných dějů. Experimentálně se pak zkoumají vlivy, které mohou mít na materiál v roztoku degradační účinek. Způsobů známe hned několik, například lze uvést zkoušku tokem v kapiláře nebo zkoušku pomocí rotačního viskozimetru či homogenizátoru. Výsledky těchto experimentů ukázaly, že v horším rozpouštědle a při nižší koncentraci někdy probíhá mechanodegradace rychleji.

A v neposlední řadě je materiál samozřejmě vystaven mechanodegradaci v samotných aplikacích při plnění dané funkce v podobě například tahových či tlakových sil.

Mechanismus tohoto druhu degradace materiálu probíhá tak, že působící mechanická energie vybudí molekuly uvnitř do tzv. excitovaného stavu. To znamená, že elektrony v elektronovém obalu atomu jsou přeneseny do hladin s vyšší energií, než ve které se běžně vyskytují. [1, 41, 43]

3.1.1 Excitovaný stav

Excitace je tedy jev, při kterém dochází k přechodu energetického stavu molekuly do vyšší energetické hladiny a to díky absorpci energie zvenčí. Excitace se může v hmotě projevit různě. V jednom pohledu makroskopickém se zvyšuje vnitřní energie systému, v jiném pohledu mikroskopickém dochází ke zvyšování rychlosti částic a zmiňovaným přeskokům elektronů mezi energetickými hladinami obalu atomu. Obecně platí, že jakákoliv hmota má sklon být v co nejméně energeticky náročném stavu, proto stabilita systému je tím nižší, čím větší je jeho excitace. [9]

To ovšem není jediný mechanismus mechanodegradace materiálu. Jako další typ můžeme uvést disipaci energie způsobenou klouzáním molekul a relaxací napětí, to je pokles mechanického napětí probíhající v čase, přičemž se nemění jeho deformace vnější silou anebo pokles vnitřního napětí, které do něj bylo vneseno například nepravidelností vnitřní struktury. [1, 9]

3.1.2 Disipace energie

Disipací energie rozumíme nevratnou přeměnu jednoho druhu energie na jiný druh energie. V technické fyzice se vyjadřuje většinou jako nechtěná přeměna v tomto případě mechanické energie na tepelnou, což provází vesměs každou transformaci energie, jelikož jak je všeobecně známo, energie nevzniká ani nezaniká, pouze se přeměňuje. Snadno se zde lze setkat s pojmem „anergie“, což je vlastně část celkové energie systému, kterou nelze přeměnit na mechanickou práci, čili z hlediska technického se jedná o bezcennou energii. Podíl anergie vzrůstá v systému s každou energetickou přeměnou. Opakem anergie je „exergie“, což je na rozdíl od anergie část energie z celkové vnitřní energie systému, kterou lze v ideálním případě přeměnit v mechanickou práci a s každou energetickou přeměnou podíl exergie v systému klesá.

I štěpení řetězců se řadí do mechanismů mechanodegradace, zde ovšem záleží na tuhosti materiálu. Podmínkou štěpení řetězců je hlavně koncentrace dostatečně velké energie po dostatečně dlouhou dobu. [2, 7]

Mechanodegradace obecně přispívá ke změnám vlastností při únavě materiálu.

3.1.3 Kryogenní mletí

K mechanické degradaci materiálu dochází pro představu například u procesu kryogenního mletí, kdy je většinou polymerní látka zchlazena pomocí kapalného dusíku přibližně na teplotu -196°C a při této teplotě mleta. Navíc zde působí riziko oxidace, což je velmi negativní proces degradace materiálu. Samozřejmostí zůstává mechanická degradace materiálu jako celku, který se při mletí dělí na menší kusy, čili dochází k mechanickému štěpení řetězců. V tomto případě lze ovšem pozorovat, že degradace materiálu nemusí být nutně jen na obtíž. U kryogenního mletí je zapotřebí degradace materiálu pro lepší zpracovatelnost a zvýšení kvality budoucího produktu. [4]

3.2 Fotodegradace

Materiál může a velmi dobře degraduje také prostřednictvím procesů fotochemických. Fotochemické reakce jsou aktivovány absorpcí světla, díky kterému systém získá aktivační energii potřebnou pro spuštění chemické reakce. Jedná se z části o studium elektromagnetického záření, protože světlo je složeno z proudu fotonů. [1]

3.2.1 Foton

Foton je totiž podle částicové fyziky elementární částice, jíž lze popsat jako kvantum elektromagnetické energie. Podle kvantové teorie Maxe Plancka se totiž světlo nešíří spojitě, nýbrž po kvantech energie podle zákona:

$$E = h \cdot f \quad (2)$$

kde:

E - energie

h - Planckova konstanta

f - frekvence

Foton má nulovou klidovou hmotnost a podle Comptonova jevu ho lze brát jako částici, která se sráží s elektrony v elektronovém obalu atomů materiálu a při této srážce ztrácí část své energie, díky čemuž mění vlnovou délku.

Vlnová délka fotonů se liší podle toho, jakou mají celkovou energii. Částicového charakteru fotony nabývají v případě, že jsou vysokoenergetické, tedy v případě že mají malou vlnovou délku, jako například radioaktivní γ záření, rentgenové záření a UV záření, čili vlnovou délku nižší, než je vlnová délka viditelného světla. Kdežto fotony s vlnovou délkou větší, než je viditelná oblast, jako infračervené záření a rádiové vlny, mají nízkou energii. [9]

Energii jednoho fotonu lze vypočítat dle vztahu:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (3)$$

kde:

E - energie

h - Planckova konstanta

c - rychlost světla ve vakuu

λ - vlnová délka elektromagnetického záření

V jednom molu, což je počet částic stejný, jako je počet atomů ve 12g izotopu uhlíku C12, je obsaženo N_A fotonů. Kde N_A je Avogadrova konstanta, čili přesně:

$$N_A = 6,022045 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \quad (4)$$

Tedy energie jednoho molu fotonů o vlnové délce λ [nm] je přibližně:

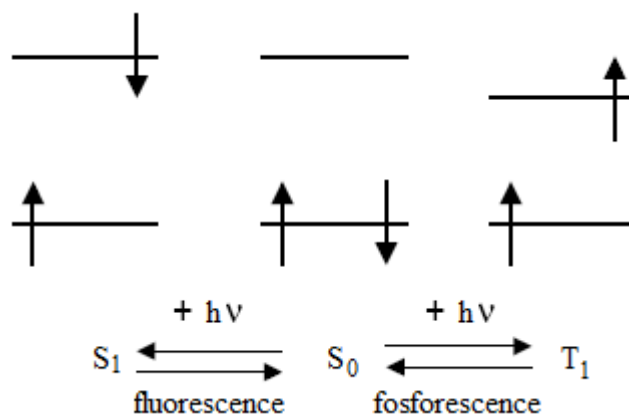
$$E = \frac{N_A \cdot h \cdot c}{\lambda} = \frac{1,197 \cdot 10^5}{\lambda} [\text{kJ} / \text{mol}] \quad (5)$$

Počet fotonů, které materiál absorbuje je roven počtu excitovaných vazeb, které následně vzniknou.

A s tím je spojena interakce záření s částicemi materiálu. Fotony s vlnovým charakterem a nízkou energií zanechají při průchodu materiál nezměněn. Pouze fotony s vysokou energií, které mají částicový charakter, mohou změnit strukturu materiálu, na který dopadají.

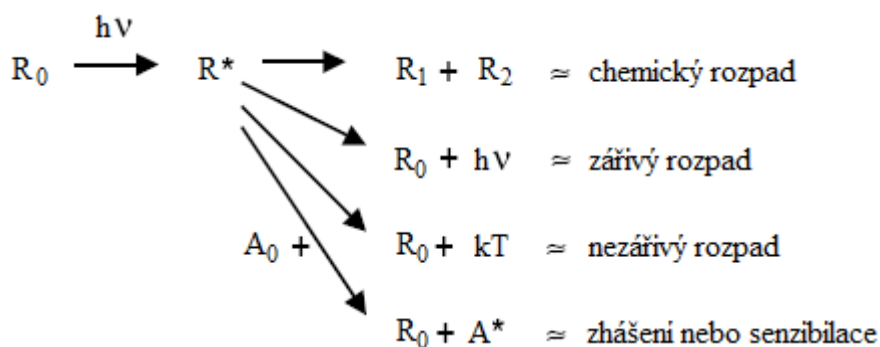
Molekulové orbitály se běžně nacházejí v základním stavu, tedy obvykle dva elektrony s opačným spinem. Pokud absorbují foton, excitují se chemické vazby a elektron přeskočí do neobsazeného orbitalu s vyšší energií. Zde mohou nastat dva stavy excitace, a to buď singletový stav anebo tripletový stav. Singletový stav je takový, v němž součet spinových kvantových čísel elektronů v molekule, tedy celkové spinové kvantové číslo S , je rovno nule, k čemuž dochází u molekul se sudým počtem elektronů. Polovina z nich má spinové kvantové číslo $+ \frac{1}{2}$ a druhá polovina má toto číslo rovné $- \frac{1}{2}$. Naopak tripletový excitovaný stav nastává, přejde-li molekula do tohoto stavu se dvěma nepárovými elektrony, čili tyto elektrony mají paralelní spiny a tedy celkové spinové kvantové číslo S je rovno 1. Singletové stavy se uplatňují zejména při fluorescenci látek a tripletové stavy při fosforescenci látek (viz. obrázek 13). [5, 9]

Obecně, excitované tripletové stavy jsou stabilnější.



Obrázek 13: Znázornění přechodu molekul do singletových a tripletových stavů [1]

Ovšem ne každá molekula, která vlivem dopadajícího záření přejde do excitovaného stavu, se rozpadne (viz. obrázek 14). [5, 7]



Obrázek 14: Znázornění druhů rozpadů molekuly po absorbovaném záření [1]

3.2.2 Kvantový výtěžek

Podle dané chemické reakce, která při dopadu záření na materiál dopadne, lze určit tzv. kvantový výtěžek ϕ , což je míra účinnosti záření. Tento kvantový výtěžek se rovná počtu molů produktu, dělený počtem molů absorbovaných fotonů. Fotony jsou schopné absorbovat funkční skupiny na řetězci, zvané chromofory. Nejčastějšími chromofory v polymerech jsou karbonylové skupiny, které absorbují i v oblasti nad 290 nm.

Důležité je, že při povětrnostním stárnutí dochází k iniciaci fotodegradace v ultrafialové oblasti slunečního záření, čili o vlnové délce 290-400 nm.

A právě světlem excitované chemické vazby se rozpadají na volné radikály a v případě přítomnosti kyslíku navíc dochází k fotooxidaci. [8, 9]

3.3 Radiační degradace

Chemické vazby v materiálu se mohou rozpadat a rozpadají se, pokud záření na ně dopadající má větší energii, než je jejich disociační energie. [1, 43]

3.3.1 Energie vazeb

Disociační energie je jeden z parametrů chemické vazby, což je síla, která k sobě poutá atomy v materiálu, přičemž tyto atomy stabilizuje z energetického hlediska a vede ke vzniku molekuly. Tato molekula pak obvykle má nižší energii, než původní atomy. Podstata vazby tkví ve sdílení či předávání vazebných elektronů.

Pokud chceme molekulu znovu rozštěpit, musíme jí dodat energii, kterou nazýváme disociační energií. Tato energie nabývá hodnoty stejné, jaká se uvolnila při jejím vzniku, ovšem má opačné znaménko.

Energie uvolněná při vzniku vazby se jmenuje vazebná a čím větší hodnoty nabývá, tím je utvořená vazba pevnější. Vyjadřuje se nejčastěji v elektronvoltech (eV). Je praktičtější tuto veličinu vztahovat na energii jednoho molu, proto se také můžeme setkat s jednotkami kJ/mol.

Za zmínku též stojí, že pevnost vazby roste s násobností vazeb a že vzdálenost mezi středy atomů ve vazbě nelze spočítat teoreticky, ovšem lze ji změřit pomocí elektronové a neutronové difrakce, či pomocí difrakce rentgenových paprsků. Délka meziatomové vazby se pohybuje v řádech desetin nanometrů, čili někde kolem hodnoty 0,2 nm. [1, 7]

3.3.2 Druhy chemických vazeb

Chemické vazby se obecně dělí na:

1. Kovalentní
2. Koordinačně-kovalentní
3. Iontové
4. Kovové

3.3.2.1 Kovalentní vazba

Kovalentní vazby vznikají buď u stejných anebo u různých prvků při překrytí valenčních orbitalů, které jsou obsazeny elektrony s opačným spinem a vzniklý elektronový pár je pak sdílen oběma atomy. [7]

3.3.2.2 Koordinačně-kovalentní vazba

Koordinačně-kovalentní vazba nebo též donor-akceptorová, vzniká pokud je překryt orbital, jež obsahuje elektronový pár, který představuje dárce, s prázdným nebo-li vakantním orbitalem a ten představuje příjemce páru. Tento typ vazby má prakticky stejné vlastnosti jako vazba kovalentní, liší se pouze způsobem, jakým vzniká. [7]

3.3.2.3 Iontová vazba

Jiná je ovšem vazba iontová, která by se dala popsat spíše jako elektrostatické působení mezi nabitými ionty. Při vzniku této vazby se celý elektronový pár přesouvá k atomu elektronegativnějšího prvku. [7]

3.3.2.4 Kovová vazba

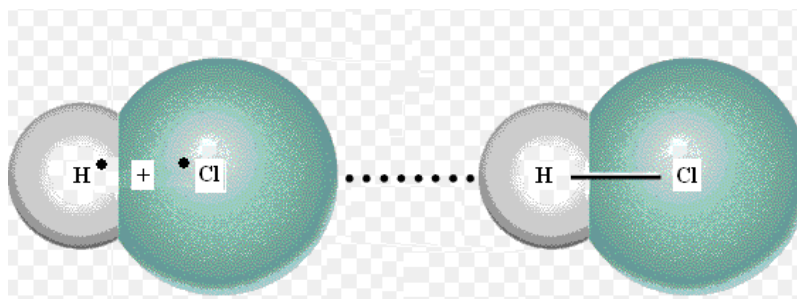
Dalším typem vazby je zmíněná kovová vazba, která je charakteristická zejména pro kovy. Podle modelu kovové vazby se předpokládá, že krystal kovu je složen z kationtů, které jsou pravidelně rozmístěny v prostorové mřížce, přičemž elektrony jsou volně pohyblivé a pro snadnější představu si je lze popsat jako elektronový plyn, který je prostoupen celým kovovým materiálem, kde elektrony v něm obsažené mohou volně cestovat. Při překrývání stej-

ných valenčních orbitalů v kovu vznikají energetické pásy a díky volnému pohybu elektronů má tento materiál typické vlastnosti kovu jako je lesk, velká elektrická a tepelná vodivost, tažnost i chemické vlastnosti. [7]

Chemické vazby mohou mít také různou polaritu. Ta je dána nerovnoměrným rozdělením hustoty elektronů v molekule.

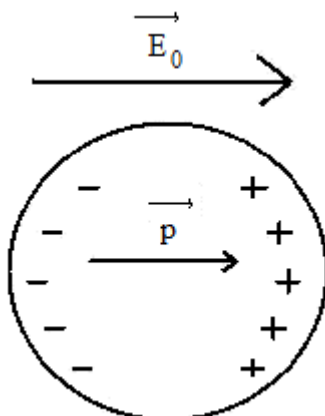
Nepolární vazba je taková, při níž je elektronová hustota rovnoměrně rozdělena mezi oba atomy a rozdíl elektronegativit je menší než 0,4 například Cl-Cl, tedy mezi atomy stejného prvku nebo mezi prvky s malým rozdílem elektronegativit.

Na rozdíl od toho polární vazba je taková, kde je hustota elektronů nerovnoměrně rozdělena mezi oba atomy a rozdíl elektronegativit mezi 0,4 až 1,7. Vazebné elektrony se posouvají k atomu s vyšší elektronegativitou. Ten se totiž jeví jako částečně záporně nabitý a tudíž druhý atom pak působí jako kladně nabitý, protože jej obklopuje mnohem méně elektronů a vzniká tak dipól, například u sloučeniny H-Cl (viz. obrázek 15). [7, 9]



Obrázek 15: Dipól sloučeniny H-Cl [27]

Dipól vzniká, pokud jsou od sebe nepatrně vzdáleny dva náboje opačné polaridy, právě vlivem nerovnoměrného rozložení nábojů. Popisuje jej dipólový moment (viz. obrázek 16).



Obrázek 16: Dipólový moment [28]

Extrémní verzí polární kovalentní vazby je vazba iontová. V tomto případě se přesunuje elektronový pár téměř úplně k elektronegativnějšímu prvku. [7, 9]

3.3.3 Hustota elektronového páru

Pokud se budeme na chemickou vazbu dívat z hlediska výskytu hustoty elektronového páru, zjistíme, že existují tři druhy dle tohoto prostorového uspořádání.

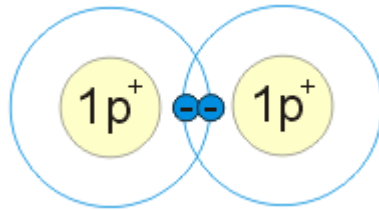
Vazba σ signalizuje největší hustotu elektronů na spojnici jader obou atomů a je nejpevnější.

Další vazba π obsahuje největší elektronovou hustotu jinde, než na spojnici jader jako tomu bylo u vazby σ , v tomto případě se vyskytují převážně kovalentní vazby násobné.

Poslední vazbou vzhledem k prostorovému uspořádání je vazba δ . Ta vzniká, když se dva orbitály typu d překryjí a nejvyšší hustota elektronového páru leží jako v předešlém případě mimo spojnici obou zúčastněných atomů. Vazba δ je nejslabší z uvedených a lze se s ní setkat například v krystalech kovů. [7, 8]

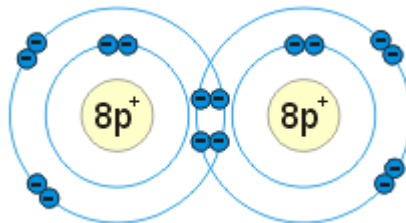
3.3.4 Vazby násobné

Důležité je rozdělovat vazby podle jejich násobnosti. Nejběžnější je vazba jednoduchá (viz. obrázek 17). Je tvořena jednou vazbou σ a sdílí jeden elektronový pár. Každý ze zúčastněných atomů poskytuje jeden valenční elektron. [7]



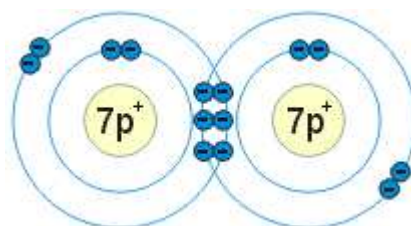
Obrázek 17: Vazba jednoduchá [29]

Pokud se jedná o dvojnou vazbu (viz. obrázek 18), ta je tvořena jednou vazbou σ a jednou vazbou π . Každý z atomů dává do vazby dva elektrony a tudíž jsou sdíleny dva páry.



Obrázek 18: Vazba dvojná [29]

Trojná vazba (viz. obrázek 19) se skládá z jedné vazby σ a dvěma vazbami π , přičemž sdílí tři elektronové páry, čili podílí se tři valenční elektrony každého z atomů.



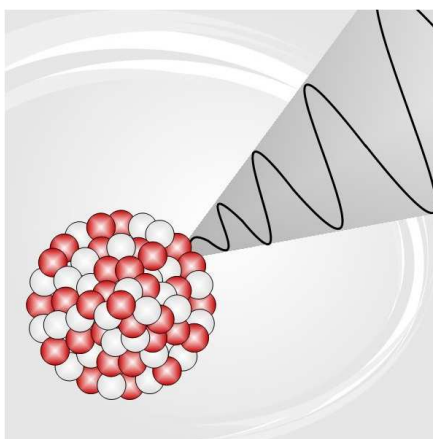
Obrázek 19: Vazba trojná [29]

A čtverná vazba je poněkud unikátní, vyskytuje se pouze vzácně u některých přechodných kovů, jelikož obsahuje i vazbu δ . Dochází zde ke sdílení celkem čtyř elektronových párů. [7, 8]

3.3.5 Druhy ionizačního záření

Ionizační záření, které je původcem radiační degradace materiálu, dělíme do skupin podle jeho podstaty.

Jako první můžeme uvést záření elektromagnetické (viz. obrázek 20), do kterého nepochybně patří záření γ , vznikající při jaderných reakcích. Má velmi vysokou energii a foton tohoto záření může mít až nad 10 keV. Při takové síle dosahuje extrémně vysokých frekvencí nad 2,4 EHz (10^{18} Hz) a vlnové délky kratší než 124 pm, což je téměř minimum vzhledem k fyziologii vzniku. Nelze, aby toto záření mělo vlnovou délku kratší, než 10 pm. Spolu s ionizujícím zářením γ vzniká ještě záření β a α , ovšem tyto nepronikají tak dobře skrze materiály. [8, 9]

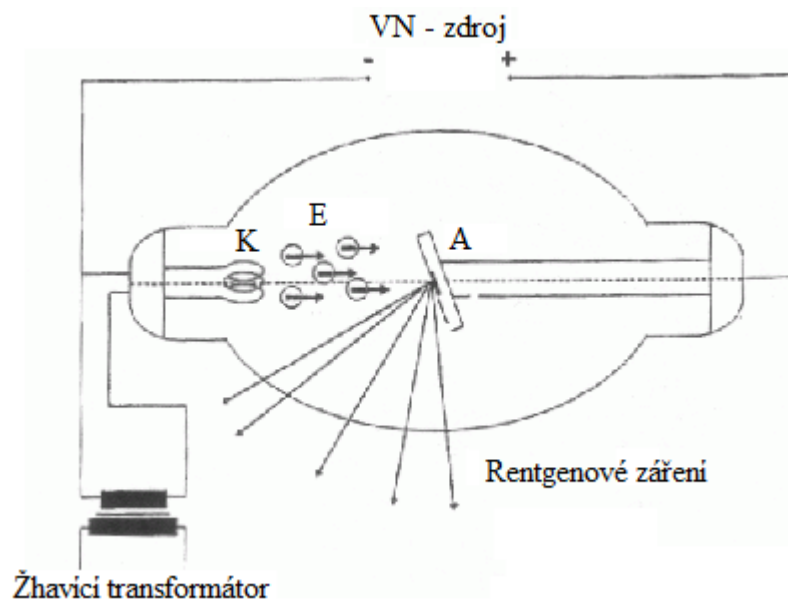


Obrázek 20: Zobrazení ionizačního záření [32]

Dalším rozšířeným typem elektromagnetického záření jsou rentgenové paprsky, které mají taktéž na materiál degradační účinky. Rozsah vlnových délek paprsků X je roven intervalu mezi 10 nm - 1 pm, čili velmi krátké vlnové délky a s tím spojená vysoká energie, jako u

případu záření γ . Pokud je hodnota vlnové délky rentgenového záření větší než 0,1 nm, hovoříme o měkkém záření, a pokud je nižší, pak o tvrdém. Vlnové délky, které mají největší energii, se dokonce s vlnami záření γ překrývají, ovšem rozlišují se podle původu vzniku. Zatímco foton u rentgenového záření vzniká interakcí rychle letícího elektronu, u záření γ je foton vyprodukován reakcí uvnitř jádra atomu.

Pro využití rentgenového záření v praxi se pro umělou emisi využívá tzv. rentgenka (viz. obrázek 21), což je ve své podstatě skleněná trubice s vakuem a zabudovanou katodou a anodou. Katoda se nažhaví a uvolňují se z ní elektrony. Po přidání napětí na anodu začnou z katody velkou rychlostí vylétávat, přičemž dopadnou na anodu, která je tvořena kovem o velké relativní atomové hmotnosti a tam pak vzniká ono pronikavé záření. [8, 9]

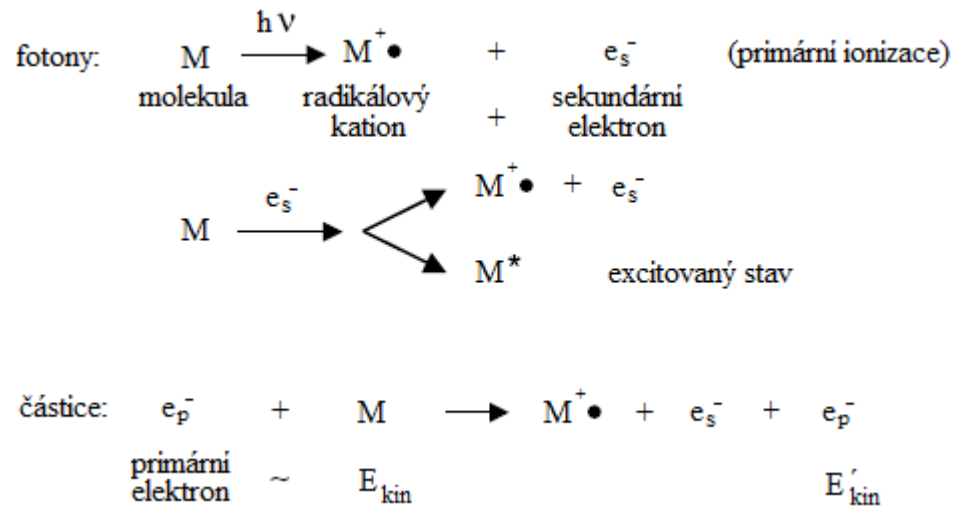


Obrázek 21: Schéma rentgenové výbojky [33]

Dalším typem ionizujícího záření, které má vliv na radiační degradaci materiálu je záření částicové. Sem řadíme rychlé elektrony z urychlovače částic, které mohou nabývat energie 0,5 - 35 MeV a neutrony z atomového reaktoru. [8, 9]

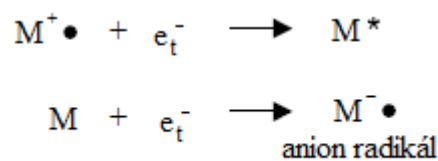
Absorpce ionizačního záření probíhá nespecificky, jelikož lehká jádra, jako je například uhlík, vodík, kyslík nebo dusík, apod. se absorpce neúčastní a interakce probíhá pouze s elektronovými oblací.

Iniciace radiační degradace je spuštěna vznikem iontového páru následujícím mechanismem:

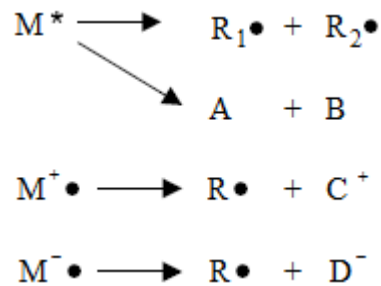


V průběhu ionizace dochází k přenosu energie a vzniká ionizační stopa. Nutno podotknout, že ionizační produkty reagují s okolím. V závislosti na tom, že ionty, radikály a excitované molekuly jsou reaktivní, lze mechanismus tohoto děje znázornit. [1, 9]

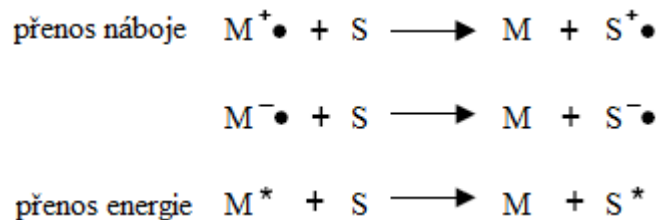
U reakcí elektronů s nižší energií probíhá takto:



Rozpad:



Stabilizační reakce:



Volné radikály mají pod teplotou skelného přechodu (T_g) životnost až několik týdnů a ionty vznikají přenosem náboje na přísady. [1, 9]

Pravým důsledkem působení ionizačního záření na materiál je pak nejčastěji současně štěpení řetězců spolu se síťováním. Samozřejmostí bývá, že v přítomnosti kyslíku roste počet rozštěpených molekul. Pokud zvýšíme intenzitu dopadajícího ionizačního záření, povede to jednak ke zvýšení teploty materiálu a také k rozdílnému průběhu degradace na povrchu a uvnitř materiálu, a to vlivem pomalé difúze kyslíku. Mezi tepelnou a radiační stabilitou obecně neexistuje žádná korelace.

Radiační stabilitou rozumíme, že vlastnosti materiálů, které síťují, se zpočátku zlepšují, ovšem u materiálů, kde se řetězce štěpí, to vede od začátku ke zhoršování vlastností. Všechny stabilizátory proti radiační degradaci mají celkově nízkou účinnost, nejlépe pomáhají přísady plniv a obecně mají vysokou stabilitu aromatické sloučeniny (viz. obrázek 22). [1, 41]



Obrázek 22: Benzo(a)pyren [34]

3.4 Chemodegradace

Chemická degradace materiálu vzniká důsledkem nežádoucích chemických reakcí mezi materiálem a nízkomolekulárními látkami. [1, 41, 43]

3.4.1 Solvolýza

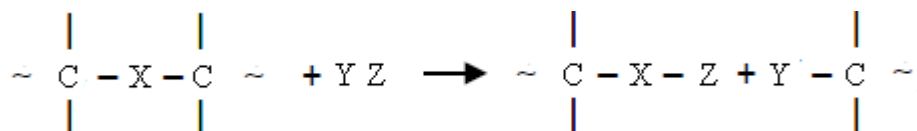
Poměrně významným chemickým dějem je solvolýza. Jedná se o rozkladný děj, při kterém chemicky reagují částice rozpouštědla a rozpouštěné látky. Solvolýza se dělí podle toho, v jakém prostředí probíhá. Pokud probíhá ve vodě, mluvíme o hydrolýze a pokud například v alkoholu, pak o alkoholýze.

Hydrolýza je tedy chemický rozklad materiálu působením vody, kdy vznikají z některých solí kyseliny anebo příslušné aldehydy, ketony či karboxylové kyseliny a bývá velmi často katalyzována.

Alkoholýza je pak podobný děj jako hydrolýza, jen probíhá v alkoholu. [1, 12]

Obecně chápeme solvolýzu jako reakci vazby C – X – C, kde X je jeden z prvků jako kyslík, dusík, fosfor, síra nebo křemík.

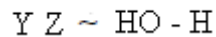
Příklad solvolýzy na hlavním řetězci by mohl vypadat asi takto:



Kde:

Y a Z jsou symboly pro vodu, alkohol či jiné rozpouštědlo.

Hydrolyza by pak vypadala následovně:



Rychlost těchto dějů je závislá především na teplotě, hodnotě pH, mechanickém napětí a dalších faktorech.

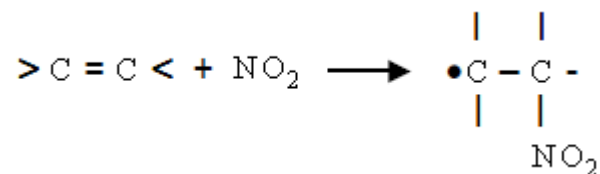
3.4.2 Ozonizace

Dalším degradačním chemickým dějem je ozonizace. Ozon O_3 působí na materiál a například u polymerních materiálů způsobuje štěpení olefinických dvojných vazeb, při čemž vznikají nežádoucí volné radikály. Tomuto procesu se také někdy říká ozonolýza. [1, 12]

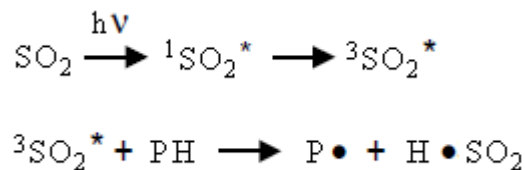
3.4.2.1 Nečistoty v ovzduší

Samozřejmě že k degradaci materiálů přispívají značnou měrou i nečistoty a plyny obsažené v ovzduší. Typickým příkladem mohou být plyny jako NO_2 a SO_2 . [1, 9]

NO_2 může reagovat například s nenasycenými polymery:



SO_2 zase reaguje nejčastěji až po excitaci UV zářením:



K zásadní chemické reakci a degradaci pak dochází při kontaktu s rozpouštědlem, které je schopno při fyzikální reakci způsobit bobtnání a rozpouštění a během toho také s materiálem chemicky reagovat. Pokud se jedná o směs více rozpouštědel, může být účinek silnější, než pokud je rozpouštědlo jen jedno a též dochází k případům, že jedna složka materiál rozpouští a jiná s ním chemicky reaguje. [1, 12]

3.4.2.2 Rozpouštědla

Rozpouštědla jsou obecně látky schopné rovnoměrně v sobě rozptýlit látky jiné. Existuje mnoho druhů rozpouštědel a jejich hlavní rozdělení je:

- a) Polární
- b) Nepochární
- c) Protické
- d) Aprotické

Polární jsou takové, u kterých dipólový moment výsledné sloučeniny je nenulový a dobře rozpouští soli a polární látky. Do této skupiny spadá nejrozšířenější rozpouštědlo, a tím je voda. Jako další lze uvést například etanol.

Nepochární se vyznačují nulovým dipólovým momentem u výsledné sloučeniny. Tyto dobře rozpouští nepochární látky. Do této skupiny můžeme zařadit látky jako benzen či dichlormetan.

Protické rozpouštědla jsou jedním typem polárních rozpouštědel, které obsahují odštěpitelnou hydroxylovou nebo amino skupinu.

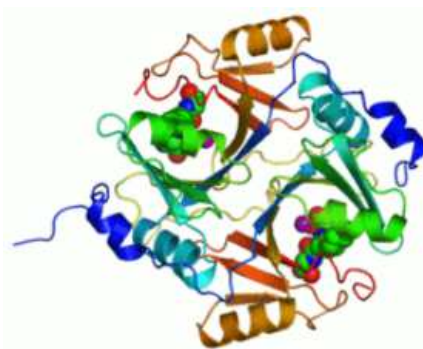
Aprotické jsou druhým typem polárních rozpouštědel, u kterých ovšem k odštěpování pro změnu nedochází. Do této skupiny spadají rozpouštědla zásaditá, jenž jsou schopny vázat proton anebo inertní a takové jej vázat ani štěpit nemohou. Příkladem budiž aceton. [1, 5, 8]

3.5 Biodegradace

Při procesu biodegradace je materiál rozkládán prostřednictvím enzymů, které jsou produktem živých organismů, na malé molekuly, které jsou dále využitelné pro živé organismy. Toto platí především pro přírodní polymerní látky, syntetické materiály jsou většinou proti působení enzymů poměrně odolné, když také biodegradovatelné. [1, 41]

3.5.1 Enzym

Enzymy (viz. obrázek 23) jsou ve své podstatě bílkoviny, rozpustné ve vodě, s katalytickou aktivitou a udávají rychlost chemických reakcí či jsou odpovědné za všechny biochemické děje v tělech živých organismů. Jejich základní stavební složkou jsou proteiny. Na ty se pak často vážou další molekuly a podílí se na katalýze. Enzymatická degradační reakce pak probíhá na aktivním místě enzymu. Enzymů jako takových existuje velké množství a dělí se podle původu do více skupin. Jejich hlavní funkcí, ať už jde o kterýkoliv druh enzymu, je snižování energetické bariéry, která je podstatná pro uskutečnění reakce. Nové enzymy jsou schopny produkovat mikroorganismy jako například plísňe či bakterie. [1, 7, 9]



Obrázek 23: Enzym [35]

U syntetických polymerů se ukázalo, že u nich biodegradace začíná od konců polymerního řetězce, přičemž citlivost k biodegradaci závisí hodně na větvení řetězce, dále na molekulové hmotnosti a neméně také na měrném povrchu materiálu.

Biodegradaci lze rozpoznat relativně lehce, většinou se začínou na materiálu tvořit barevně odlišné skvrny růžové nebo žluté a černé, některé produkty metabolismu mohou i charakteristicky zapáchat a v důsledku drsnosti napadeného povrchu mohou také špinit. Samozřejmě se spolu s biodegradací mění i vlastnosti materiálu, a to například elektrické a propustnost pro plyny a kapaliny. Velmi negativní jsou pak dopady na mechanické vlastnosti výrobku. [1, 7, 9]

3.6 Termodegradace

Termodegradace (nebo též termická degradace) je tepelný rozklad polymerů a látek vlivem účinku vysoké tepelné energie. Tepelnou degradaci polymeru charakterizují vznikající těkavé produkty a průběh tohoto procesu závisí na pevnosti vazeb v polymerním řetězci, přičemž dochází ke změně molekulární a nemolekulární struktury. [1, 2, 40, 42]

3.6.1 Teplo

Teplo je ve své podstatě množství přeměny energie, kterou systém přijme nebo odevzdá při kontaktu s jiným, přičemž nedochází ke konání práce a hovoříme tedy o tepelné výměně. Díky teplu se dají popsat procesy, které probíhají uvnitř systému, jako jsou například srážky jednotlivých částic, což se nedá pozorovat ani nijak měřit a o práci se jedná pouze v případě, můžeme-li změnu energie popsat jako součin síly a posuvu nebo napětí, proudu a času aj. Teplo nastává, pokud se změna energie nedá vyjádřit jako součin měřitelných veličin.

Teplo jako takové popisuje změnu termodynamického stavu systému. Měřením tepla se zabývá obor zvaný kalorimetrie a měří se pomocí kalorimetrů. Pokud jde o šíření tepla bez konání práce, je nutno použít termokinetiku, či termodynamiku pro tepelné procesy obecně.

Při tepelné výměně se předává energie neuspořádaného pohybu částic systému přijímacímu systémem odevzdávajícím, přičemž výměna tepla nemusí být nutně spojena se změnou teploty a v takovém případě mluvíme o latentním teple. Tepelná výměna nesouvisí s jinými ději, jako je předávání částic, změna chemické podstaty nebo vnější potenciální energií, a když může být ekvivalentní určité mechanické práci nebo kinetické energii částic, nejsou identické a fyzikálně se o nich liší.

Tepelné děje probíhají i při současném konání práce, jelikož podle 1. věty termodynamické je teplo při tepelné výměně rovno změně vnitřní energie systému zvýšené o práci. Naopak přeměna mechanické práce na teplo se vysvětluje jako přeměna energie uspořádaného pohybu na energii neuspořádaného a naopak.

Teplo se šíří z jednoho systému do druhého několika způsoby, a to vedením, prouděním anebo sáláním, kde znaménko nám udává, zda-li se jedná o teplo přijaté či odevzdané. [2, 8, 14]

3.6.1.1 Kalorimetrie

Kalorimetrie je metoda, která se používá pro měření tepla a sleduje vlastnosti látek v závislosti na změně teploty. K měření se používá kalorimetr, který většinou představuje tepelně izolovaná nádoba a tepelnou výměnu těles, které tvoří izolovanou soustavu a pro které platí zákon o zachování energie, popisuje kalorimetrická rovnice.

$$c_1 \cdot m_1 \cdot (T_1 - T) = c_2 \cdot m_2 \cdot (T - T_2) \quad (6)$$

Kde:

c_1 - měrná tepelná kapacita kapaliny v kalorimetru

$m_{1,2}$ - hmotnost tělesa

T_1 - teplota kapaliny v kalorimetru

c_2 - měrná tepelná kapacita tělesa

T_2 - teplota tělesa

Po výměně tepla nastane tepelná rovnováha a celý systém bude mít teplotu T .

Veškeré teplo, které při tomto ději jeden systém odevzdá, druhý systém přijme. Důležité je předpokládat, že při výměně tepla nedochází ke změně druhu energie a též ani k chemickým reakcím, které by měly za následek vznik tepelné energie. [2, 8, 14]

3.6.2 Šíření tepla

Teplo se může šířit třemi základními ději, mezi které patří:

- a) šíření tepla vedením
- b) šíření tepla prouděním
- c) šíření tepla sáláním

3.6.2.1 Šíření tepla vedením

Při vedení tepla neboli kondukcí, se částice látky s vyšší kinetickou energií srážejí s částicemi s nižší kinetickou energií a právě prostřednictvím těchto srážek jim předávají část své pohybové energie, což není doprovázeno změnou polohy těchto částic, nýbrž jen kmitáním kolem jejich rovnovážných os.

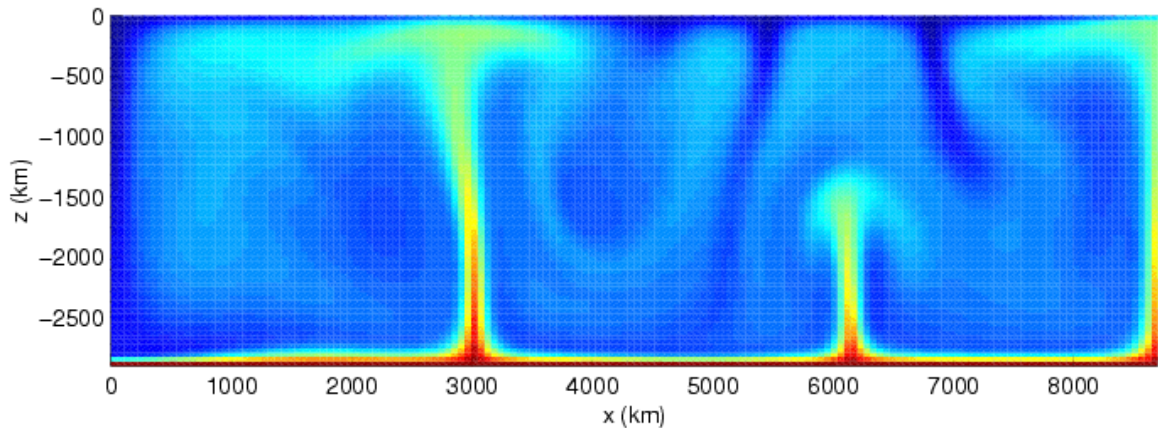
Tento způsob šíření tepla se vyskytuje zejména u těles v pevném skupenství, kde jejich části mají různé teploty. Vedení tepla se samozřejmě vyskytuje i v kapalinách a plynech, ovšem zde je zkombinováno také s tepelným prouděním.

Rychlost, kterou se teplo vede, je dána tepelnou vodivostí, která je závislá na druhu materiálů a jejich součiniteli tepelné vodivosti. Podle toho se materiály a látky dělí na tepelné vodiče či tepelné izolanty. [8, 14]

3.6.2.2 Šíření tepla prouděním

Při šíření tepla prouděním neboli konvekcí, dochází k proudění hmoty o různé teplotě, přičemž tento jev nelze pozorovat u pevných látek, je pozorovatelný pouze u kapalin a plynů či u plazmatu. Dochází k pohybu hmoty s odlišnou teplotou a hustotou vnitřní energie, čímž se přenáší teplo (viz. obrázek 24).

Tento způsob šíření tepla může mít vyšší rychlost, než v případě vedení a při samovolném proudění stoupá teplejší část směrem vzhůru, což je vysvětleno tím, že hustota kapalin a plynů s rostoucí teplotou zpravidla klesá. [8, 14]



Obrázek 24: Proudění tepla v zemské kůře [36]

3.6.2.3 Šíření tepla sáláním

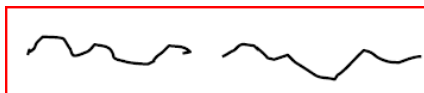
V případě šíření tepla sáláním neboli radiací, emituje látka do okolí elektromagnetické záření, které je schopno šířit se i ve vakuu, tedy nepotřebuje k přenosu látkové prostředí, na rozdíl od vedení či proudění tepla. Hodnota energie při sálání je závislá na několika faktorech. Jedním faktorem je teplota tělesa, dalším pak barva povrchu a také obsah plochy, kde energie sálání je přímo úměrná obsahu plochy tělesa, které vyzařuje. U barvy povrchu stojí za zmínku, že nejmenšího vyzařování tepla je dosaženo u stříbrně lesklých povrchů, kde tyto povrchy minimalizují předávání tepla sáláním, čehož se hojně využívá například u termosek. Opačným případem mohou být chladiče kosmických lodí, které jsou černé a tím maximalizují vyzářené teplo. Ovšem při teplotách nad 1000°C jsou rozdíly pro většinu materiálů zanedbatelné a ve své podstatě se všechny chovají jako absolutně černé těleso. [8, 14]

3.6.3 Průběh a podmínky tepelné degradace

Průběh a podmínky tepelné degradace se obecně liší v závislosti na druhu polymeru. V případě, že se jedná o anorganický druh materiálu (např. silikáty), bývá stabilita vnitřní struktury zajištěna do poměrně vysokých teplot, a to do 2000 - 3000 °C. U polymerů organického původu se teploty degradace pohybují v o poznání nižších úrovních, jelikož mají většinou omezenou tepelnou stabilitu, což se projevuje tak, že při teplotách okolo 1000 °C se štěpí na fragmenty, které mohou být složeny z radikálů, iontů, jednotlivých molekul apod. Ovšem taková teplota nemusí být ani zdaleka podmínkou pro vznik radikálů, poněvadž v polymeru mohou tyto vznikat již při teplotách nad 100 °C a to z toho důvodu, že organické materiály obsahují kovalentní vazby s nízkou disociační energií. [1, 8, 14]

Tepelná degradace polymerů může probíhat několika mechanismy, a to:

1. Štěpením polymerních řetězců - kde probíhají reakce, při kterých se řetězec na různých místech štěpí a tím vznikají jednotlivé segmenty o různé molekulové hmotnosti.



Obrázek 25: Rozštěpení makromolekulární vazby [1]

2. Síťováním polymerních řetězců - kde probíhá reakce, při které se dva různé řetězce spojí v jeden (např. PAN - aramid).



Obrázek 26: Zesíťování makromolekulární vazby [1]

3. Cyklizací polymerních řetězců - kde probíhá reakce podobná síťování, jen s tím rozdílem, že na řetězci vzniká cyklus.



Obrázek 27: Cyklizace makromolekulární vazby [1]

4. Depolymerace - kde polymer depolymeruje zpět na výchozí látku (monomer).

Příklady obsahu monomeru [%] v těkavých produktech vybraných polymerů při depolymeraci:

Polyoxymetylen (POM) - 100%

Polytetrafluoretylen (PTFE) - 96%

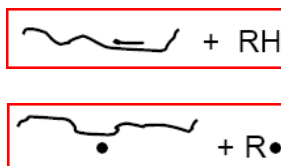
Polymethylmetakrylát (PMMA) - 95%

Polystyren (PS) - 45%

Polybutadien (PB) - 20%

Spousta významných polymerů má obsah monomeru v těkavých produktech při depolymeraci zanedbatelný, např. PE, PP, PVC, PAN a další.

V případě, že se na polymerním řetězci nacházejí postranní radikálové skupiny, může docházet k eliminaci a odštěpení těchto skupin. [1, 40-43]

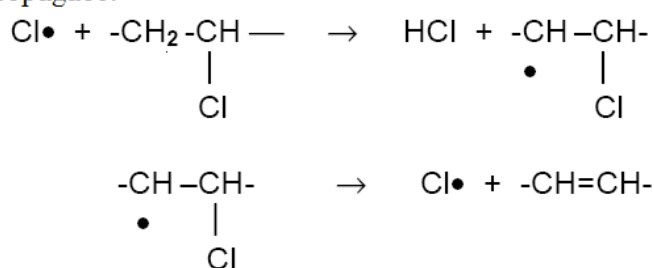


Obrázek 28: Ukázka odštěpení radikálové skupiny z řetězce [1]

Jako příklad eliminace bychom si mohli vzít tepelnou degradaci PVC, při které dochází k dehydrochloraci. To je proces, při kterém se z řetězce PVC odštěpují molekuly HCl, jejichž příčinou vznikají na řetězci dvojné vazby a tím se snižuje tepelná stabilita celého polymerního řetězce. Vzniklý HCl tedy urychluje rozklad PVC. [1, 40-43]

Iniciace: $\rightarrow \text{Cl}\bullet$

Propagace:



Obecně vzato, tepelnou stabilitu polymerních látek snižují nepravidelnosti ve vnitřní chemické struktuře, jako jsou dvojné vazby, větve, zbytky katalyzátorů apod. Při termodegradaci dochází navíc i k fyzikálním pochodům, za které můžeme považovat změny ve velikostech a počtech krystalů nebo smršťování a následné úbytky hmoty. [1, 40, 42]

3.6.4 Princip odolnosti vůči teple

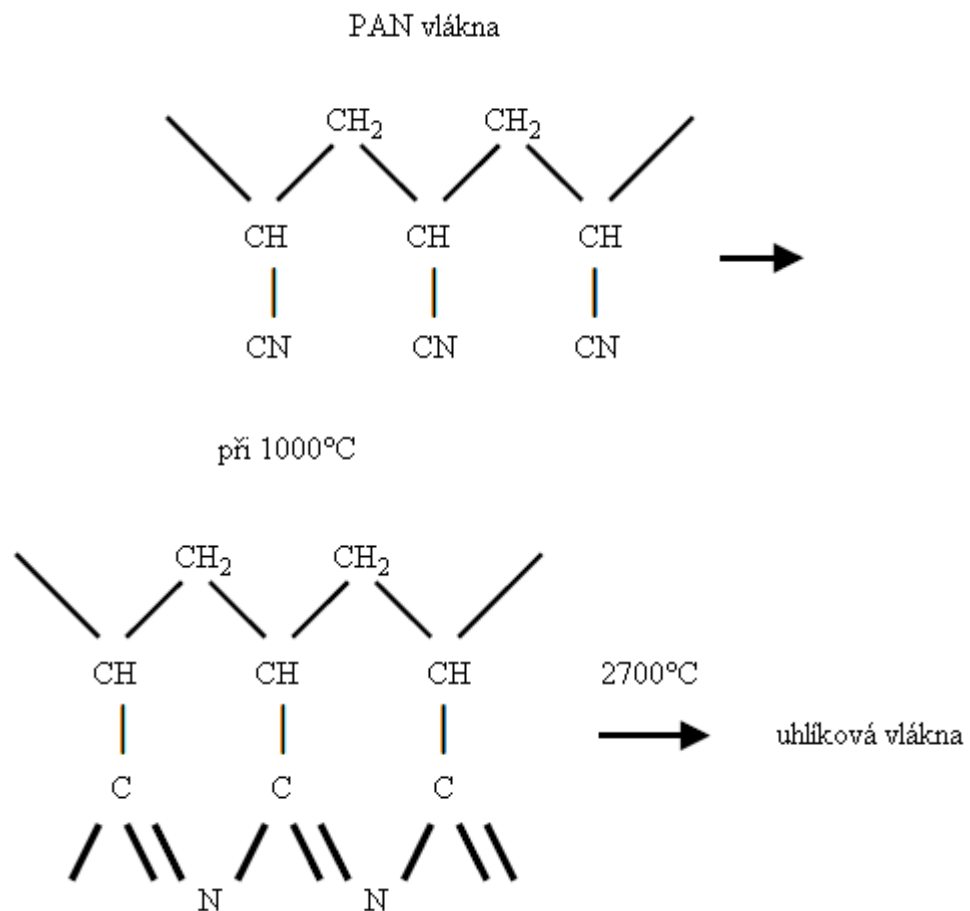
Podstatou odolnosti polymerů vůči vlivům teplotní degradace jsou velikosti molekulárních sil ve strukturním řetězci. Pokud obsahuje slabé vazby, je vůči termodegradaci zranitelný. V materiálech, které mají být určeny pro tepelnou izolaci a které musí odolávat termodegradaci, je nutné upřednostňovat takové, které ve svých řetězcích obsahují zejména aromatická, tedy benzenová, cyklická jádra, v nichž jsou chemické vazebné energie natolik velké, že jsou schopny odolat působící vysoké energii vlivem tepla a nerozpadnou se tak brzy, jako většina právě slabších chemických vazeb ve strukturních řetězcích jiných materiálů.

Na tomto principu výborně tepelně fungují tzv. žebříkové struktury (viz. obrázek 29), které jsou tvořeny za sebou jdoucími aromatickými jádry, jež opticky připomínají žebřík (od toho odvozen název) a tudíž mají mezi sebou velkou sílu vazeb, čili extrémní odolnost vůči vysokým teplotám. [1, 14, 40]



Obrázek 29: Aromatické jádra [1]

Jedním z takových polymerů jsou polyakrylonitrilová (PAN) vlákna, z kterých se připravují uhlíková vlákna následujícím způsobem:



Dobrym příkladem vylepšení tepelné stability materiálu je také náhrada uhlíku a vodíku v řetězci například křemíkem nebo fluorem, což výrazně vylepší pevnost vazeb a tím vzroste odolnost řetězce vůči teplotní degradaci. [1, 14, 40]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO ŘÍZENOU DEGRADACI A TESTOVÁNÍ

Testované vzorky, tkanin, usní a membrán byly dodány od firmy Holík International. [19]

Jednalo se o tyto typy vzorků:

- **Borolon** (úplet z aramidových vláken žluté až béžové barvy, opatřen z lícové strany vrstvou černého silikonu od výrobce Progtex Coatings GmbH, DE)
- **Nomex** (hustá tkanina z aramidových vláken tmavě modré barvy, opatřena z rubové strany PVC vrstvou od výrobce Theodolf Fritsche GmbH & Co. KG, DE)
- **Hovězinová štípenka** (hovězí kůže rubová, černé barvy o tloušťce 0,9 – 1,1 mm od výrobce Creative Leathers s.r.l., IT)
- **Hovězí štípenka** (hovězí kůže lícová, černé barvy o tloušťce 0,9 – 1,1 mm od výrobce Tanneries nouvelles Pechdo S.A., FR)
- **Polyuretanová membrána** (PU – membrána o tloušťce 0,1 mm, bílé barvy)
- **Teflonová membrána** (PTFE – membrána o tloušťce 0,5 mm, bílé barvy)

Všechny výše uvedené typy materiálů se prakticky využívají pro výrobu ochranných rukavic pro hasiče a zásahové jednotky firmou Holík International.

Použité vzorky, nebyly podrobeny žádné další úpravě, temperaci či impregnaci. Veškeré testy a měření probíhaly při laboratorní teplotě nebo na vzorcích, které byly při této laboratorní teplotě a vlhkosti skladovány.

4.1 Dělení vzorků pro testování

Vzhledem k pevnosti a odolnosti některých typů materiálů vůči protržení bylo docela obtížné jejich dělení. Z tohoto důvodu byly vzorky děleny pomocí oscilačního vyřezávacího plotru značky ATOM FlashCut (viz. Obrázek 30), dostupného ve firmě Holík International.



Obrázek 30: Oscilační vyřezávací plotr ATOM FlashCut, použitý pro přípravu vzorků.

Byly připraveny dva druhy vzorků pro řízenou degradaci a další testování:

- I. Podle požadavků normy ČSN EN ISO 6942 byly připraveny obdélníkové výstřižky o rozměrech 230x80 mm (viz. obrázek 31). [49]
- II. Podle požadavků normy ČSN EN ISO 6942 byly připraveny obdélníkové výstřižky o rozměrech 230x100 mm, do kterých byly přímo vyřezány „lopatičky“ (viz. obrázek 32), pro mechanické testování o rozměrech 10 mm (zúžená část) a 20 mm (rozšířená část) (viz. obrázek 33).



Obrázek 31: Obdélníkový výstřížek pro testování o rozměrech 230x80 mm.



Obrázek 32: Obdélníkový výstřížek s vyřezanými lopatičkami pro mechanické testování o rozměrech 230x100 mm.



Obrázek 33: Lopatička pro mechanické testování o šířce 10 mm (zúžená část) a 20 mm (rozšířená část).

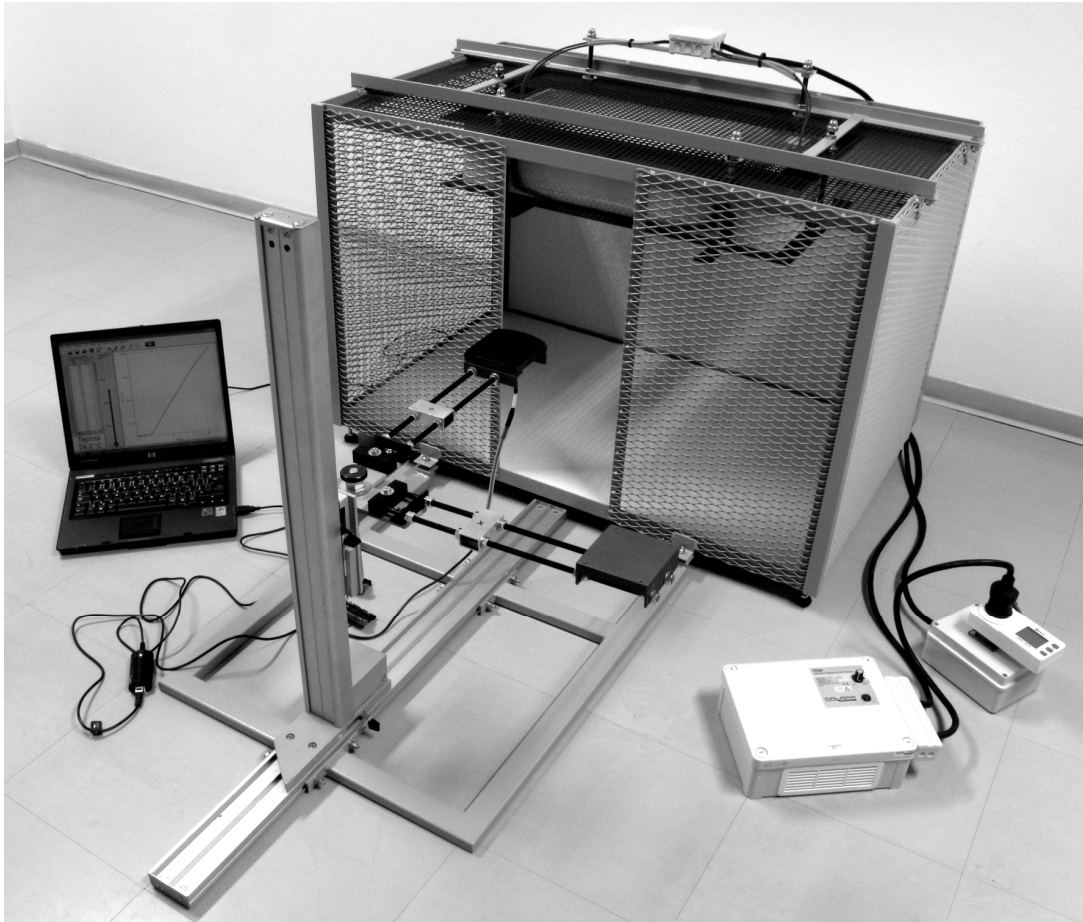
Vzorky č. I. byly cíleně připraveny pro testování odolnosti vůči oděru, zatímco vzorky č. II. byly cíleně připraveny pro mechanické testování pevnosti v tahu, vzhledem k tomu, že ze vzorků č. I by se po degradaci a případném smrštění materiálu těžko připravovaly lopatičky podle obrázku 33.

5 ZAŘÍZENÍ PRO TESTOVÁNÍ ODOLNOSTI VŮČI SÁLAVÉMU TEPLU

Pro účely cílené degradace vybraných vzorků uvedených v předešlé kapitole, bylo použito speciální zařízení: Systém pro výstupní kontrolu odolnosti materiálů vůči sálavému teplu HT 6942 (viz. obrázek 34) [47]. Toto zařízení bylo vyvinuto a sestaveno v rámci dohody o dílo uzavřené mezi firmou Holík International s.r.o. (objednatel) a Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně (zhotovitel), pro účely snadné předexpediční kontroly kvality stávajících a nových výrobků a jejich shodu s požadavky příslušných norem. Dále pro vývoj a testování nových typů a uspořádání materiálů určených pro výrobu ochranných rukavic pro hasiče a zásahové jednotky.

Zařízení vyobrazené na obrázku 34 se skládá z následujících částí:

- kovového rámu opláštěného pevnostní sítí a nehořlavým, tepelně izolačním materiálem s odolností do 1460 °C,
- samostatně zavěšeného topného modulu vybaveného šesticí topných silitových tyčí v uspořádání požadovaném normou (ČSN EN ISO 6942), opatřeného pohyblivou clonou,
- regulační jednotky pro řízení výkonu topných tyčí (do 4 kW) a kontrolního měřiče okamžitého výkonu,
- tříosého systému manipulace se vzorkem, který umožňuje snadné nastavení polohy testovaného vzorku materiálu s možností rychlé výměny vyrobených modulů A a B pro provádění daných typů testů požadovaných normou (ČSN EN ISO 6942),
- systému pro měření a záznam teploty,
- instrukcí pro obsluhu přístroje a postupu pro korektní provedení zkoušky.



Obrázek 34: Zařízení HT 6942 pro zkoušení a hodnocení materiálů a kombinací materiálů vystavených sálavému teplu. [47]

5.1 Tepelně degradační zkouška

Jak bylo naznačeno výše, před charakterizací pomocí níže rozepsaných metod bylo nutné vzorky tepelně degradovat, aby bylo možné srovnávat odlišné vlastnosti s nedegradovanými vzorky. Tyto degradace probíhaly na přístroji, jenž byl sestaven v laboratořích ústavu fyziky a materiálového inženýrství fakulty technologické, o kterém byla řeč výše, podrobněji je toto zařízení vyobrazeno na obrázku 35 - 38. Na tomto místě nutno dodat, že z technických důvodů bylo nutno odpojit tři tyče a nechat v činnosti jen tři další, jak je uvedeno níže.

Nedílnou součástí zařízení je regulátor výkonu (viz. obrázek 35), díky kterému lze nastavit velikost elektrické energie, která vstupuje do systému a tedy velikost odporu v tyčích a tím tepelný tok, který vyzařují.



Obrázek 35: Regulátor výkonu pro laboratorní tepelně degradační zařízení HT 6942 [47]



Obrázek 36: Kalorimetr a posuvný, výškově nastavitelný stojan pro vzorky k laboratornímu tepelně degradačnímu zařízení HT 6942 [47]



Obrázek 37: Silitové odporové tyče laboratorního tepelně degradačního zařízení HT 6942

[47]



Obrázek 38: Pozice kalorimetru umístěného v laboratorním tepelně degradačním zařízení

HT 6942 [47]

Práce s výše uvedeným zařízením vyžaduje zvýšené požadavky na školení a odbornost obsluhy z hlediska podrobné znalosti vlastností a funkce jednotlivých částí zařízení. Vzhledem k tomu, že prototyp zařízení uvedený na obrázku 34, vykazoval příliš vysoký výkon, s velmi rychlou degradací všech exponovaných vzorků bylo nezbytné tento prototyp před vlastním použitím upravit. Bez níže uvedených úprav by nebylo možné provést požadované testy, které odpovídají normě ČSN EN ISO 6942. [49]

Popis úprav zařízení:

Zařízení obsahovalo zásuvnou clonu, která sloužila k uzavření silitových tyčí a k oddělení tohoto zdroje sálavého tepla od zbytku prostoru. Zjistili jsme ovšem, že když byla clona uzavřena, akumulovalo se v komoře obrovské množství tepla, které se pak negativně projevilo při otevření clony a vypuštění naakumulovaného tepla na odporové teplotní čidlo, což mělo za následek chyby v měření s časově nehomogenním tepelným tokem. Z tohoto důvodu byla provedena první změna v úpravě zařízení, a to odstranění této clony.

Dalším problémem, který se posléze vyskytl, byl ten, že s šesti silitovými tyčemi nebylo možné dosáhnout požadovaného tepelného toku, protože při nastavení odpovídajícího výkonu se nezahřály na odpovídající teploty. Požadované teploty na šesti silitových tyčích by bylo možné dosáhnout při vyšším výkonu regulační jednotky a silnějším jištění rozvodné sítě v laboratoři. Tyto řešení jsme neměli k dispozici, proto byly zapojeny místo šesti pouze tři topné tyče, které se následně zahřívaly na vyšší teplotu, při srovnatelném příkonu.

Dále byly odstraněny izolační kryty kolem topných tyčí, tak aby sálavý tepelný tok byl pokud možno co nejhomogennější v okolí celého topného tělesa. Tato úprava měla bohužel za následek, že nebylo možné dosáhnout tepelného toku $Q_c = 30 \text{ kW/m}^2$. Z toho důvodu jsme byli nuceni upravit kovovou kostru tak, aby bylo možné umístit posuvný stojan s kalorimetrem a vzorkem blíže k odporovým tyčím, na vzdálenost cca 3 cm od povrchu topných tyčí. Po těchto úpravách bylo dále upraveno chlazení připojení tyčí k napájení, tak aby nedocházelo k lokálnímu přehřívání a vzniku zkratů.

Před vlastním použitím, zařízení bylo nutné provést kalibraci stroje podle požadavků normy ČSN EN ISO 6942. [49] Tato kalibrace byla prováděna pomocí odporového čidla, vodivě spojeného s měděnou deskou definovaných rozměrů a s příslušným softwarem. Přes sběrnici byly zaznamenávány hodnoty z odporového teplotního čidla s rychlostí čtení v řádech setin sekundy do SW v PC, kde byly vyhodnocovány směrnice křivek s jejichž pomocí bylo možné vypočítat hodnoty hustot tepelného toku (viz. výsledky a teorie níže).

Pro snadnější použití a následnou kontrolní kalibraci byla na posuvném stojanu vyznačena stupnice vzdálenosti od zdroje tepla – silitových tyčí, odpovídající požadovanému tepelnému toku (viz. tabulka 1 a 2).

Nutno dodat, že k dispozici jsme měli rovněž nástavec, který slouží k vlastní degradaci vzorků (viz. obrázek 34). Tento nástavec odpovídá požadavkům normy ČSN EN ISO 6942 [49] a je snadno vyměnitelný za kalorimetr, který slouží pouze ke kalibraci zařízení v případě zkoušky odolnosti testovaných materiálů vzhledem k degradaci vzorku vystaveného sálavému tepelnému toku o požadovaném výkonu.

6 MĚŘICÍ A CHARAKTERIZAČNÍ METODY

6.1 Zkouška pevnosti v tahu

Zkouška pevnosti v tahu patří mezi nejrozšířenější ze statických zkoušek při testování změn mechanických vlastností materiálů.

Tahovou zkouškou se zjišťuje pevnost v tahu, poměrné prodloužení a tažnost. U všech statických zkoušek vzniká v materiálu napětí, což se dá vysvětlit jako míra vnitřních sil, vznikajících v materiálu působením vnějších sil. Číselná hodnota napětí udává podíl síly a plochy, na kterou působí tato síla. Jsou známy dva druhy napětí, a to normálové σ a tečné τ . Zatímco podíl síly a plochy průřezu v kterémkoliv okamžiku zkoušky nazýváme skutečné napětí σ .

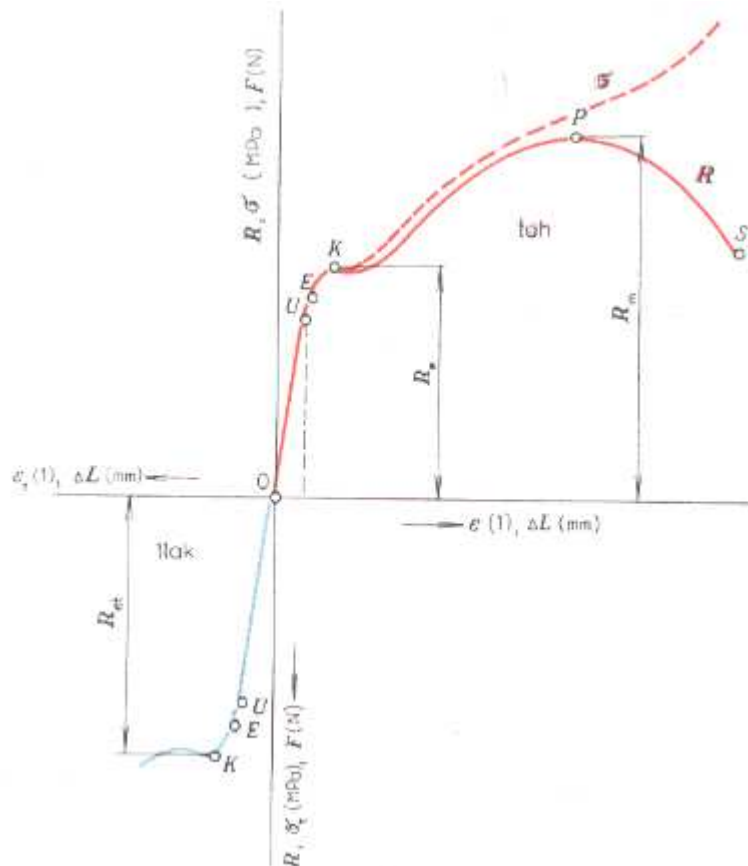


Obrázek 39: Trhací zařízení INSTRON typ 3345J8169 pro měření tahových zkoušek v laboratoři UFMI, FT, UTB ve Zlíně.

Pevnost v tahu R_m je hodnota, která představuje podíl maximální síly F_m , kterou zkušební těleso snese, a původní plochy průřezu tělesa S_0 a vypočítá se podle vztahu:

$$R_m = \frac{F_m}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (7)$$

Při tomto měření zapisuje software k trhačímu zařízení pracovní diagram, jenž vykresluje závislost poměrného prodloužení ε na napětí σ nebo celkového prodloužení na zatěžující síle F nebo například tahového přetvoření (%) na zatěžující síle F . Tento diagram závisí na druhu trhaného materiálu a může vypadat následovně (viz. obrázek 40).



Obrázek 40: Ilustrační ukázka tahového diagramu. [48]

Vlastní zkoušky pevnosti v tahu byly prováděny na zařízení INSTRON typ 3345J8169 (viz. obrázek 39). Tento trhačí stroj obsahuje vyměnitelné trhačí hlavy, které se liší maximálním zatížením, které na nich lze provádět. V našem případě byly zapotřebí dvě hlavy, jedna

s rozpětím do 100 N a druhá s rozpětím do 5000 N, kvůli různorodosti charakterizovaných materiálů. Velmi praktické bylo upevnění vzorků do pneumatických čelistí s pedálovým ovládním, které umožňovalo jejich snadné a přesné uchycení.

Vzdálenost čelistí při vlastním testování vzorků byla 65 mm a rychlost posuvu čelistí, respektive rychlost trhání činila 50 mm/min.

6.2 Spektroskopická analýza (FTIR)

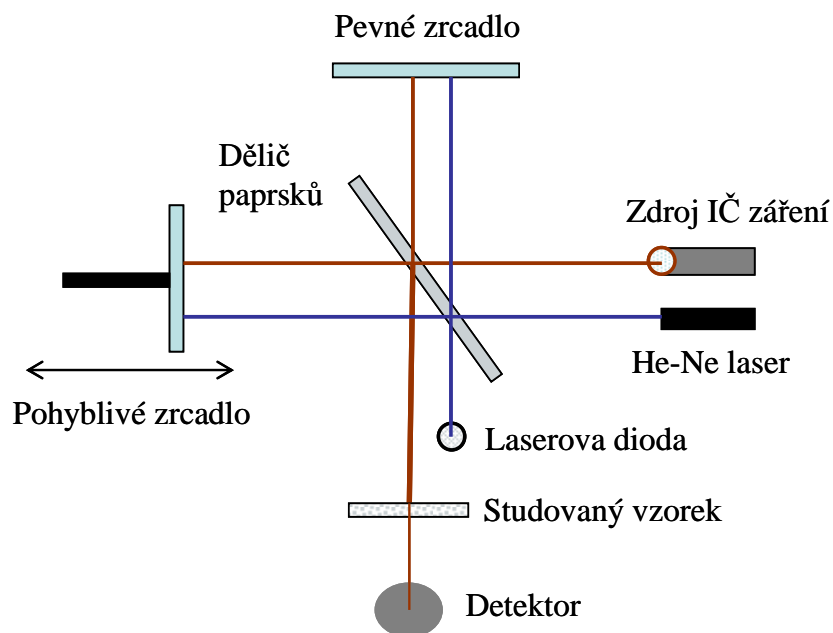
Infračervená spektroskopie je metoda, které se hojně využívá pro stanovení výskytu organických sloučenin a anorganických látek ve zkoumaném vzorku. Princip metody spočívá v pohlcování infračerveného záření o vlnové délce 760 nm až 0,1 mm vzorkem. Lze zaznamenávat adsorpční spektra:

$$A(\nu) = -\log I/I_0 \quad (8)$$

nebo transmisní spektra:

$$T(\nu) = I/I_0 \quad (9)$$

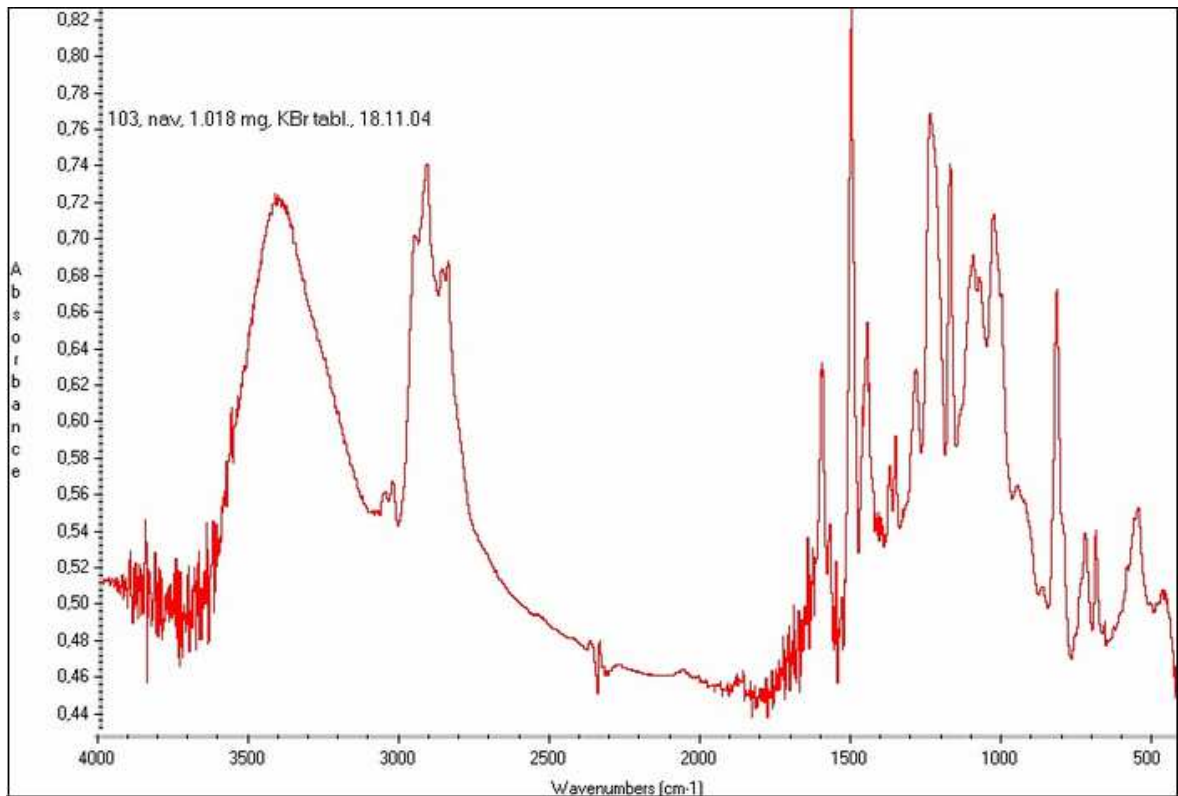
Obojí jsou podílem intenzity záření prošlého vzorkem a intenzity dopadajícího záření. Ze získaného spektra lze určit přítomnost a uspořádání funkčních skupin ve vzorku, přičemž poloha absorpčních pásů nám udává druh skupiny. Velikost píků ve spektru je úměrná koncentraci skupin a tvar je dán interakcí, ke které ve vzorku dochází. Spektra Fourier transformovaných (FTIR) spektrometrů jsou získána pomocí měření s využitím polychromatického záření. Podstatou tohoto měření je Michelsonův interferometr (viz. obrázek 41), ve kterém pohyblivé zrcadlo mění optickou dráhu záření a následně dochází ke o skládání paprsků záření o různé vlnové délce, přičemž na výstupu je zaznamenávána celková intenzita prošlého záření. [51-53]



Obrázek 41: Princip FTIR spektrometru [51]

Výsledkem je pak infračervené spektrum, které vyobrazuje grafické zobrazení funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v jednotkách absorpance na vlnové délce dopadajícího záření (viz. obrázek 42), čili závislost absorpance na vlnočtu. Jak vyplývá z výše uvedeného, absorpance je tedy množství záření, jež bylo vzorkem pohlceno. [23]

Při vlastní analýze byl použit Germaniový krystal a byla provedena korekce na CO₂. Korekce ATR ovšem provedena nebyla, přičemž toto ATR bylo zvoleno jednobodové.



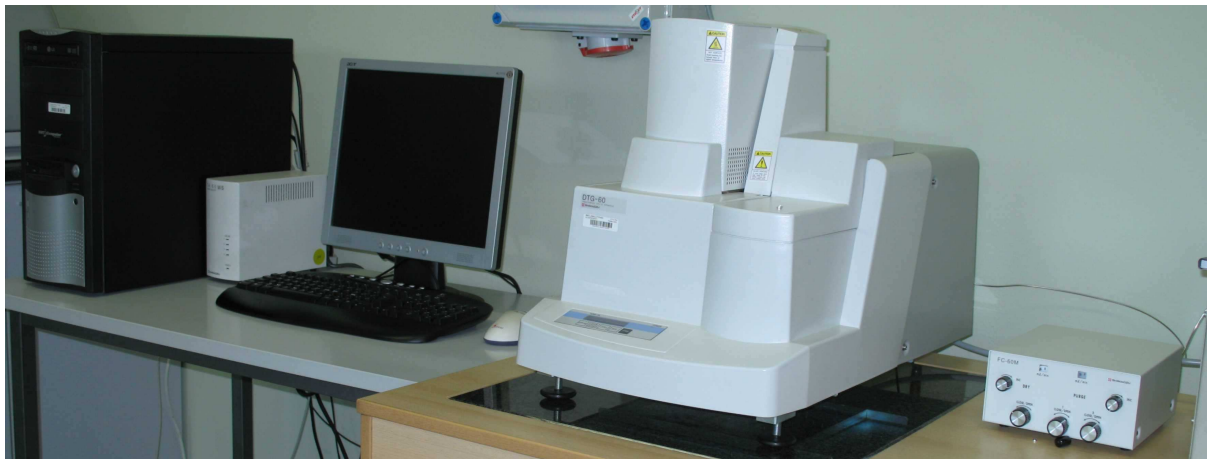
Obrázek 42: Ilustrační ukázka infračerveného spektra [50]

V našem případě byla spektra jednotlivých vzorků měřeny na spektrometru ATR iS5 Nicolet iD5 (viz. obrázek 43).



Obrázek 43: Spektrometr ATR Nicolet iD5 [55]

Naše měření probíhalo na termogravimetrickém analyzátoru Shimadzu DTG-60 (viz. obrázek 45).



Obrázek 45: Diferenciální termogravimetrický analyzátor Shimadzu DTG 60

Při vlastní termické analýze byla u všech vzorků použita jako atmosféra vzduch, pouze u hovězinové štípenky a lícovky byla měření prováděna v inertní dusíkové atmosféře z důvodu vysoké hořlavosti těchto vzorků na vzduchu. Průtok vzduchu a dusíku byl nastaven na 50 ml/s, teplotní gradient na 20 °C/min a vlastní měření vzorku probíhalo od 400 °C do 570 °C na hliníkových pánvičkách.

6.4 Zkouška stálosti při oděru a otěru

Smyslem této zkoušky je stanovit schopnost materiálu odolávat účinkům odíracího nebo otíracího tělesa za definovaných podmínek, jako je zatížení, počet cyklů apod. Tímto postupem se zkouší vhodnost materiálu pro jeho zamýšlené použití, s ohledem na změnu jeho vlastností, tedy v případě tohoto experimentu, potvrzení vhodnosti použití testovaných materiálů pro hasičské rukavice a jejich použití v terénu. [24]



Obrázek 46: Testovací stroj pro simulování změny struktury povrchu při oděru a otěru

Vzorky zkoušené na pokusném laboratorním zařízení (viz. obrázek 46) byly připraveny vyseknutím na rozměry 150x30 mm dle normy [24] a odírány páskem brusného papíru o šířce 15 mm a hrubosti 150, po 50ti, 250ti, respective po 500ti cyklech. Smyslem tohoto testu bylo co nejvěrněji simulovat oděr hasičské rukavice po vystavení tepelně degradačním vlivům.

Při vlastním měření bylo použito závaží hlavy 1,5 kg.

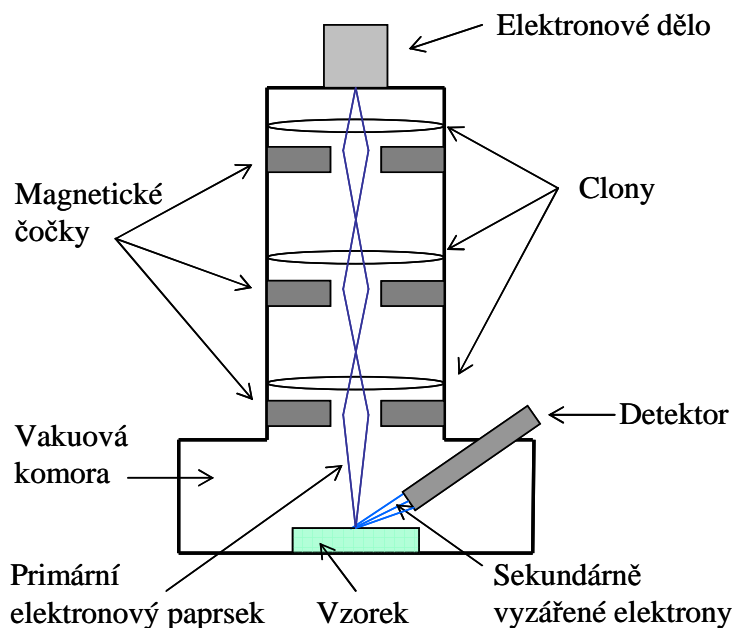
6.5 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

SEM je metoda velmi podobná optické mikroskopii, ovšem s tím rozdílem, že obraz sledovaného vzorku, jehož povrch je skenován, není tvořen odraženými nebo průchozími světelnými vlnami, nýbrž detekcí signálu sekundárních odražených urychlených elektronů, pomocí elektromagnetických čoček (viz. obrázek 48). Z tohoto důvodu lze tuto metodu považovat za nepřímou. Podmínkou pro tento druh měření je vodivost povrchu vzorku,

kteřou je nutno zajistit naprášením vodivé vrstvy na vzorek. Vlastní měření probíhá za hlubokého vakua, které umožňuje přenos elektronů. Dále se od optické mikroskopie liší mnohem větší hloubkou ostrosti a samozřejmě i tím, že v komoře se vzorkem vznikají díky interakcím urychlených elektronů i další typy záření, jako rentgenovo záření nebo katodoluminiscence, z nichž lze usuzovat na další vlastnosti zkoumaného materiálu, jako například složení prvků vzorku v pozorované části. [51, 52]



Obrázek 47: Skenovací elektronový mikroskop [56]



Obrázek 48: Princip skenovacího elektronového mikroskopu [52]

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Tepelně degradační zkouška – kalibrace a nastavení zařízení

V tabulce č. 2 je uvedena kalibrace zařízení s nastavením různého výkonu. Ke každé dané hodnotě výkonu je přiřazena také hodnota aktuálního výkonu v momentě daného měření a pozice na stojanu, tedy vzdálenosti od zdroje tepla, změny teploty od vložení sondy do zařízení po její vytažení, čas potřebný k dosažení teploty, při které došlo k vytažení sondy ze zařízení a směrnice měřeného nárůstu teploty. Hustota tepelného toku je zásadní veličinou a lze ji vypočítat dle vzorce:

$$Q_c = \frac{M \cdot c_p \cdot R}{A \cdot (t_{24} - t_{12})} \text{ [kW/m}^2\text{]} \quad (10)$$

Kde:

M - hmotnost mědi

c_p - tepelná kapacita mědi (tabulková hodnota)

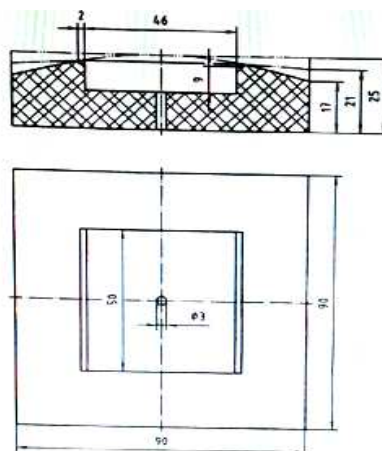
A - plocha mědi

R - míra nárůstu teploty kalorimetru v lineárním průběhu v °C/s

t_{24} - čas, za který vzrostla teplota právě o 24°C

t_{12} - čas, za který vzrostla teplota právě o 12°C

(hodnota závorky $t_{24} - t_{12}$ byla při výpočtu Q_c uvažována jako 1)



Obrázek 49: Technický výkres formy pro umístění kalorimetru [49]

Hovoříme zde o měděné, mírně zaoblené, destičce definovaných rozměrů, která tvoří základní část kalorimetru. Tato destička byla na povrchu opatřena černou matnou barvou z důvodu lepšího pohlcení a menšího odrazu dopadajícího tepelného záření.

Níže zmiňovaná pozice na stojanu určuje skutečnou vzdálenost měděné destičky kalorimetru od zdroje tepla dle tabulky č. 1:

Pozice	Vzdálenost od tyčí (cm)
1	32,5
2	28,5
3	24,0
4	19,5
5	15,5
6	11,0
7	7,5
8	4,0
9	3,1

Tabulka 1: Vzdálenosti kalorimetru od zdroje záření

V těchto vzdálenostech byl vystavován kalorimetr působení vysoké teploty a v příslušných pozicích byla pak při kalibraci hledána hustota tepelného toku Q_c , v závislosti na výkonu topných tyčí, viz. tab 2.

Vlastní tepelná degradace vybraných materiálů byla prováděna tak, že byl sledován čas [s] uplynulý do okamžiku, kdy lze pozorovat viditelné změny na vzorku. Vzorky byly vystaveny v degradačním zařízení teplotě 1100°C při odpovídajícím výkonu zařízení 3600 W a vzdálenosti 3,1 cm od zdroje sálavého tepla (silitových tyčí), což odpovídá hustotě tepelného toku $Q_c = 30 \text{ kW/m}^2$, (viz. obrázek 50), na kterém můžeme sledovat proces degradace materiálu.



Obrázek 50: Proces degradace vzorku při plném výkonu silitových tyčí

Předdef. Výkon [W]	Akt. Výkon [W]	Pozice	ΔT [°C]	čas t [s]	směrnice m [°C/s]	Qc [kW/m²]
1200	1215	1	48,2	605,0	0,11	0,61
	1234	2	60,7	650,5	0,17	0,94
	1216	3	70,7	600,5	0,20	1,10
	1222	4	72,7	269,0	0,30	1,65
	1222	5	70,3	166,0	0,45	2,48
	1212	6	71,0	100,5	0,74	4,08
	1203	7	70,8	68,0	1,09	6,01
1600	1595	1	60,0	400,0	0,24	1,32
	1636	2	61,4	286,0	0,29	1,60
	1599	3	71,6	229,5	0,39	2,15
	1629	4	72,0	145,0	0,56	3,09
	1609	5	71,7	94,0	0,80	4,41
	1658	6	74,8	62,5	1,20	6,61
	1614	7	73,8	45,0	1,70	9,37
2000	2045	1	72,8	434,5	0,25	1,38
	2065	2	73,2	244,0	0,36	1,98
	2041	3	70,7	155,0	0,52	2,87
	2066	4	71,4	105,5	0,75	4,13
	2046	5	72,3	73,0	1,02	5,62
	2047	6	72,5	47,0	1,61	8,87
	2042	7	71,9	33,5	2,27	12,51
2400	2406	1	72,5	231,0	0,40	2,20
	2406	2	71,4	163,5	0,50	2,76
	2396	3	71,2	112,0	0,69	3,80
	2374	4	60,1	66,0	0,98	5,40
	2394	5	60,7	46,0	1,38	7,61
	2389	6	59,5	30,5	2,06	11,35
	2385	7	59,7	21,5	2,91	16,04
3000	2977	1	60,6	119,0	0,56	3,09
	2969	2	60,5	93,5	0,69	3,80
	2960	3	60,2	68,0	0,92	5,07
	2987	4	59,8	48,5	1,27	7,00
	2990	5	60,6	34,5	1,81	9,97
	2997	6	61,7	24,0	2,70	14,88
	2991	7	60,0	16,5	3,88	21,38
3600	3553	1	60,2	99,0	0,65	3,58
	3585	2	59,6	73,0	0,85	4,68
	3585	3	59,7	53,0	1,15	6,34
	3575	4	58,4	37,5	1,62	8,93
	3566	5	56,3	28,0	2,27	12,51
	3572	6	59,9	19,0	3,23	17,80
	3585	7	61,6	14,0	4,83	26,62

Tabulka 2: Kalibrace laboratorního tepelně degračního zařízení

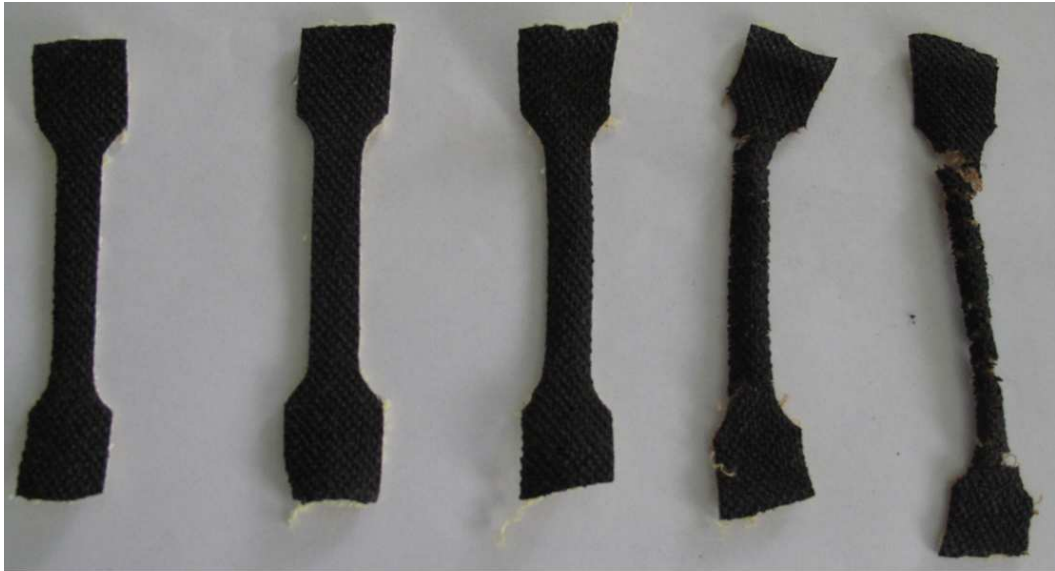
7.2 Vlastnosti a odolnost aramidového úpletu se silikonovým zátěrem (Borolon)

První z testovaných materiálů byl Borolon, jedná se o materiál, který je tvořen z rubové strany úpletem aramidových vláken a z lícové strany opatřen silikonovým zátěrem, určený pro dlaňovou část rukavice. Tento materiál byl vystaven sálavému teplu a vyjmut z degračního zařízení po vyskytnutí první viditelné změny na povrchu, a to v čase 200 s od začátku degradace. V zařízení byl umístěn na stojanu lícovou stranou směrem ke zdroji sálavého tepla, tedy stranou se zátěrem, která se ve finálním produktu rukavice umísťuje na dlaňovou část. Po tomto degračním čase velmi zkřehl. Černý silikonový zátěr se drotil a rubová strana s aramidovým úpletem změnila barvu ze žluté až béžové na hnědou, typickou pro tepelně znehodnocenou tkaninu, přičemž znatelně ztratil svou původní pevnost. Tento čas byl vyhodnocen jako čas maximální degradace ($t_4 = 200$ s), za který v daných podmínkách Borolon degraduje v takové míře, kdy ztrácí své vlastnosti, čímž přestává být použitelný k plnění dané funkce. Tento celkový časový úsek byl poté z důvodu komplexnějšího zhodnocení ještě rozdělen na další časy a tedy v celkovém hledisku degradován v časech t_1 , který byl roven 16 s, $t_2 = 33$ s a $t_3 = 67$ s. Vzhledové změny po všech uvedených časech degradace můžeme vidět na obrázku 51 a 52.



$t_0=0s$ $t_1=16s$ $t_2=33s$ $t_3=67s$ $t_4=200s$

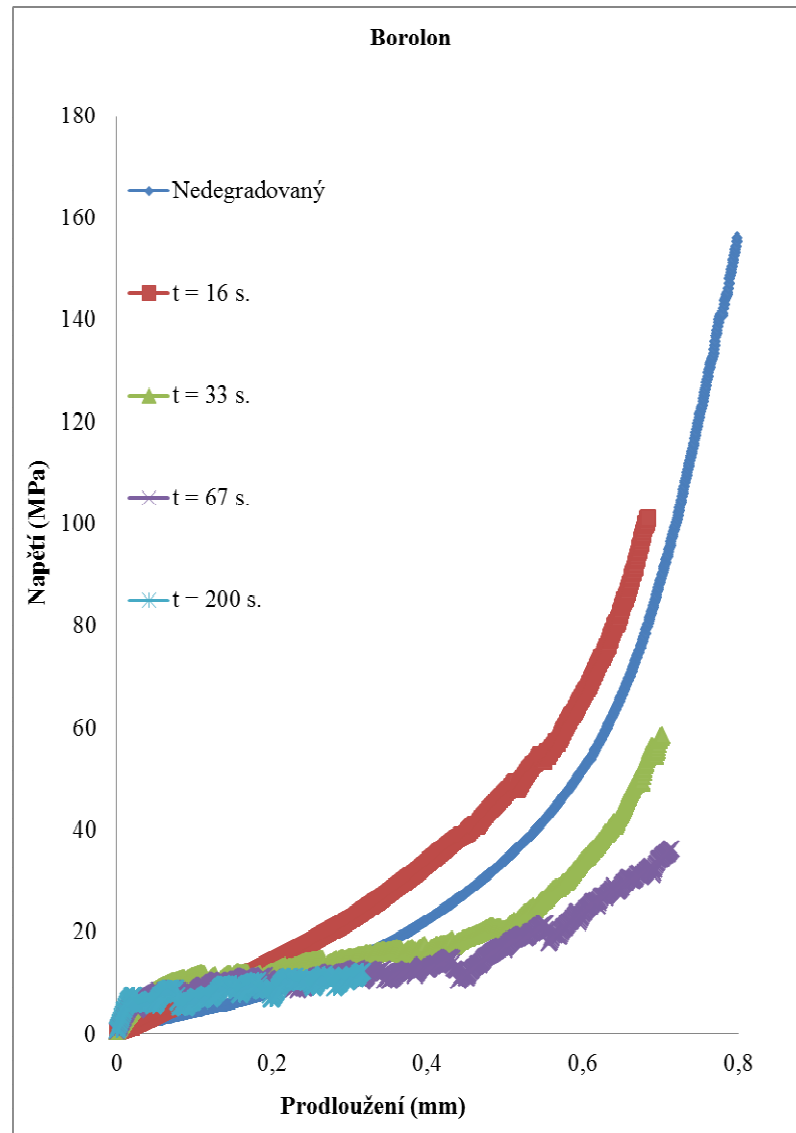
Obrázek 51: Vzorky Borolonu ve všech testovaných časech (rub)



$t_0=0s$ $t_1=16s$ $t_2=33s$ $t_3=67s$ $t_4=200s$

Obrázek 52: Vzorky Borolonu ve všech testovaných časech (líc)

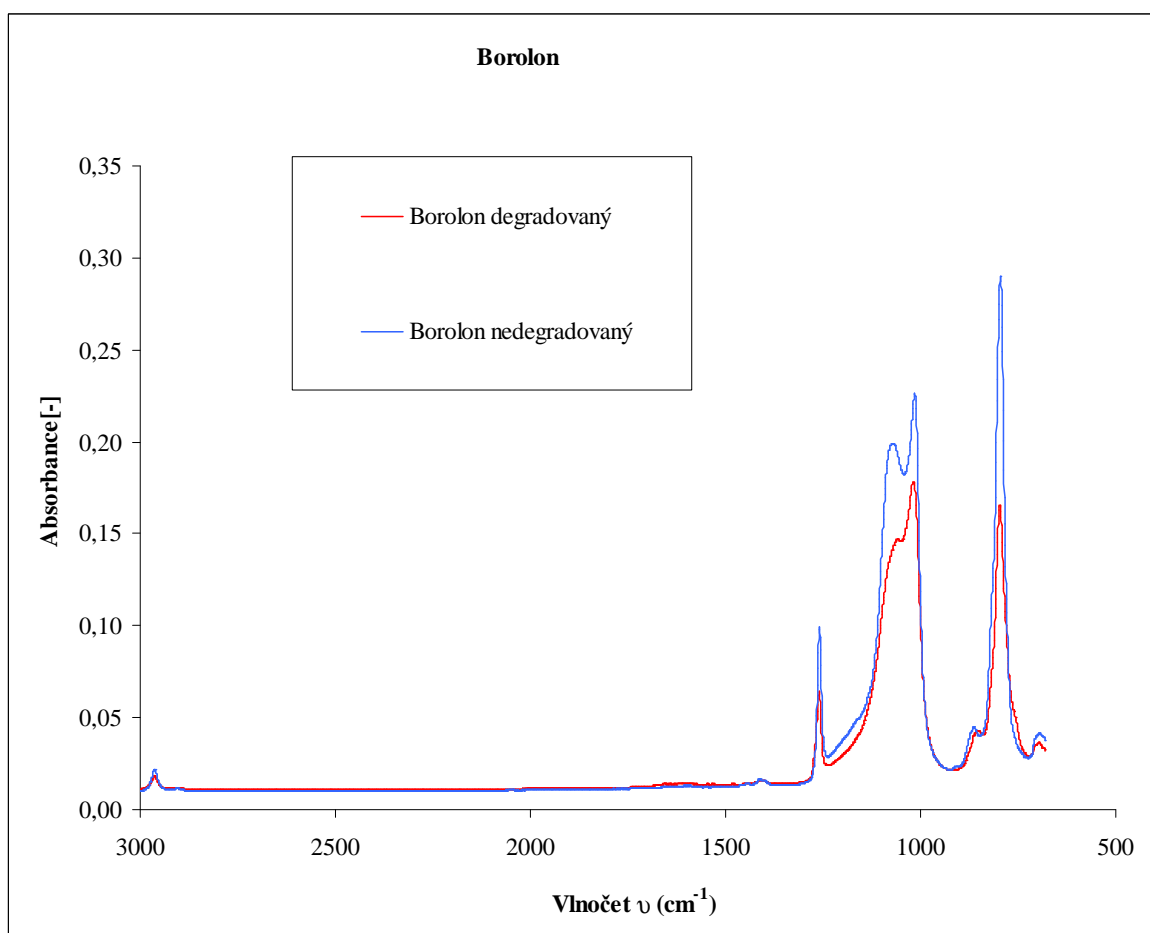
Po tepelně degradační zkoušce (úpravě) následoval test pevnosti v tahu pro vzorky degradované ve všech výše uvedených časech. Z grafu 1 můžeme vyčíst, že logicky nejlepší výsledky vykazoval vzorek nedegradovaný, kde maximální napětí na mezi pevnosti mělo hodnotu necelých 154 MPa a se vzrůstajícím časem degradace se vlastnosti tohoto materiálu zhoršovaly, tedy snižovalo se zatížení nutné k jeho přetržení, čili významně ztrácel pevnost v tahu. To lze pozorovat i u dalších vzorků, kdy po 16 s degradace se materiál přetrhl při 101 MPa, další vzorek po 33 s degradace nabyl nevratných změn při hodnotě napětí 58 MPa, vzorek po 67 s degradace při 36 MPa a vzorek po maximální degradaci, tedy po 200 s se přetrhl již při napětí pouhých 12 MPa.



Graf 1: Závislost prodloužení na zatížení u vzorků Borolonu

Dalším testem, kterému byl materiál Borolon podroben byla spektroskopická analýza, při ní již nebyly brány v úvahu vzorky degradované v mezičasech, ale pouze vzorky nedegradované a maximálně degradované, aby se dosáhlo největšího rozdílu infračervených spekter. V grafu 2 jsou srovnány tyto vzorky a lze pozorovat nepatrné rozdíly, které jsou dány pouze změnou intenzity pohlcování jednotlivými látkami, které byly ve vzorku obsaženy. Absorpční pásy degradovaného vzorku jsou téměř totožné s nedegradovaným, jen nižší. Nejde tedy o žádné směrodatné informace. Jediné co tedy lze teoreticky diskutovat je výška absorpčních pásů, která by měla odpovídat rozdílnému množství funkčních skupin nebo celkovému množství absorbujícího materiálu. Pokles množství absorbovaného záření

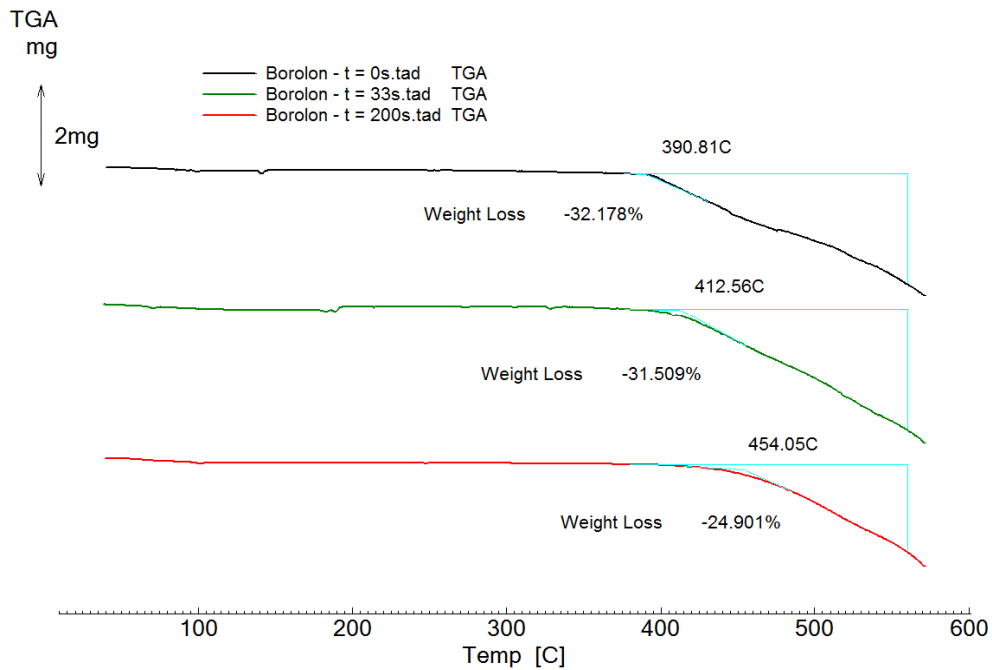
v případě degradovaného materiálu, může být způsoben dalším zčernáním povrchu vzorků, které je způsobené přítomností uhlíku a křemíku. Nicméně nutno dodat, že toto tvrzení související s kvantitativní analýzou IČ spekter by bylo nezbytné podložit podrobnějším měření větší sady vzorků nedegradovaného a degradovaného Borolonu. Při našich experimentech byly testovány „pouze“ tři vzorky od každého typu materiálu.



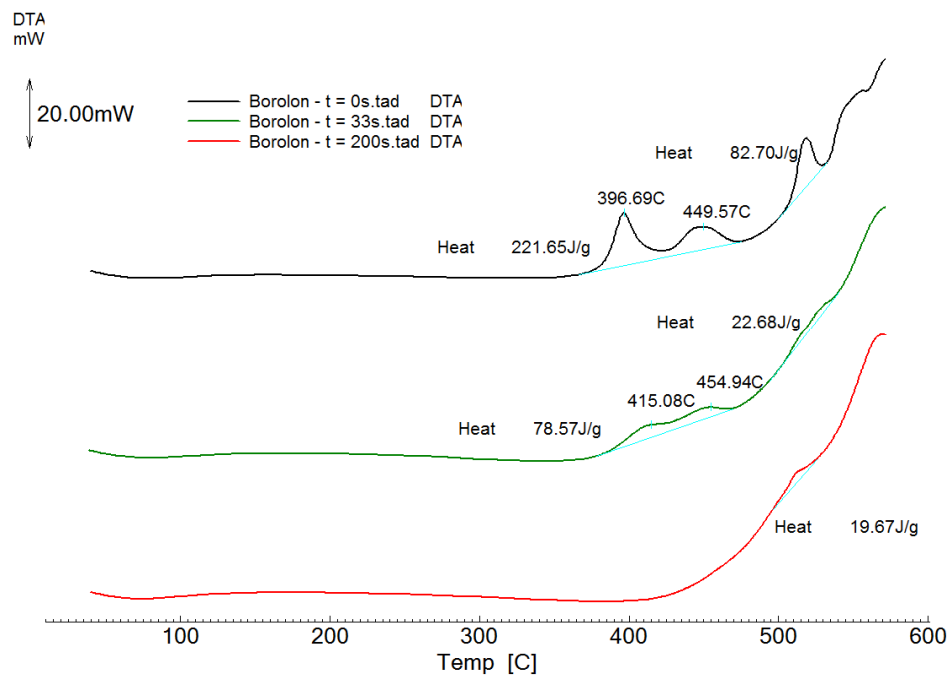
Graf 2: Infračervené spektrum degradovaného a nedegradovaného Borolonu.

Z výsledků termické analýzy (TGA) (viz. graf 3) plyne, že rostoucí čas degradace má za následek, posun v počátku konečného rozpadu (degradace) materiálu z teploty 390,81°C přes 412,56 °C až k 454,05°C pro čas $t = 200$ s. Zároveň se snižuje váhový úbytek s rostoucím časem degradace z cca 32 % na 25%. Tyto dva trendy spolu úzce souvisí a přímo reflektují předešlou degradaci materiálu vstaveného sálavému teplu, kde s rostoucí časem klesá počet primárních vazeb v silikonovém kaučuku, což částečně potvrzují výsledky z FTIR uvedené výše a rovněž výsledky z DTA. Z výsledků DTA (viz. graf 4), je patrné jak

s rostoucím časem degradace dochází k eliminaci sloučenin rozkládajících se při nižší teplotě a to zejména silikonového „zátěru“ na Aramidovém upletu, tj. mizí nám exotermní píky pro teploty cca 396 °C, 449 °C, respektive 415 °C a 454 °C.

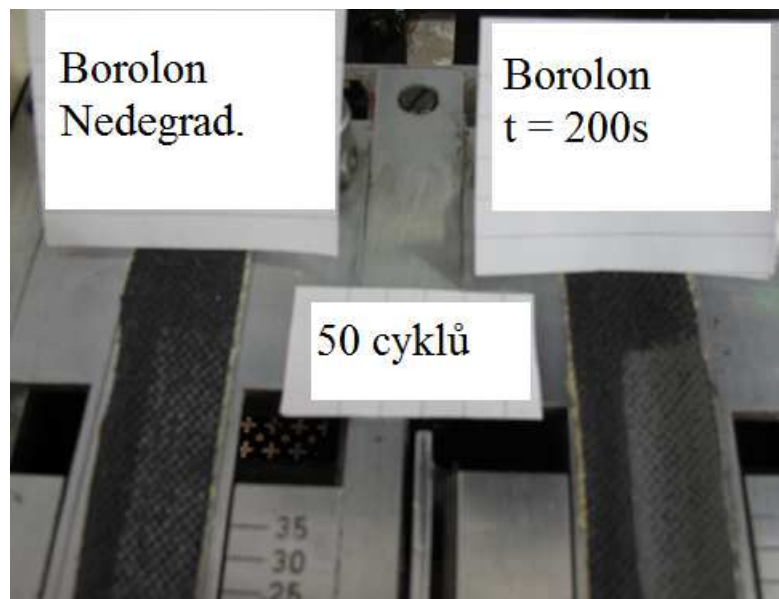


Graf 3: Termogravimetrické křivky Borolonu.

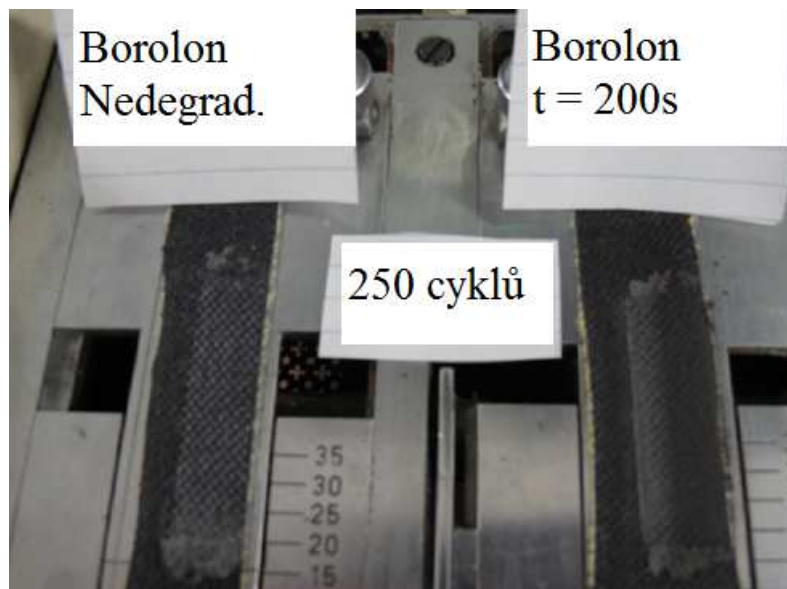


Graf 4: Diferenční termogravimetrické křivky Borolonu.

Vlastní zkoušky stálosti proti oděru byly podrobeny nedegradované a maximálně degradované vzorky Borolonu. Na obrázku 53 je zaznamenán rozdíl ve vzhledu materiálu po 50ti cyklech odírání, kde je patrné, že degradovaný vzorek je mnohem méně odolný než nedegradovaný, tj. došlo k výraznějšímu otěru silikonového zátěru z povrchu. Nicméně nutno dodat, že po 250ti cyklech se tento rozdíl snižuje (viz. obrázek 54). Z toho lze usuzovat na nízkou odolnost silikonového zátěru při dlouhodobém namáhání. Nutno dodat, že materiál nebyl testován na úplné prodření, vzhledem k vysoké odolnosti aramidového úpletu.

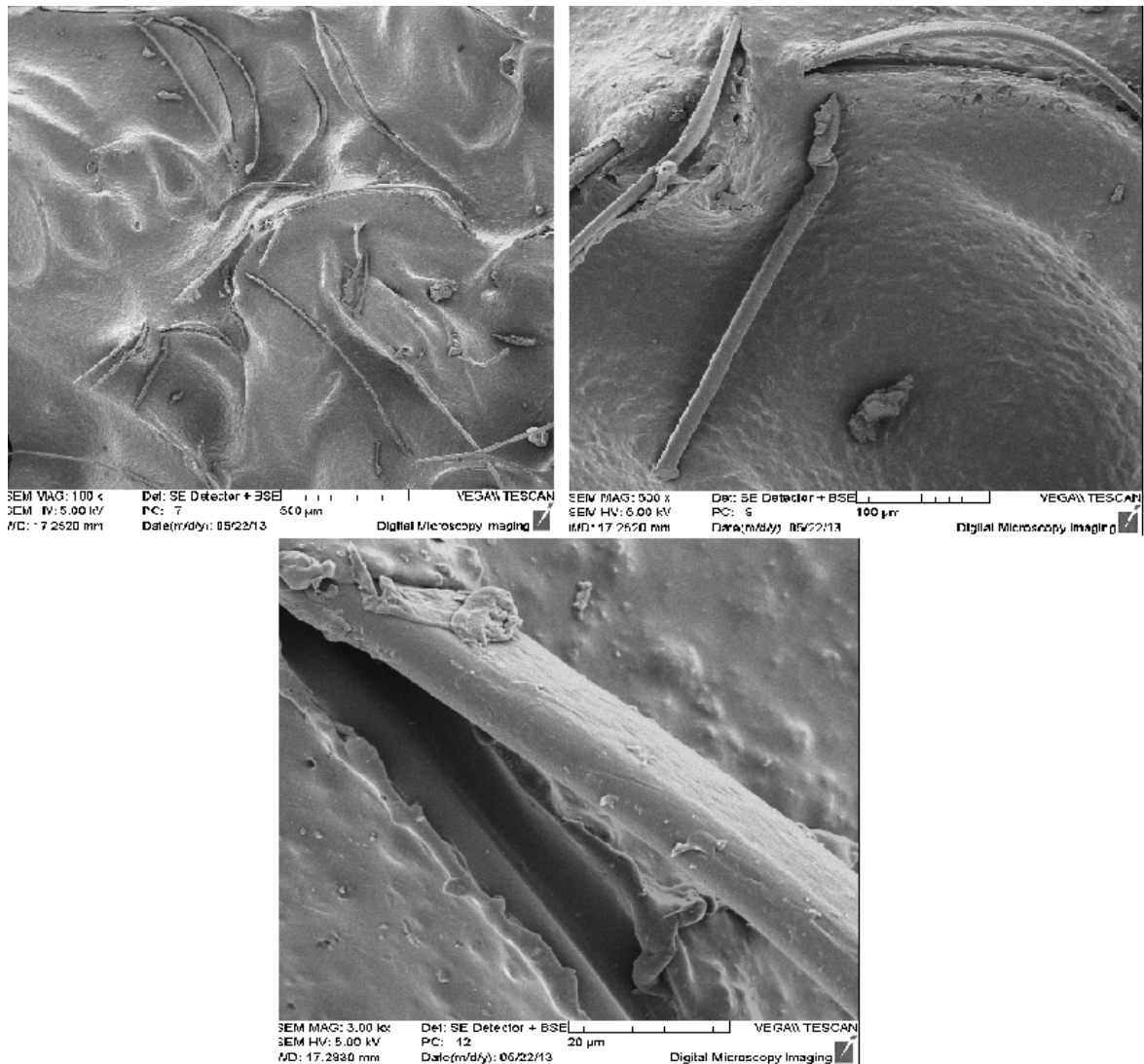


Obrázek 53: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Borolonu po 50ti cyklech odírání.

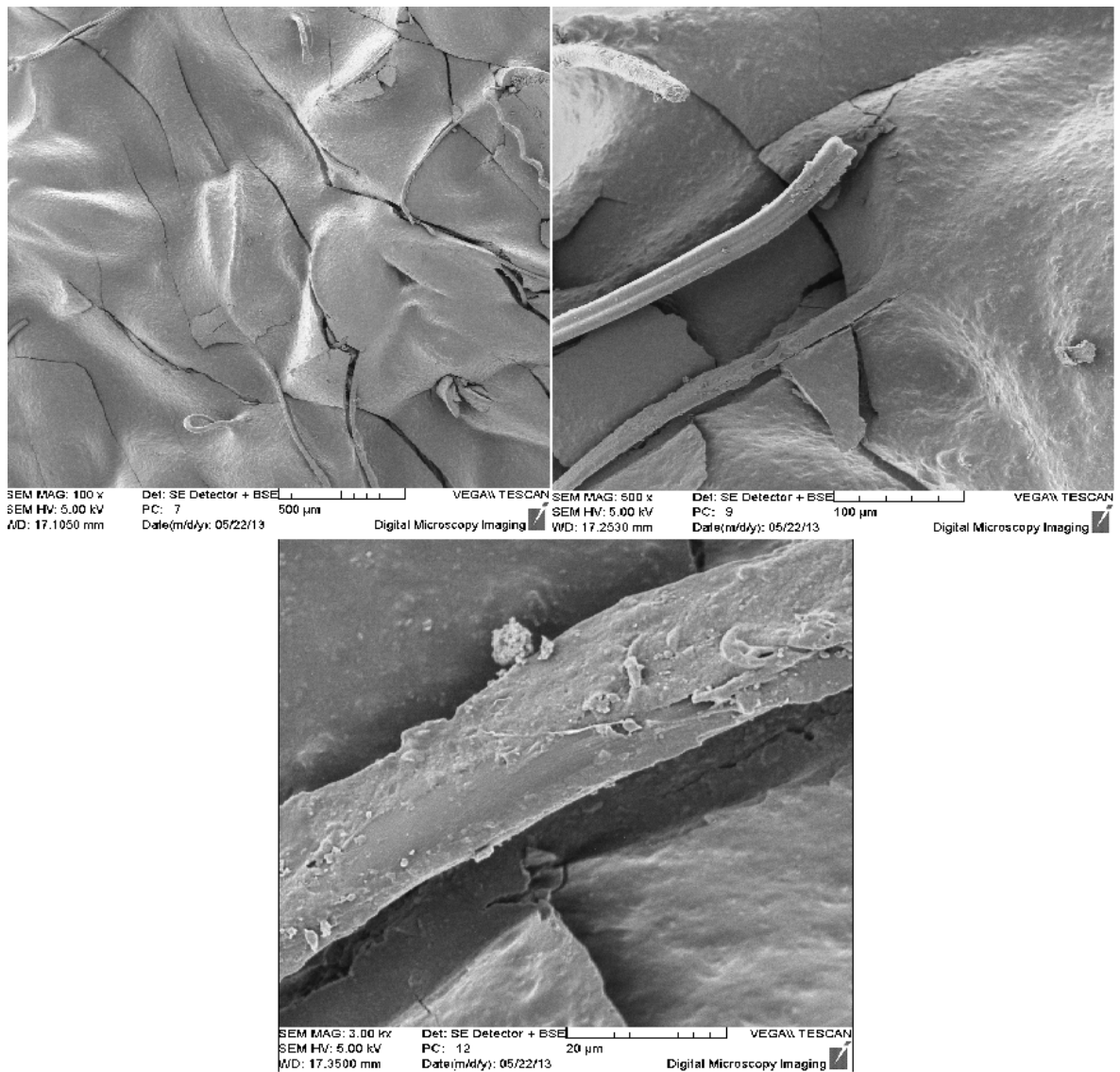


Obrázek 54: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Borolonu po 250ti cyklech odírání.

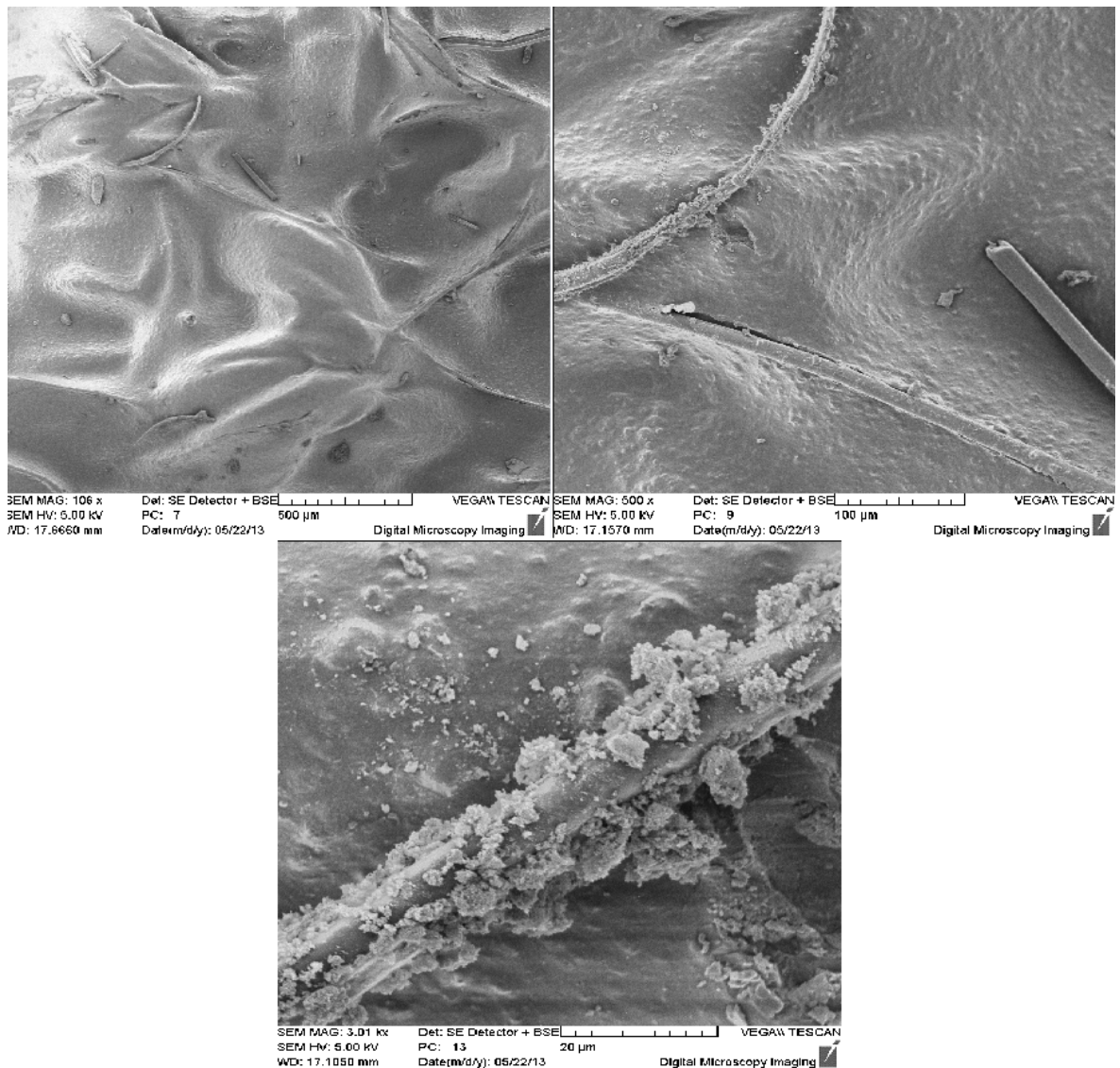
Z hlediska mikrostrukturních změn byly vzorky nedegradovaného a degradovaného Borolonu zobrazovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM. Z výsledků těchto charakterizací pro nedegradovaný materiál (viz. obrázek 55), středně degradovaný materiál v čase $t = 33$ s (viz. obrázek 56) a maximálně degradovaný materiál v čase $t = 200$ s (viz. obrázek 57) je patrné, jak se rozpadá svrchní vrstva silikonového zátěru, praská a drolí se.



Obrázek 55: Výsledky SEM povrchu Borolonu nedegradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).



Obrázek 56: Výsledky SEM povrchu Borolonu středně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).



Obrázek 57: Výsledky SEM povrchu Borolonu maximálně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).

7.3 Vlastnosti a odolnost materiálu Nomex Delta TA s PVC zátěrem

Dalším testovaným materiálem byl Nomex. Tento materiál je tvořen aramidovými vlákny, tkanými do husté textilie, je tmavě modré barvy, z rubové strany opatřen PVC zátěrem kvůli nepromokavosti. Tento materiál je určen pro svrchní, hřbetní část rukavice.

Po vlastní degradaci povrch materiálu zhnědl a PVC zátěr se roztavil, přičemž zanechal tuto stranu tkaniny uhlíkatě černou. Zajímavostí je, že po čase 6 s kdy byl vzorek vystaven

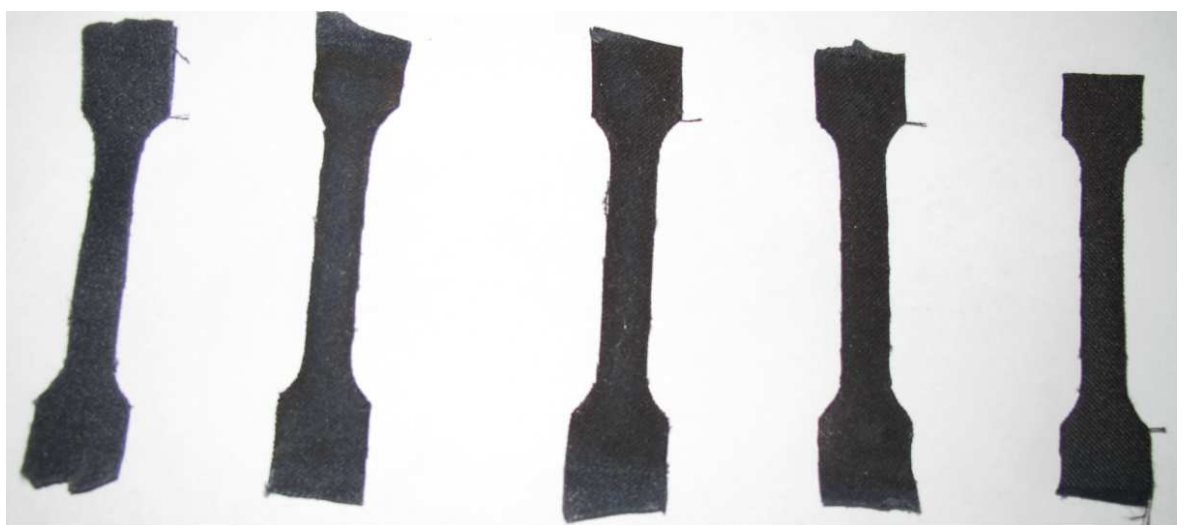
velkému tepelnému toku (30 kW/m^2) došlo k jeho vznícení, nicméně díky jeho samozhášivým vlastnostem došlo po krátké době, mimo tepelný zdroj, k jeho uhašení.

Vzorky Nomexu byly degradovány po dobu $t_1 = 15 \text{ s}$, $t_2 = 135 \text{ s}$, $t_3 = 270 \text{ s}$ a $t_4 = 540 \text{ s}$. Tyto vzorky jsou vyobrazeny na obrázku 58 a 59 pro rubovou a lícovou stranu. Z těchto obrázků je patrné, že po maximálním čase degradace dochází k mírnému smrštění vzorku. Nicméně barevné změny nebylo dost dobře možné zaznamenat vzhledem k velmi tmavému odstínu původního vzorku.



$t_0=0\text{s}$ $t_1=15\text{s}$ $t_2=135\text{s}$ $t_3=270\text{s}$ $t_4=540\text{s}$

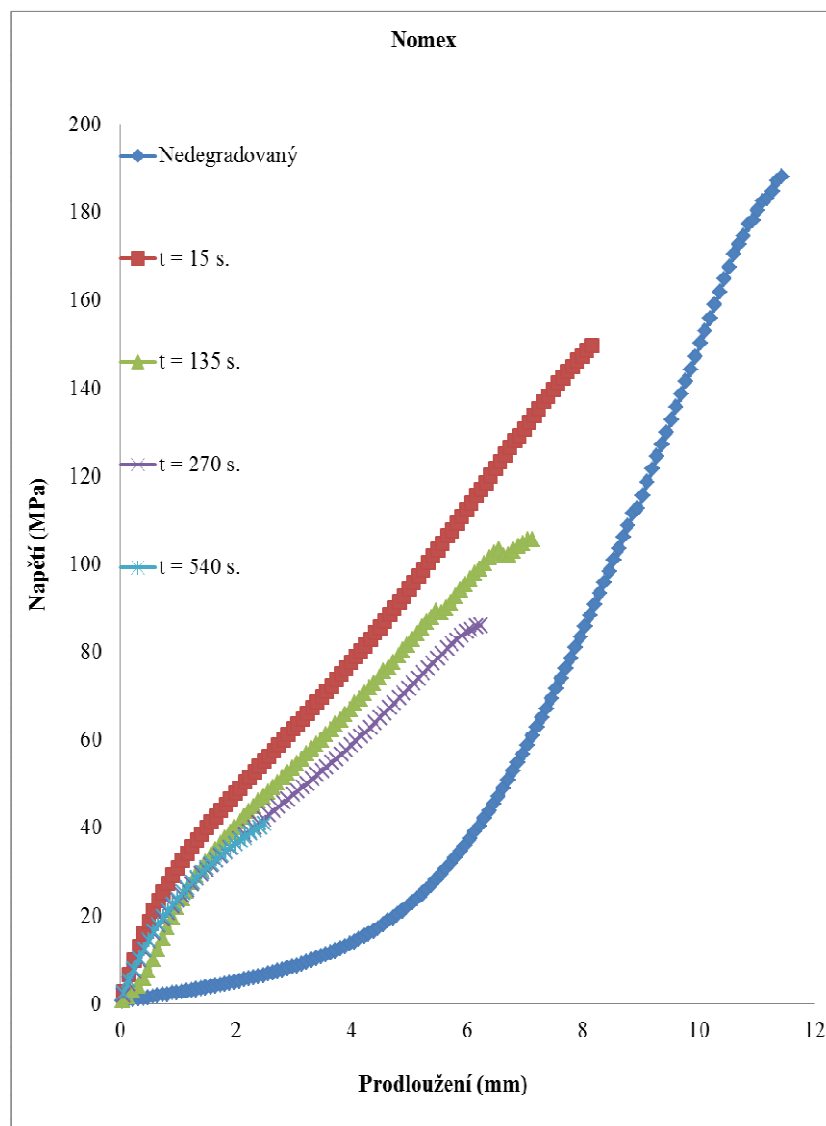
Obrázek 58: Vzorky Nomexu ve všech testovaných časech (rub).



$t_0=0\text{s}$ $t_1=15\text{s}$ $t_2=135\text{s}$ $t_3=270\text{s}$ $t_4=540\text{s}$

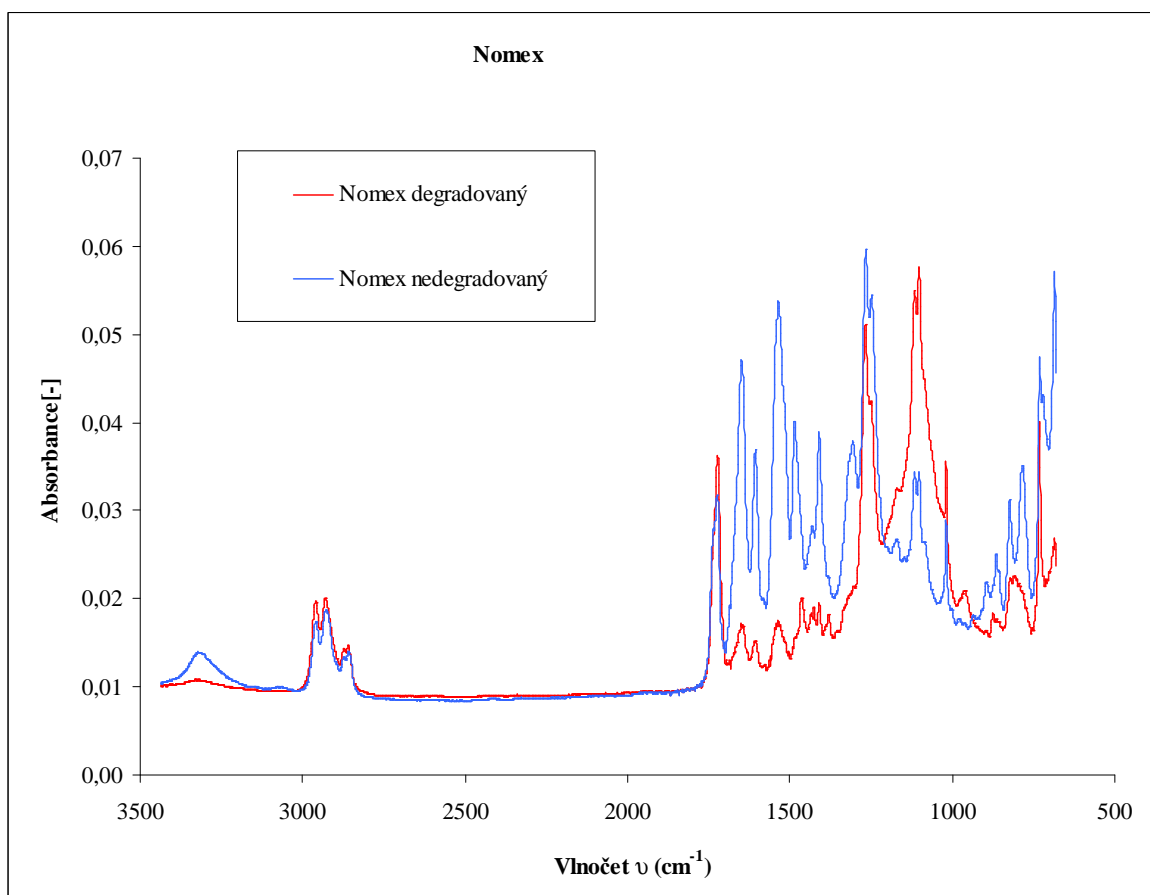
Obrázek 59: Vzorky Nomexu ve všech testovaných časech (líc).

Po tepelně degradační zkoušce (úpravě), ve všech výše uvedených časech, následoval test pevnosti v tahu. Výsledky těchto testů jsou uvedeny v grafu 5, ze kterého je patrné, že logicky nejlepší výsledky vykazoval vzorek nedegradovaný, kde maximální napětí na mezi pevnosti mělo hodnotu 188 MPa. Se vzrůstajícím časem degradace se vlastnosti tohoto materiálu zhoršovaly, tedy snižovalo se zatížení nutné jeho přetržení, čili významně ztrácel pevnost v tahu, tj. po 15 s degradace se materiál přetrhl při 149 MPa. Další vzorek po 135 s degradace nabyl nevratných změn při hodnotě napětí 105 MPa, vzorek po 270 s degradace při 86 MPa a vzorek po maximální degradaci, tedy po 540 s se přetrhl již při napětí 40 MPa.



Graf 5: Závislost prodloužení na zatížení u vzorků Nomexu

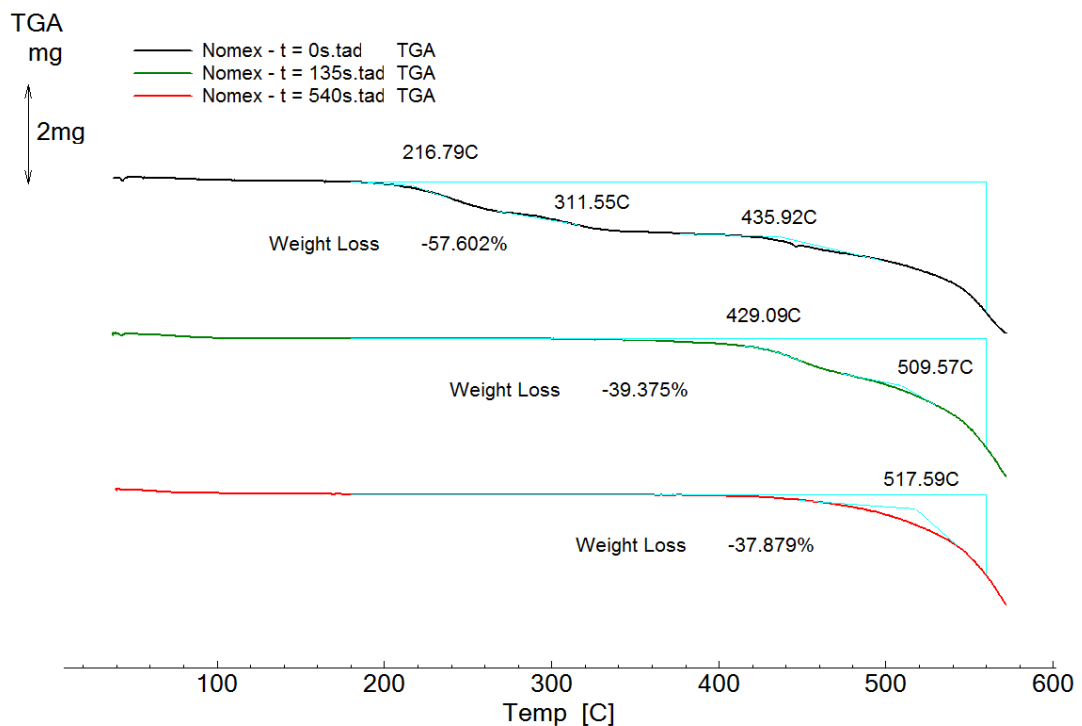
Dalším testem, kterému byl materiál Nomex podroben byla spektroskopická analýza, při ní již nebyly brány v úvahu vzorky degradované v mezičasech, ale pouze vzorky nedegradované a maximálně degradované. V grafu 6 jsou srovnány tyto vzorky a lze pozorovat patrnější rozdíly infračervených spekter, než u Borolonu, které jsou dány rozpadem některých funkčních skupin, ve vzorku obsažených. Absorpční pásy degradovaného vzorku jsou rozdílné v porovnání s nedegradovaným, hlavně v oblasti spektra od 1000 do přibližně 1700 cm^{-1} a 3000 až 3500 cm^{-1} . První oblast je typická pro aromatické polyamidy, jímž bezesporu Nomex je. Je logické, že s rozpadem tohoto polymeru bude klesat intenzita těchto píků na úkor rozkladných produktů, což rovněž potvrzuje nižší pík v druhé oblasti pro amino skupiny.



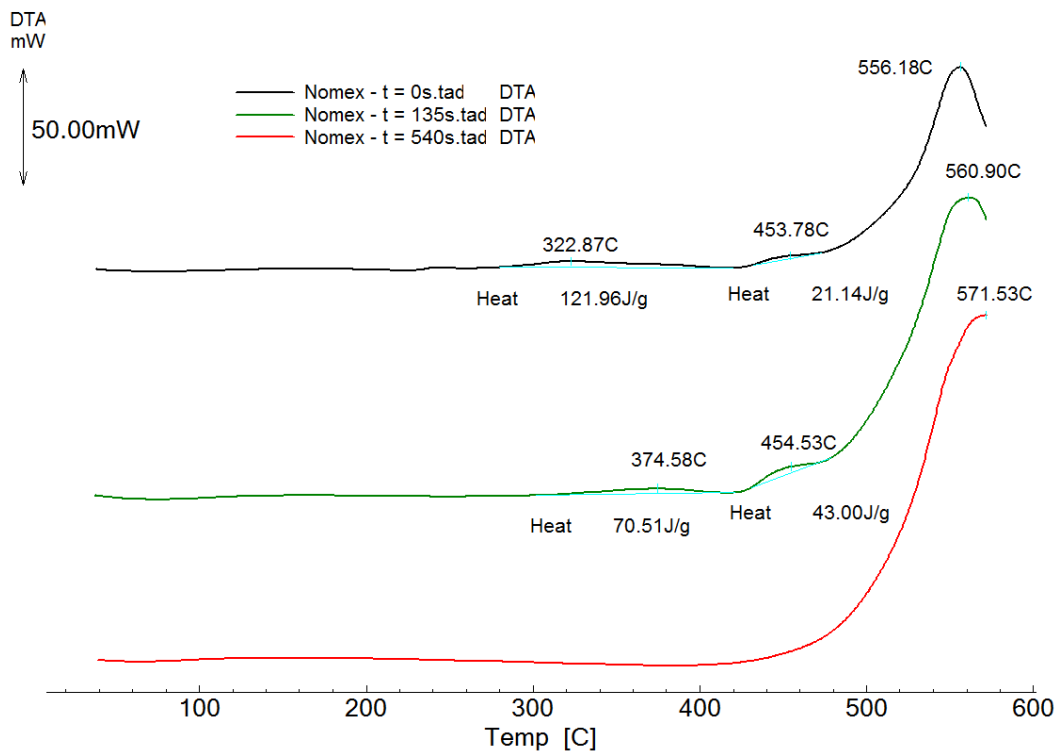
Graf 6: Infračervené spektrum Nomexu

Výsledky z termické analýzy ukazují na prvotní degradaci PVC zátěru, která se projevu vzplanutím vzorku po 6 s, jak bylo diskutováno výše. Z křivek v grafu 7 lze pozorovat pro

nedegradovaný vzorek postupný (stupňovitý) pokles hmotnosti s rostoucí teplotou, kde při teplotě 216°C dochází k degradaci PVC a při teplotě okolo 435 °C k pozvolnému rozkladu vlastního PVC. Zajímavou skutečností je, že s rostoucí dobou degradace se posouvá teplota rozkladu materiálů, tj. zlom na křivce TGA z 429 °C na 517 °C, s čímž koresponduje nižší váhový úbytek spojený dříve diskutovaným prvotním rozkladem PVC zátěru. Křivky z DTA potvrzují výše diskutovaný rozklad PVC zátěru, což demonstrují postupně se vytrácející exotermní píky s rostoucím časem degradace pro teploty 322°C a 453°C, respektive 374°C a 454°C (viz. graf 8).

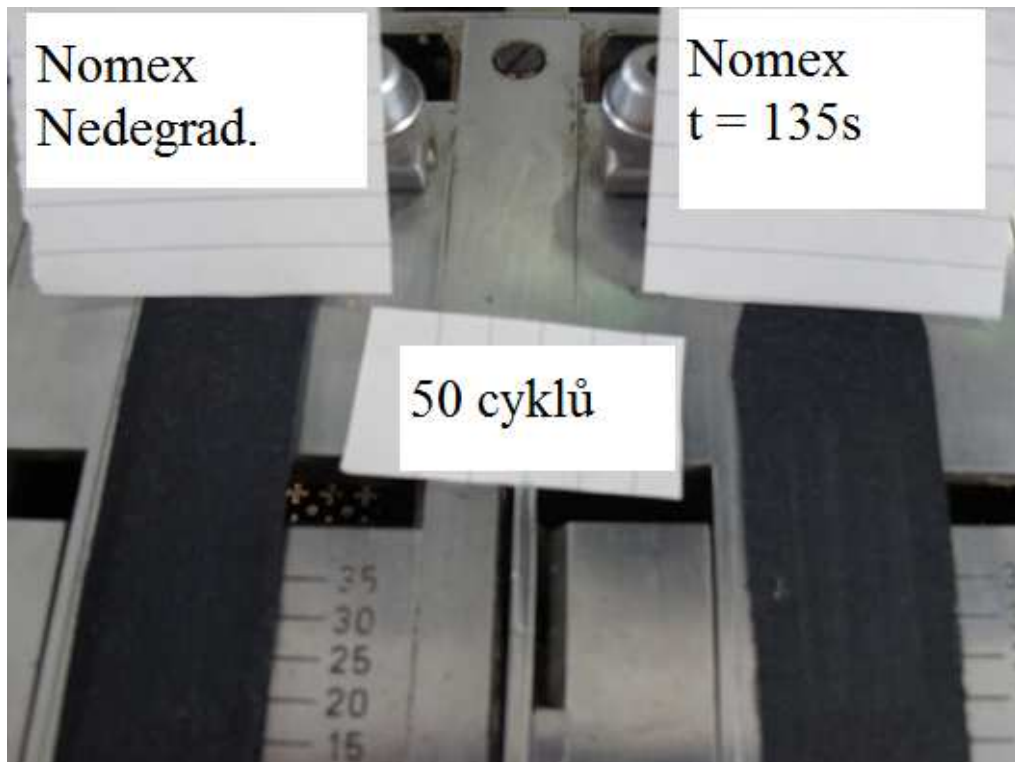


Graf 7: Termogravimetrické křivky Nomexu

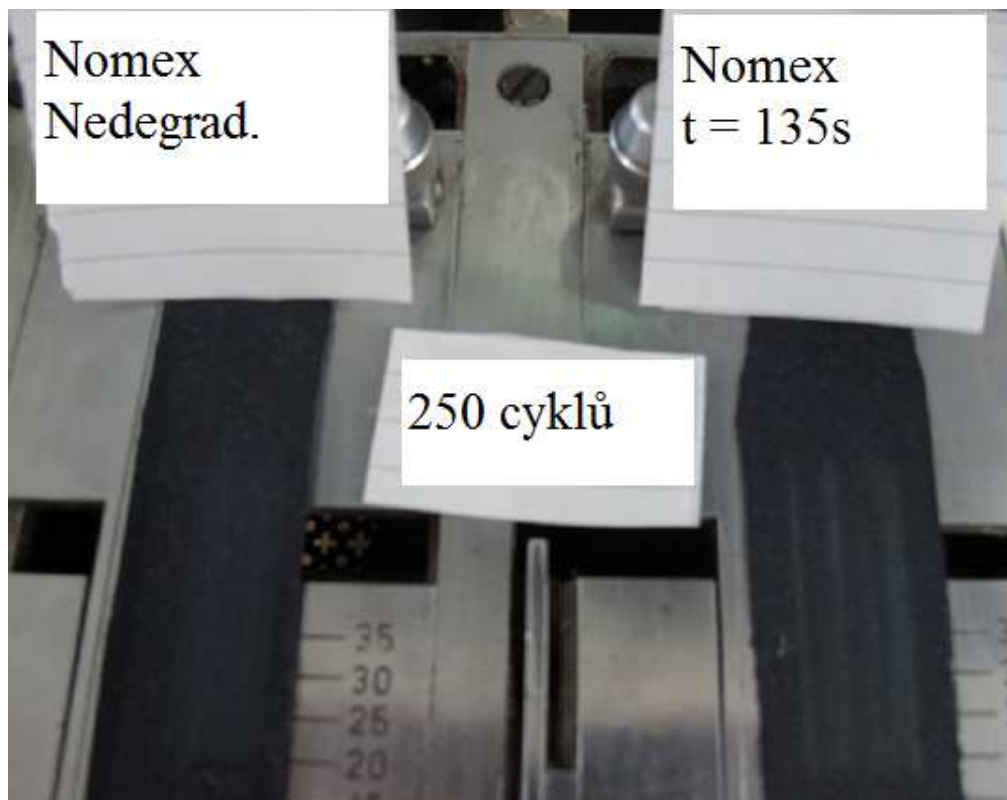


Graf 8: Diferenční termogravimetrické křivky Nomexu

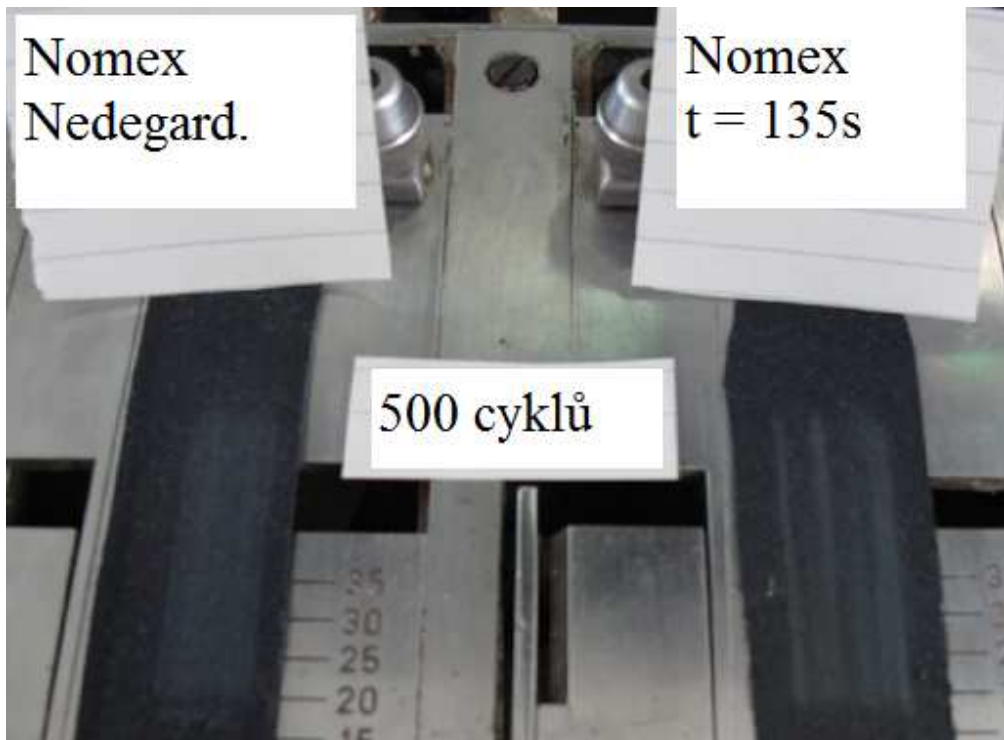
Nomex byl vůči odírání mnohem odolnější než předchozí materiál, jak vypovídají i dále přiložené obrázky. Na obrázku 60 vidíme vlevo nedegradovaný vzorek a vpravo degradovaný, kde po 50ti cyklech oděru není téměř znát rozdíl. Po 250ti cyklech na obrázku 61 lze již rozeznat, že byly vzorky odírány. Vzhledem k této vysoké odolnosti vůči oděru byl tento materiál testován při 500ti cyklech, viz. obrázek 62. Nicméně i po 500ti cyklech došlo pouze k odření malé povrchové vrstvy s malým množstvím vláken. K úplnému prodření vzorku nedošlo, což ukazuje na velmi vysokou odolnost tohoto testovaného materiálu. Z tohoto důvodu byl pro Nomex zařazen ještě další čas degradace, aby byl komplexněji potvrzen účinek tepelné degradace na odolnost vůči oděru. Na obrázcích 63 - 65 tedy můžeme vidět vzorek degradovaný nejvíce ze všech. Nicméně ani tento nevykazoval příliš velké poškození po 500ti cyklech odírání. Z toho plyne, že Nomex je i po velké tepelné degradaci stále velmi dobře oděruvzdorný.



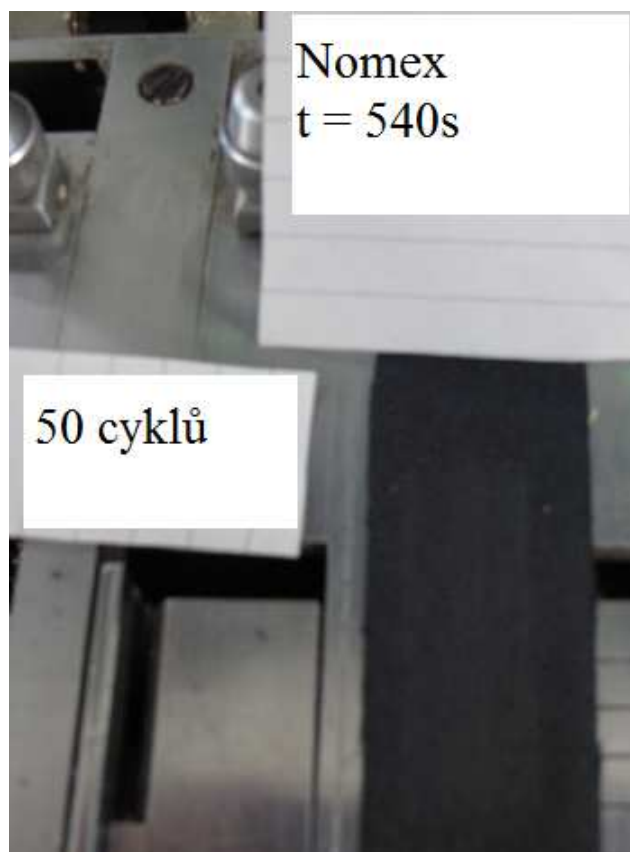
Obrázek 60: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Nomexu po 50ti cyklech odírání



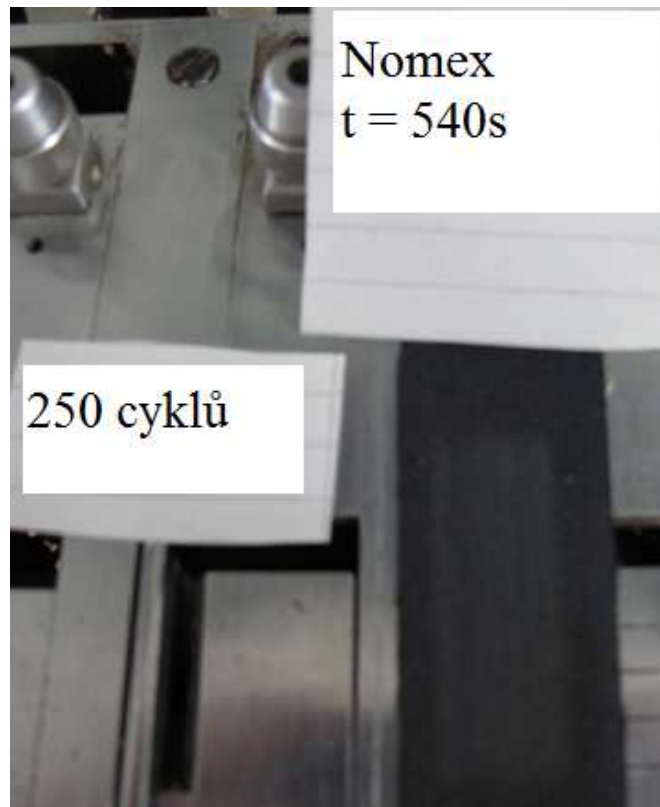
Obrázek 61: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Nomexu po 250ti cyklech odírání



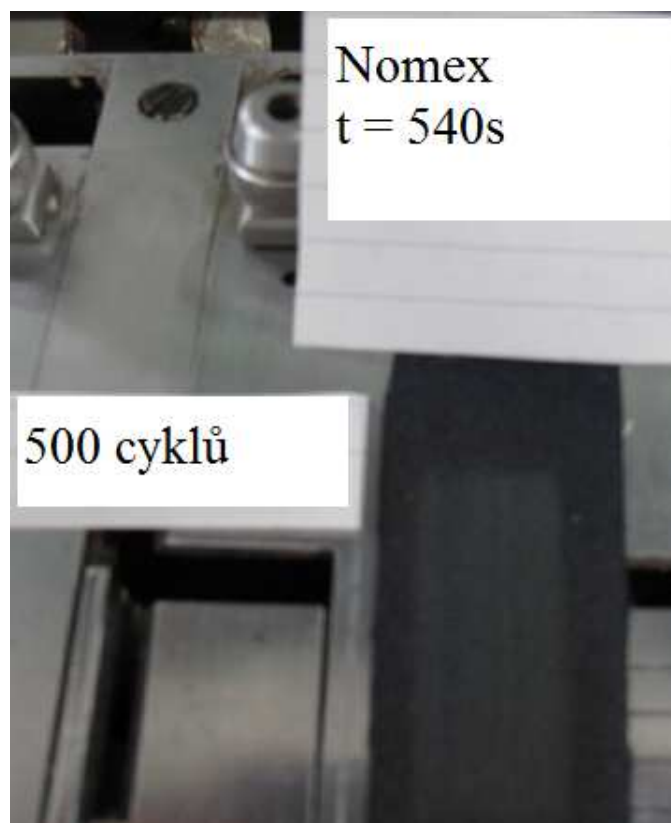
Obrázek 62: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Nomexu po 500ti cyklech odírání



Obrázek 63: Maximálně degradovaný vzorek Nomexu po 50ti cyklech odírání

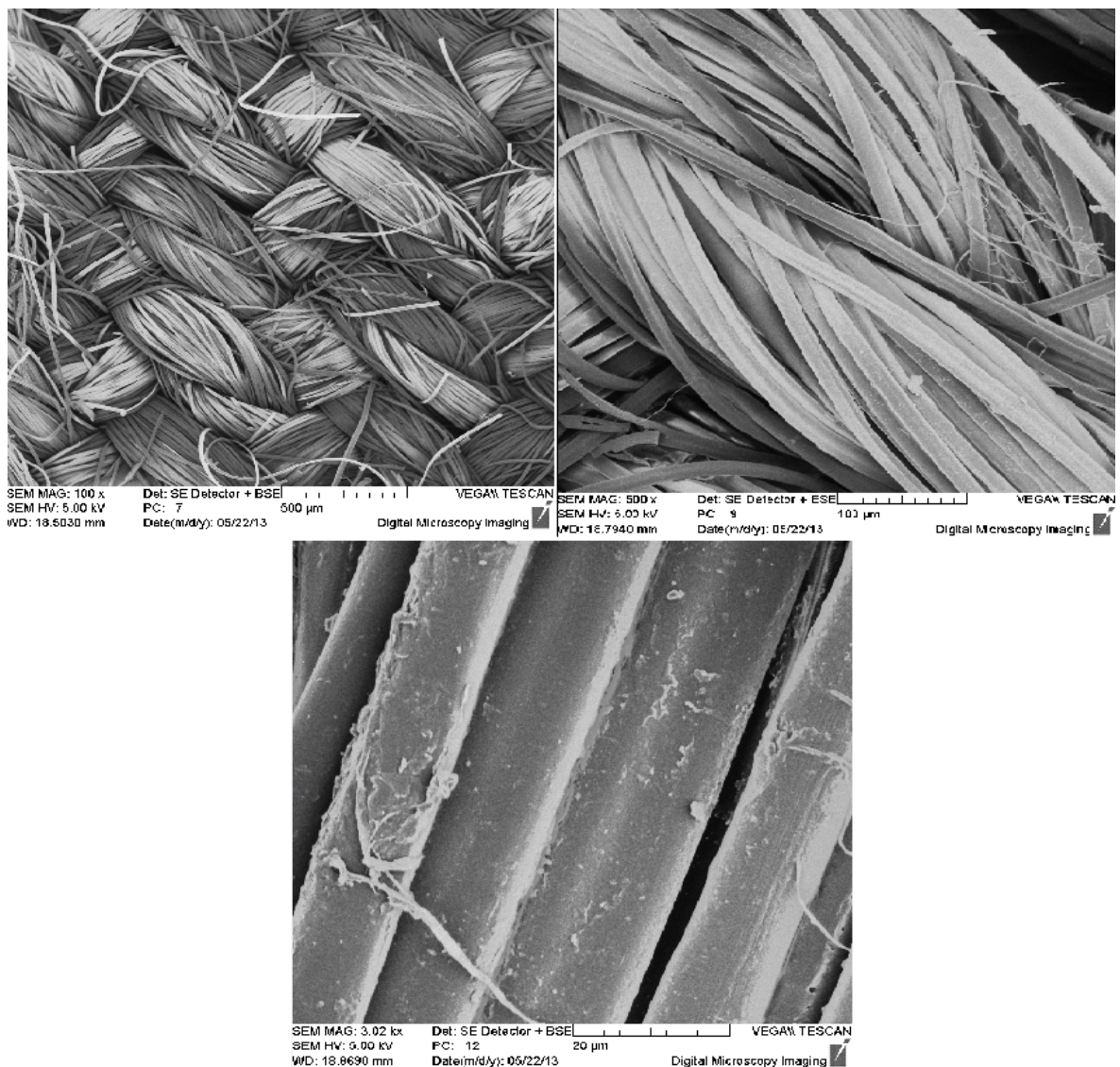


Obrázek 64: Maximálně degradovaný vzorek Nomexu po 250ti cyklech odírání

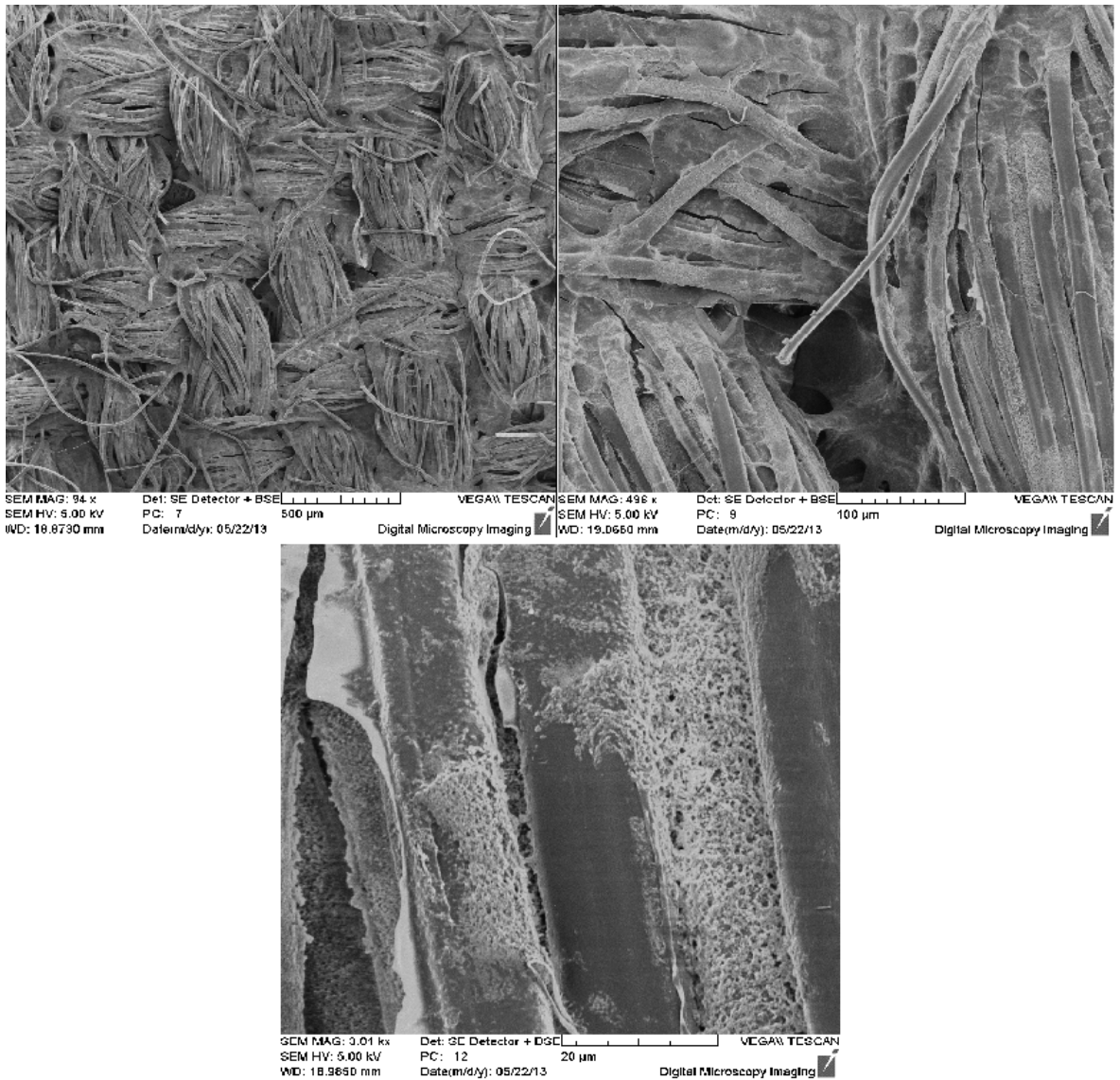


Obrázek 65: Maximálně degradovaný vzorek Nomexu po 500ti cyklech odírání

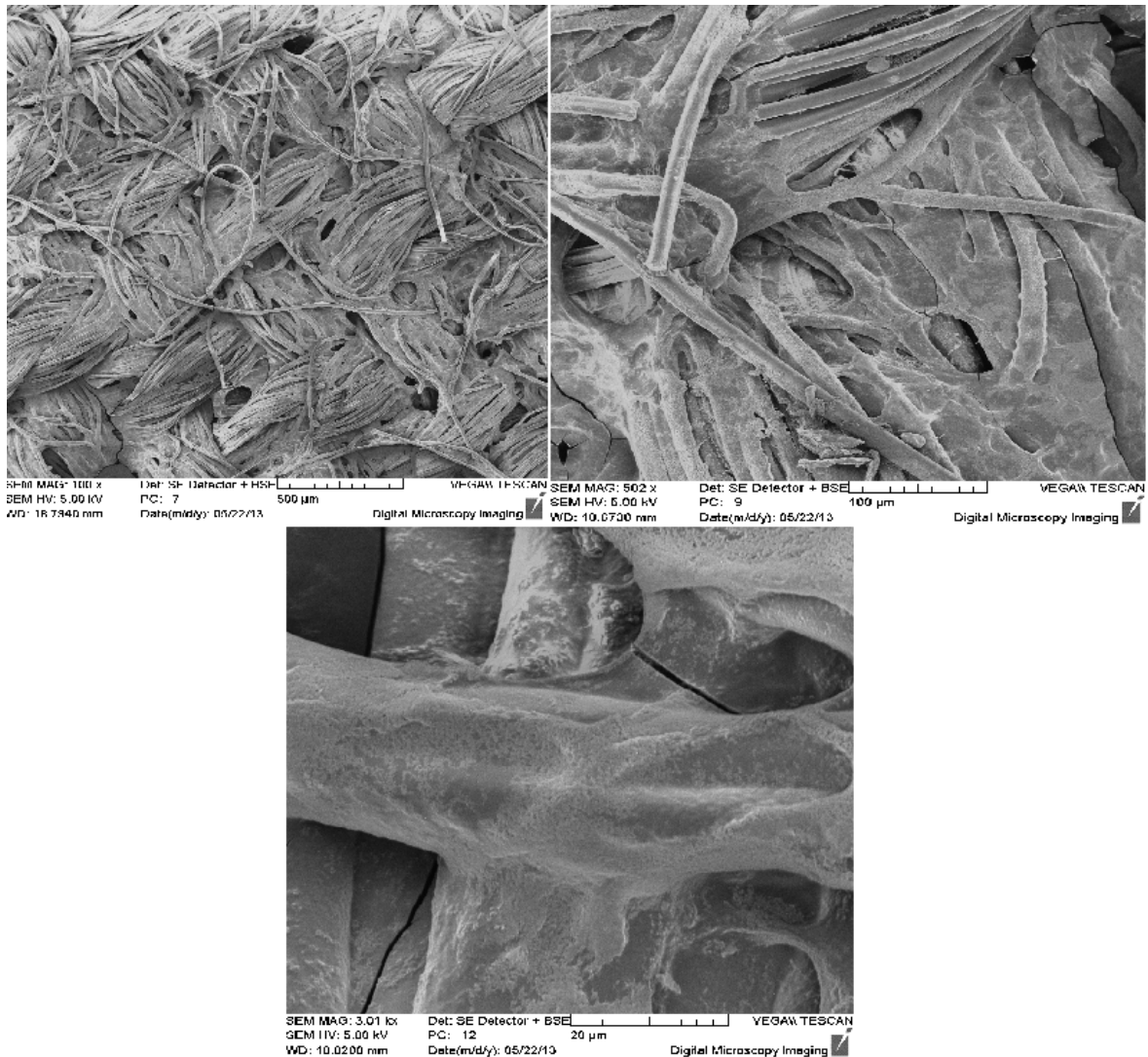
Z hlediska mikrostrukturních změn byly vzorky nedegradovaného a degradovaného Nomexu zobrazovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM. Z výsledků těchto charakterizací pro nedegradovaný materiál (viz. obrázek 66), středně degradovaný materiál v čase $t = 135$ s (viz. obrázek 67) a maximálně degradovaný materiál v čase $t = 540$ s (viz. obrázek 68) je patrné, jak se tkanina spéká a vlákna se slinuly ve větší, nepravidelné útvary a začínají prskat.



Obrázek 66: Výsledky SEM povrchu Nomexu nedegradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μ m), 500x (100 μ m) a 3000x (20 μ m).



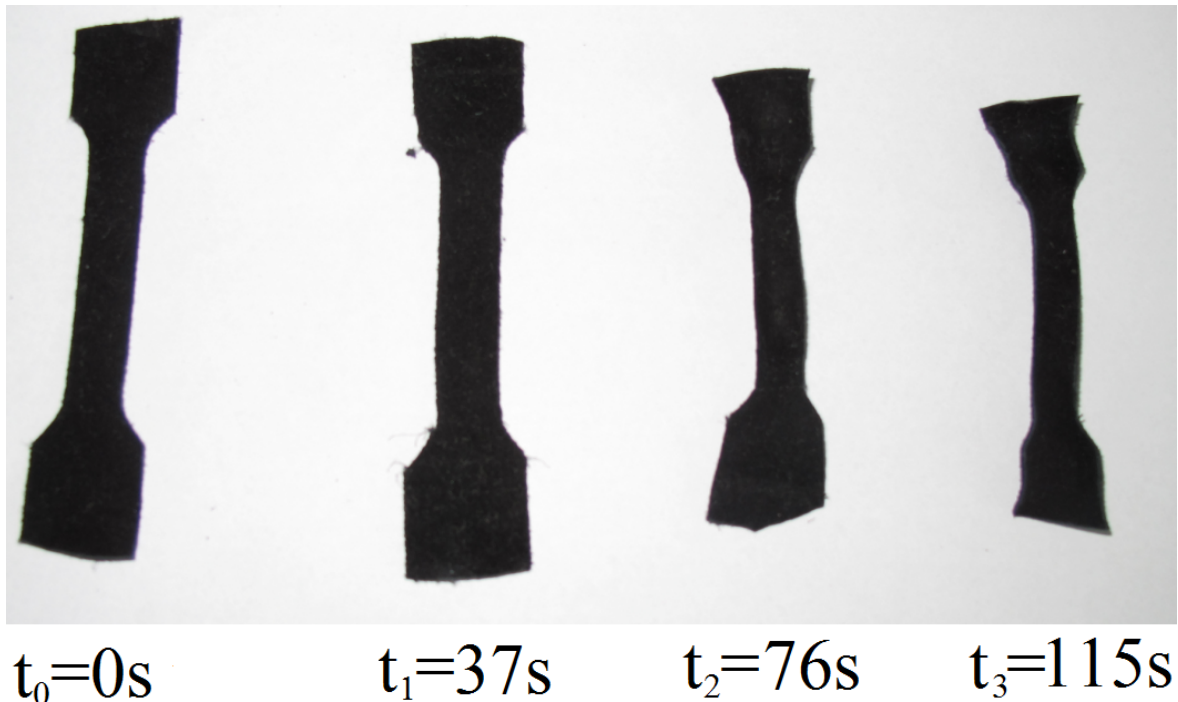
Obrázek 67: Výsledky SEM povrchu Nomexu středně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).



Obrázek 68: Výsledky SEM povrchu Nomexu středně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).

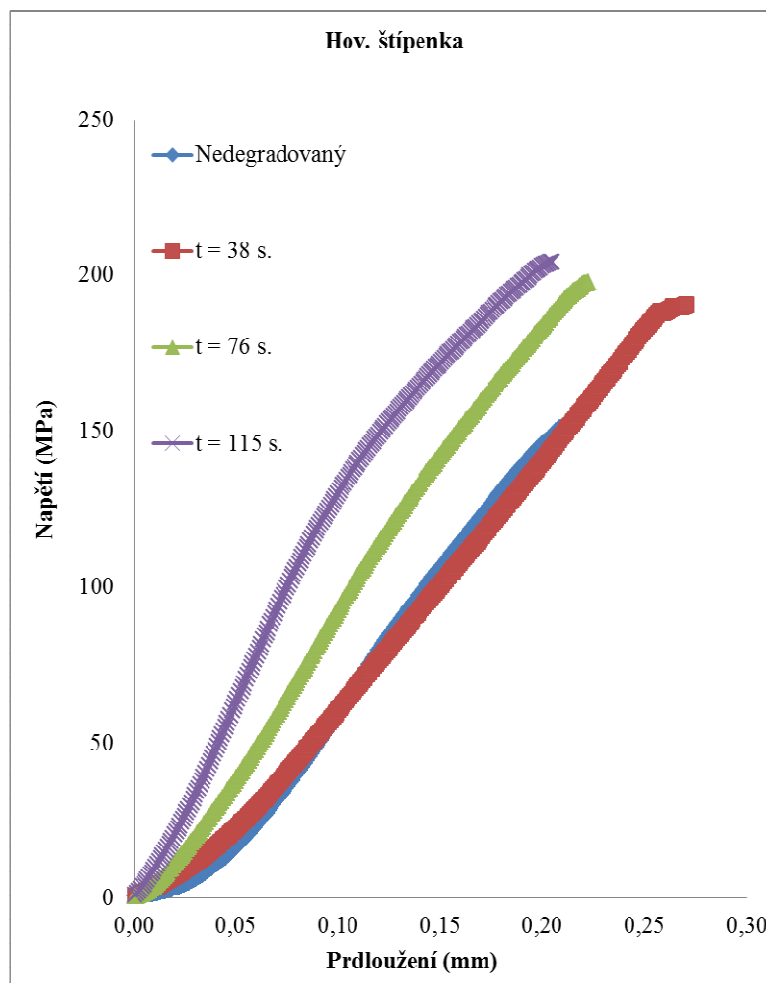
7.4 Vlastnosti a odolnost hovězinové štípenky

Hovězinová štípenka byla dalším materiálem našeho zájmu. Je to přírodní materiál černé barvy, určený na svrchní část manžety rukavice. Na původně černém vzorku bylo po vyjmutí z degradačního zařízení v maximálním čase 115 s viditelné zhnědnutí a hlavně tento materiál velmi ztvrdl, smrštil se a zkřehl tak, že se lámal v ruce, přičemž kolem času t_3 začínal hořet. Mezičasy byly určeny $t_1 = 38$ s a $t_2 = 76$ s. Obrázek 69 vyobrazuje všechny časy degradací hovězinové štípenky, včetně viditelného smrštění.



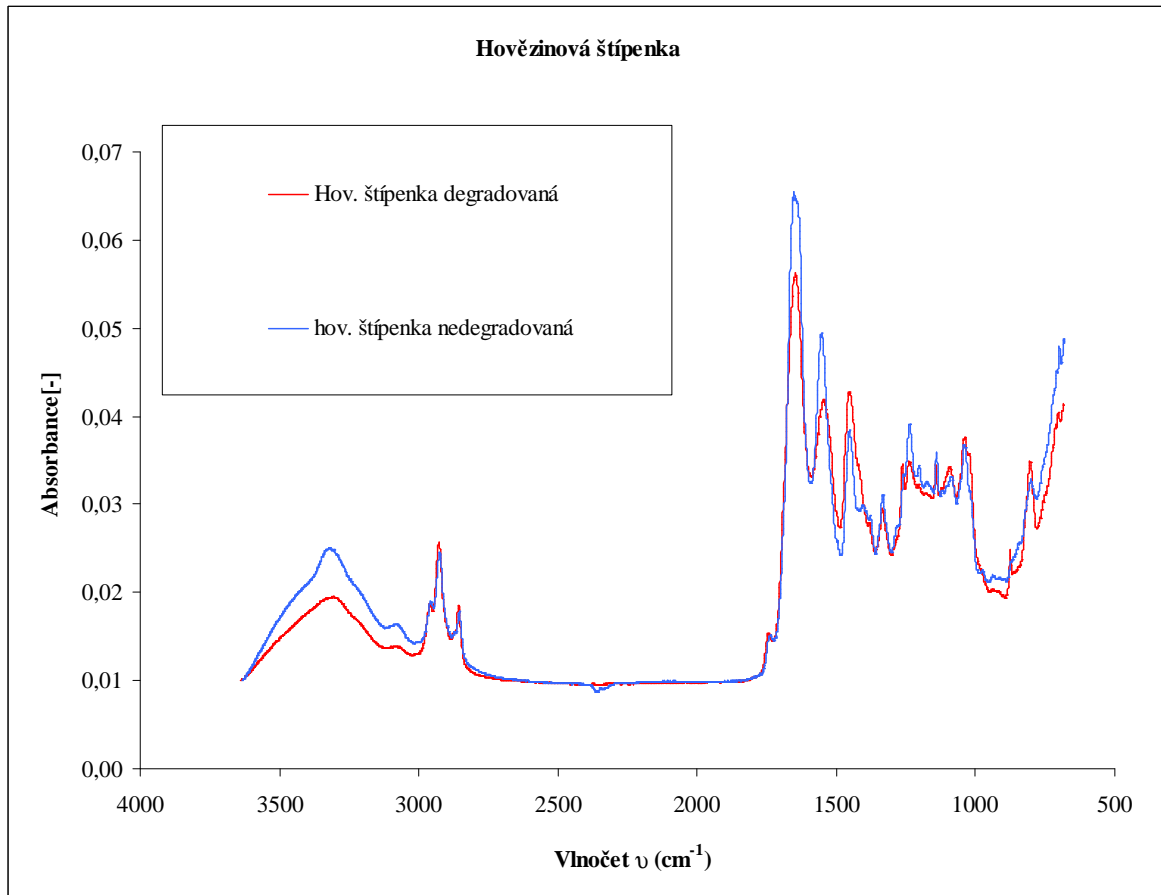
Obrázek 69: Vzorky hovězínové štípenky ve všech testovaných časech

Po tepelně degrační zkoušce (úpravě) následoval test pevnosti v tahu, stejně jako u předchozího materiálu, pro vzorky degradované ve všech výše uvedených časech. Z grafu 9 můžeme vyčíst, že pevnost v tahu mírně vzrůstala s dobou expozice vzorků tepelně degračním vlivům. To bylo způsobeno právě tím, že vzorky po vystavení vysokým teplotám ztvrdly a zkřehly, z toho plyne, že hodnoty maximálního napětí při přetržení vzrostly od 153 MPa, které vykazoval nedegradovaný vzorek, přes 190 MPa u vzorku po 38 s degradace a přes 197 MPa u vzorku po 76 s degradace, až po hodnotu napětí 204 MPa, kterou vykazoval vzorek s maximální degradací, tedy po 115 s degradace. Nutno dodat, že u tohoto typu materiálů by měla vyšší vypovídající hodnotu ohybová zkouška v dynamickém modu.



Graf 9: Závislost prodloužení na zatížení u vzorků hovězinové štípenky

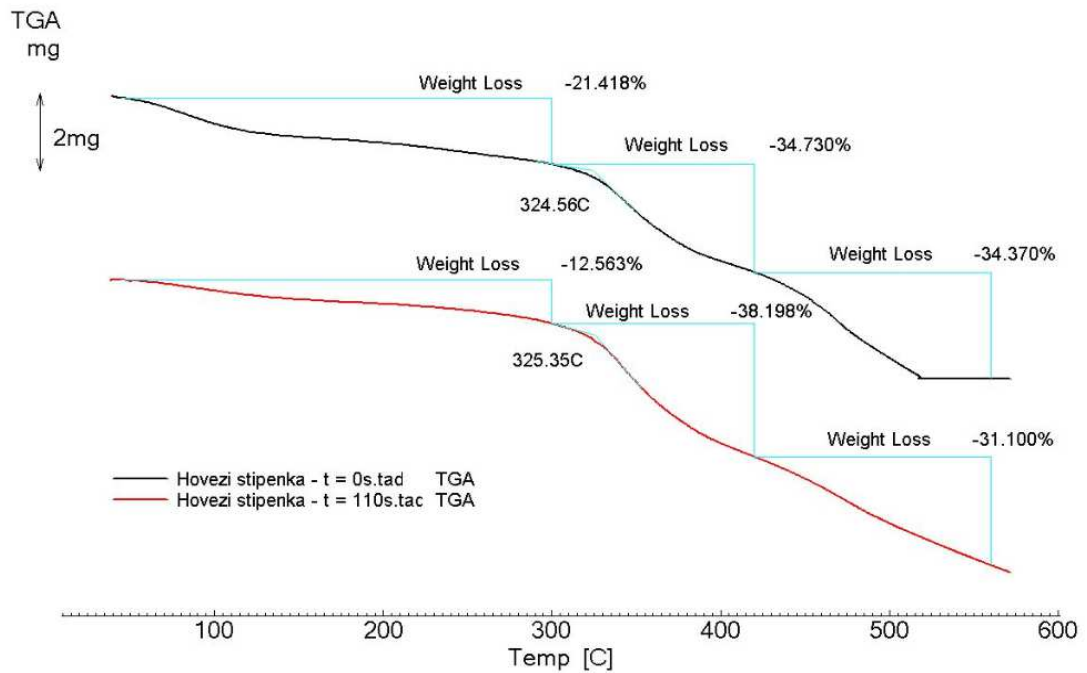
Dalším testem, kterému byla hovězinová štípenka podrobena, byla spektroskopická analýza, při ní již nebyly brány v úvahu vzorky degradované v mezech, ale pouze vzorky nedegradované a maximálně degradované. V grafu 10 jsou srovnány tyto vzorky a lze pozorovat nepatrné rozdíly, které jsou dány pouze změnou intenzity pohlcování jednotlivými vzorky. Absorpční pásy degradovaného vzorku jsou téměř totožné s nedegradovaným, jen nižší. Nejde tedy o žádné směrodatné informace. Jediné co tedy lze teoreticky diskutovat, je jako v případě Borolonu výška absorpčních pásů, která by měla odpovídat rozdílnému množství funkčních skupin nebo celkovému množství absorbujícího materiálu. Pokles množství absorbovaného záření v případě degradovaného materiálu, může být způsoben vznikem vrstvy uhlíku po spálení. Dále lze usuzovat na odpaření zbytkové vlhkosti, ze vzorku po degradaci, a z toho plynoucí pokles pásu v oblasti $3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$.



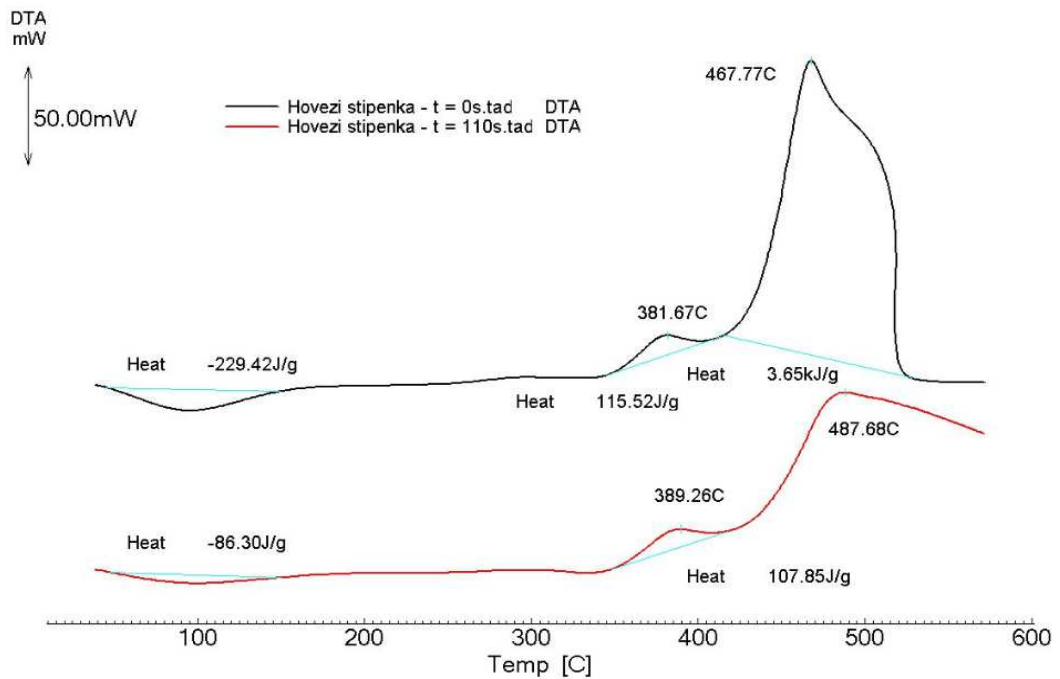
Graf 10: Infračervené spektrum hovězínové štípenky

Z výsledků termická analýza (TGA) (viz. graf 11) plyne, že nedegradovaný vzorek ztrácí na hmotnosti od samého počátku měření a lze tedy vidět stupňovitý úbytek hmotnosti. V první fázi dochází k odpařování těkavých látek a hlavně zbytkové vody z materiálů, což se projevuje cca 21 % úbytkem hmotnosti pro nedegradovaný vzorek a cca 12 % úbytkem hmotnosti pro degradovaný. Nižší hodnota úbytku hmotnosti pro degradovaný vzorek, je logicky způsobena předešlým vystavením materiálů vysoké teplotě. Zajímavou skutečností je, že k maximálnímu rozpadu (degradaci) materiálů, dochází při podobných teplotách jak pro nedegradovaný (324,56 °C), tak pro degradovaný (325,25 °C) materiál. Další váhové úbytky jsou po celkovém součtu přibližně stejné okolo cca 69%. Z výsledků DTA (viz. graf 12) je patrné, že v prvotních fázích dochází ke spotřebě energie, která je nezbytná pro desorpci zbytkové vody a těkavých složek. Vyšší energie pro tento proces je potřeba v případě nedegradovaného vzorku, což koresponduje s váhovým úbytkem v prvotní fázi pro tento vzorek. Dále lze vypořadovat, že v případě nedegradovaného vzorku dochází k rych-

lejší degradaci vzorků s velkým množstvím uvolněného tepla, jak je patrné z vyhodnocení píku s maximem při 467,77 °C. Nutno dodat, že vzorky usní podléhají silné exotermní degradaci a proto bylo nezbytné provádět veškerá měření v dusíkové atmosféře ne ve vzduchu, jak tomu bylo v případě ostatních vzorků.

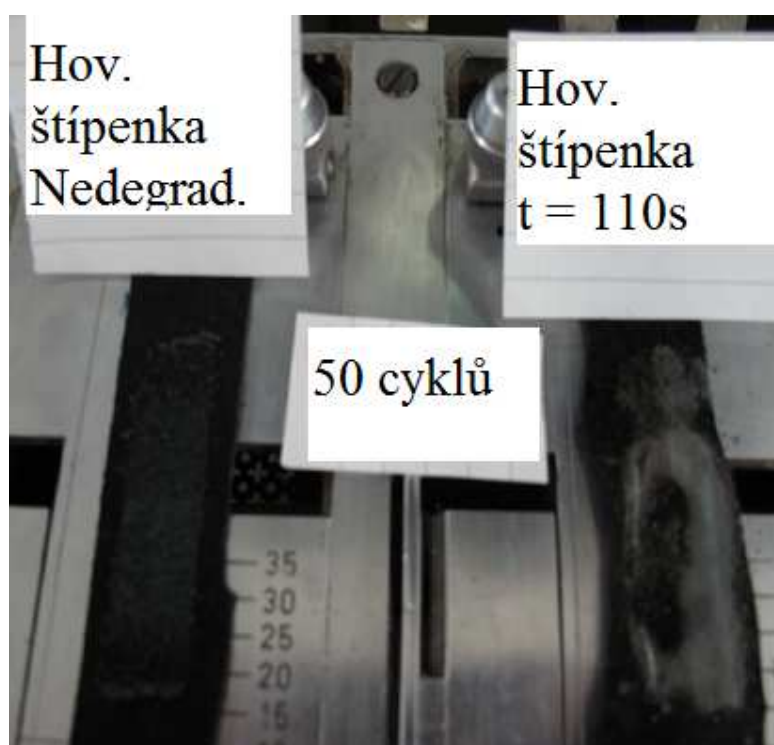


Graf 11: Termogravimetrické křivky hovězinové štípenky

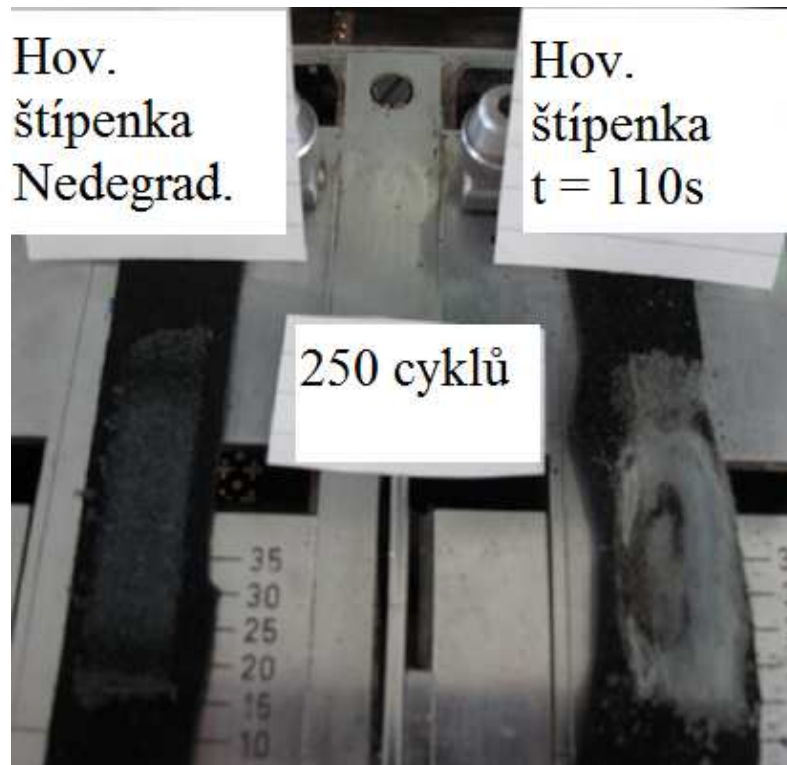


Graf 12: Diferenční termogravimetrické křivky hovězinové štípenky

Při odírání nedegradované a maximálně degradované hovězinové štičky byl zjištěn značný rozdíl mezi těmito dvěma vzorky. Nedegradovaný se viditelně odíral vzhledem k předchozím materiálům, což je patrné i z obrázků 70 a 71. Odírání degradovaného vzorku bylo daleko prokazatelnější již po 50ti cyklech odírání, jak můžeme vidět na obrázku 70 a po 250ti cyklech došlo k úplnému prodření vzorku (obrázek 71). Tento výsledek se dal očekávat vzhledem ke změnám vlastností (smrštění a zkřehnutí), které po degradaci u štičky nastaly.

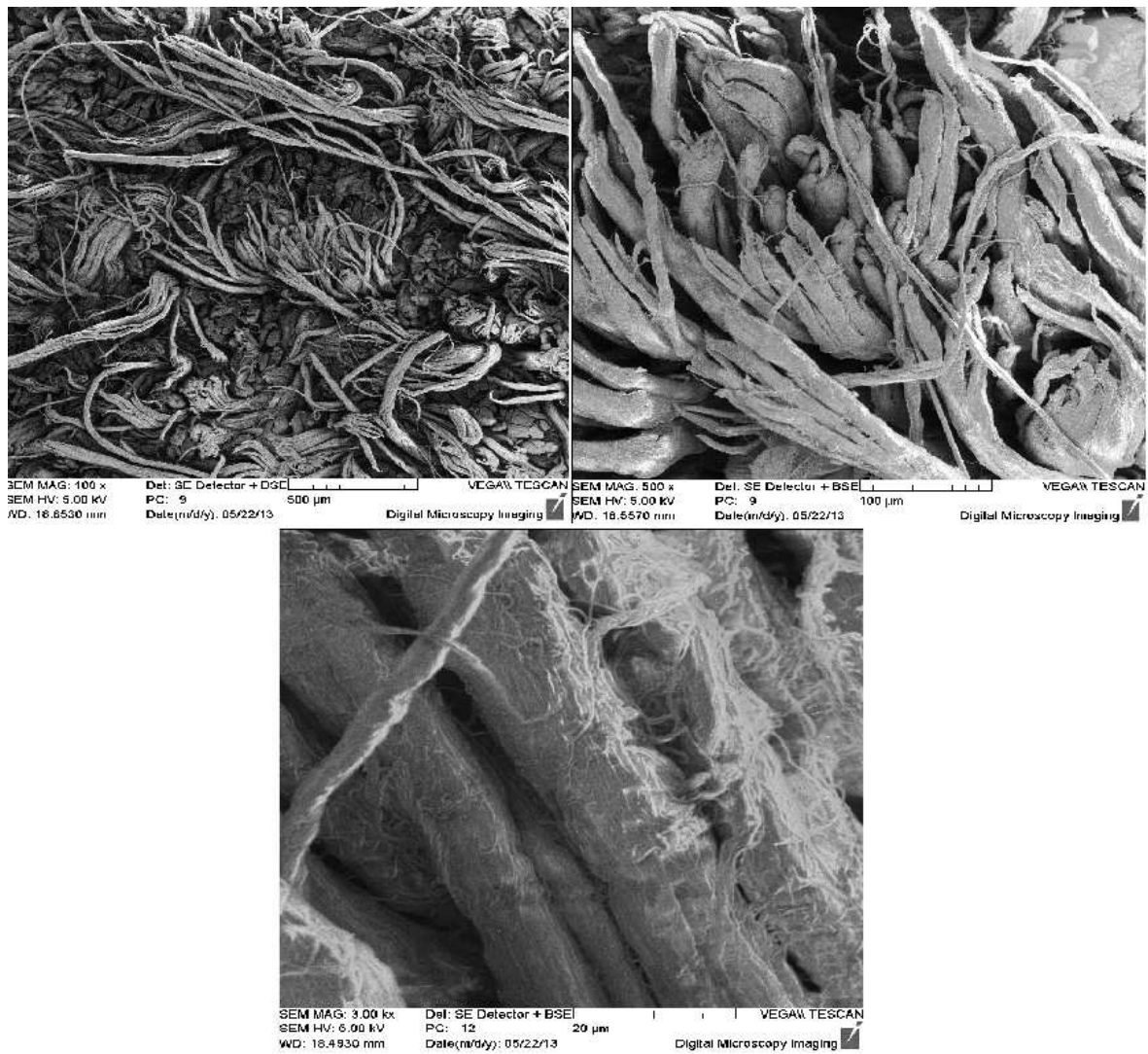


Obrázek 70: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hovězinové štičky po 50ti cyklech odírání

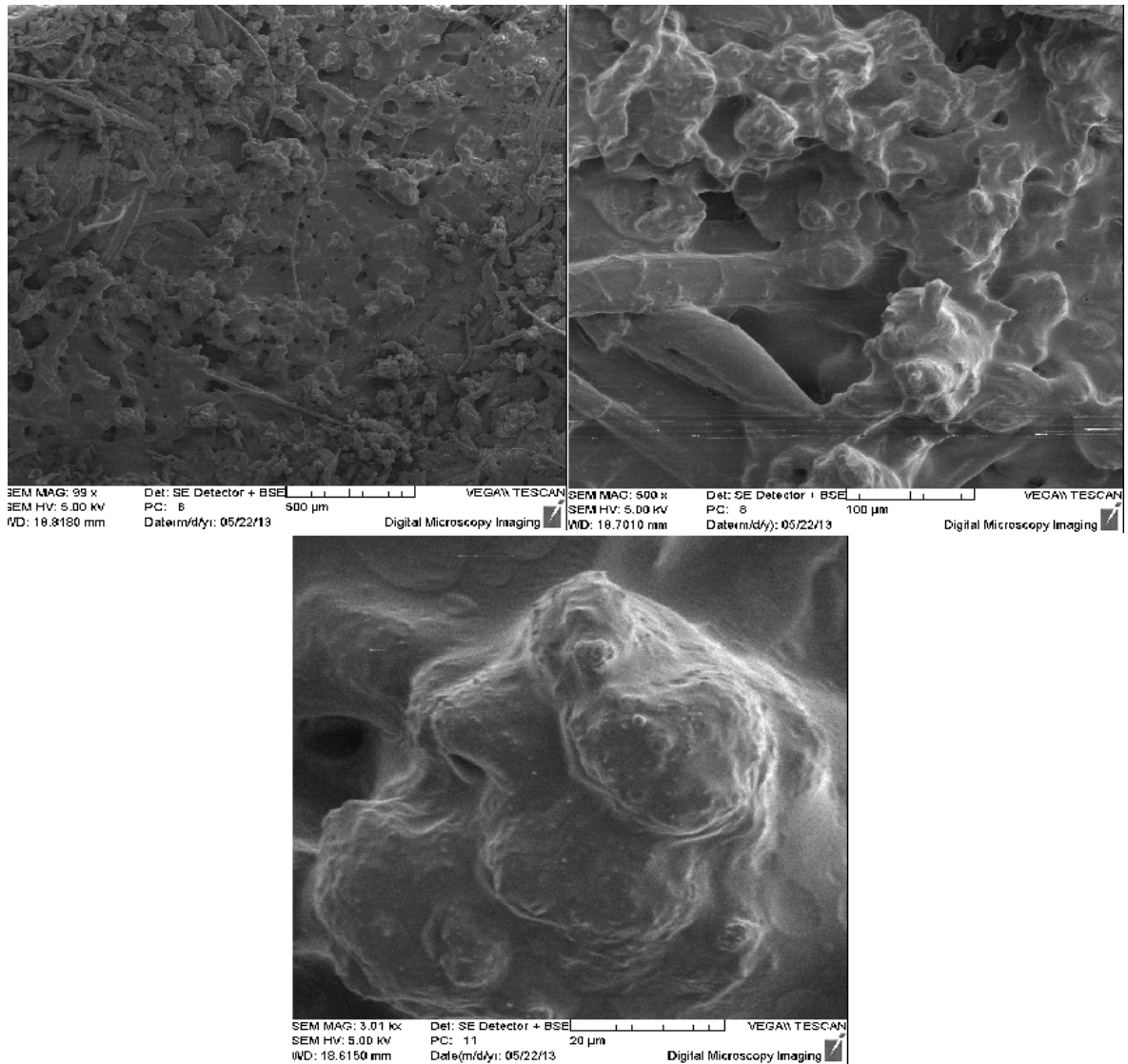


Obrázek 71: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hovězinové štípenky po 250ti cyklech odírání

Z hlediska mikrostrukturních změn byly vzorky nedegradované a degradované hovězinové štípenky zobrazovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM. Z výsledků těchto charakterizací pro nedegradovaný materiál (viz. obrázek 72) a maximálně degradovaný materiál v čase $t = 110$ s (viz. obrázek 73) je patrné, jak se vlas štípenky smrštil a utvořil slinuté útvary.



Obrázek 72: Výsledky SEM povrchu hov. štípenky nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).



Obrázek 73: Výsledky SEM povrchu hov. štípenky maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 µm), 500x (100 µm) a 3000x (20 µm).

7.5 Vlastnosti a odolnost hovězinové lícovky

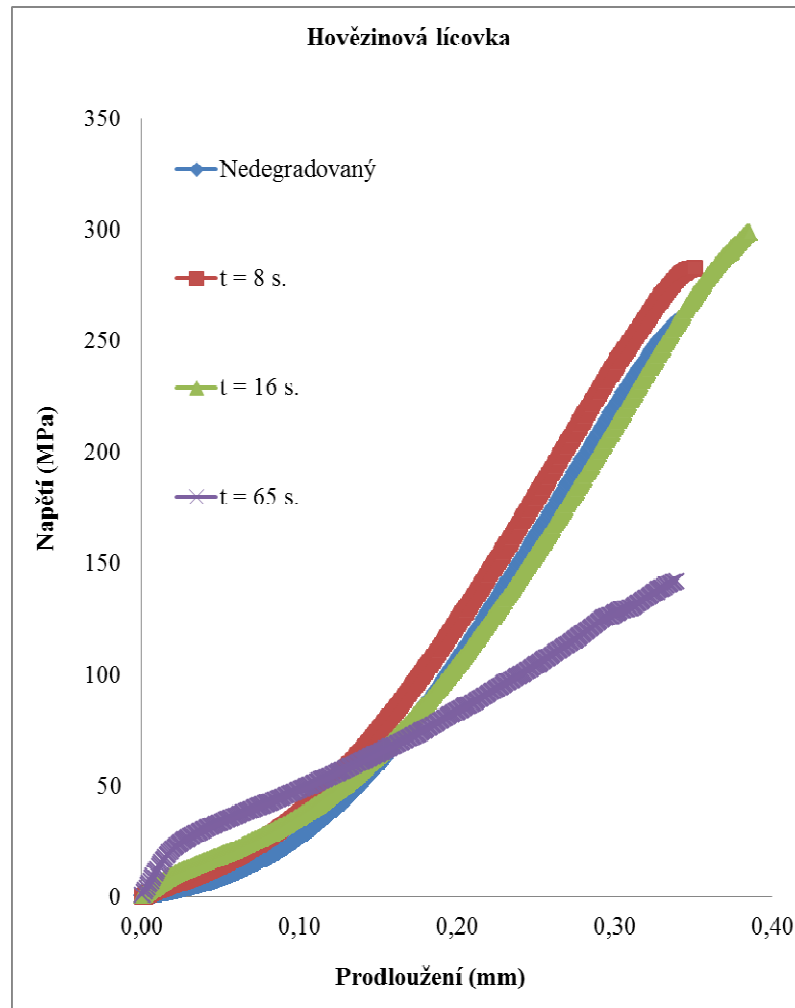
Předposledním materiálem, který se používá na výrobu svrchních částí hasičských rukavic a který byl podroben tomuto testování je hovězinová lícová kůže. Jako v předchozím případě je i lícová useň přírodním materiálem a je dodávána v černé barvě. Po uplynutí maximálního času $t_3 = 65$ s v degradačním zařízení vykazovala velmi podobné vlastnosti jako

předchozí štípenka, tedy smrštila se a ztvrdla, jak ukazuje obrázek 74. I u tohoto materiálu byly stanoveny mezičasy degradací $t_1 = 8$ s a $t_2 = 16$ s.

 $t_0=0s$ $t_1=8s$ $t_2=16s$ $t_3=65s$

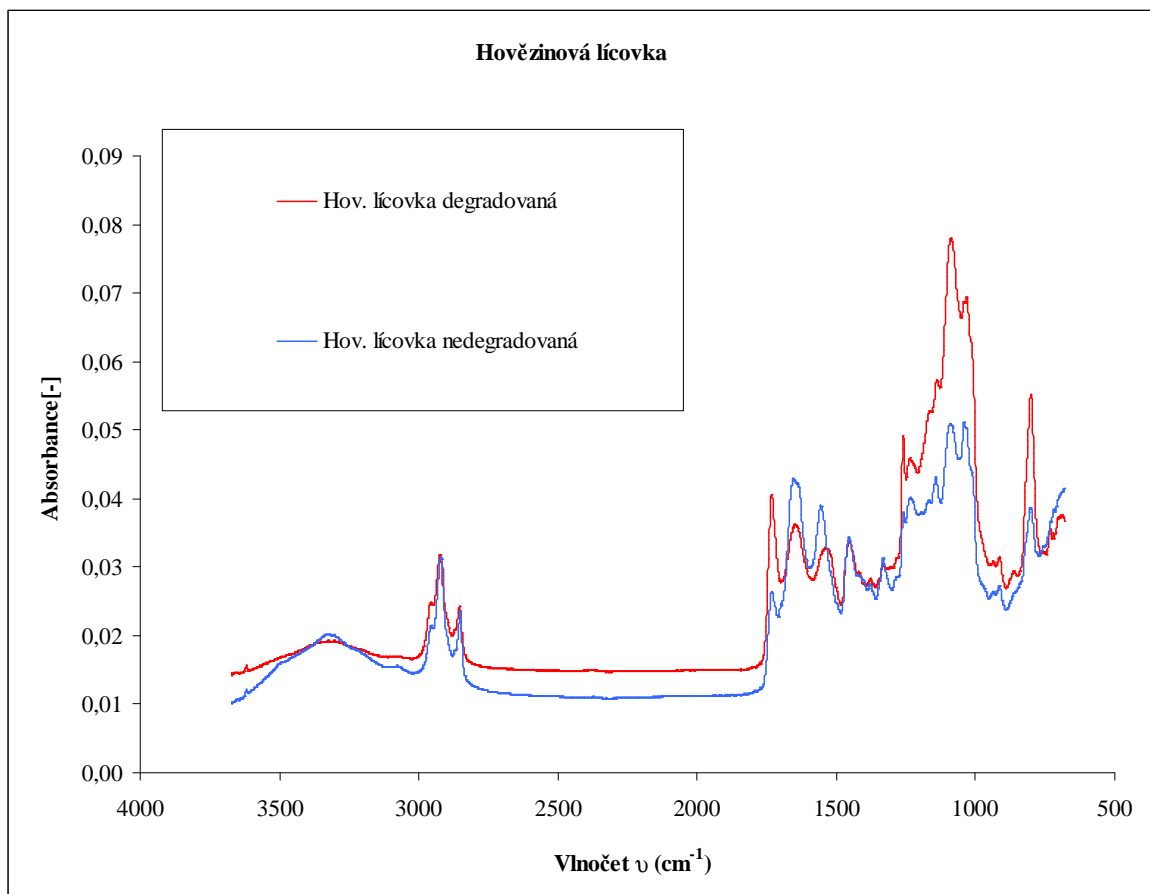
Obrázek 74: Vzorky hověžinové lícovky ve všech testovaných časech

Po tepelně degradační zkoušce (úpravě) následoval test pevnosti v tahu, stejně jako u předchozího materiálu, pro vzorky degradované ve všech výše uvedených časech. Z grafu 13 můžeme vyčíst, že pevnost v tahu byla (vyjma vzorku maximálně degradovaného) u vzorků s částečnou degradací mírně vyšší, než u nedegradovaného vzorku, což bylo způsobeno tím, že vzorky po vystavení vysokým teplotám podobně jako v případě štípenky ztvrdly. Hodnoty maximálního napětí při přetržení nabývaly hodnot 258 MPa, které vykazoval nedegradovaný vzorek, 282 MPa pro vzorek po 8 s degradace a 298 MPa pro vzorek po 16 s degradace. Jediný vzorek, který nabyl výrazně nižší hodnoty maximálního napětí při přetržení, byl vzorek po maximálním času degradace, jak bylo uvedeno výše. Tento vzorek, který byl vystaven degradaci po dobu 65 s se přetrhl při hodnotě napětí 142 MPa. Zajímavou skutečností je, že tento typ vzorku nebyl tak křehký, jako hověží štípenka a při nejdelším čase degradace naopak došlo ke snížení pevnosti v tahu, při zachování tažnosti.



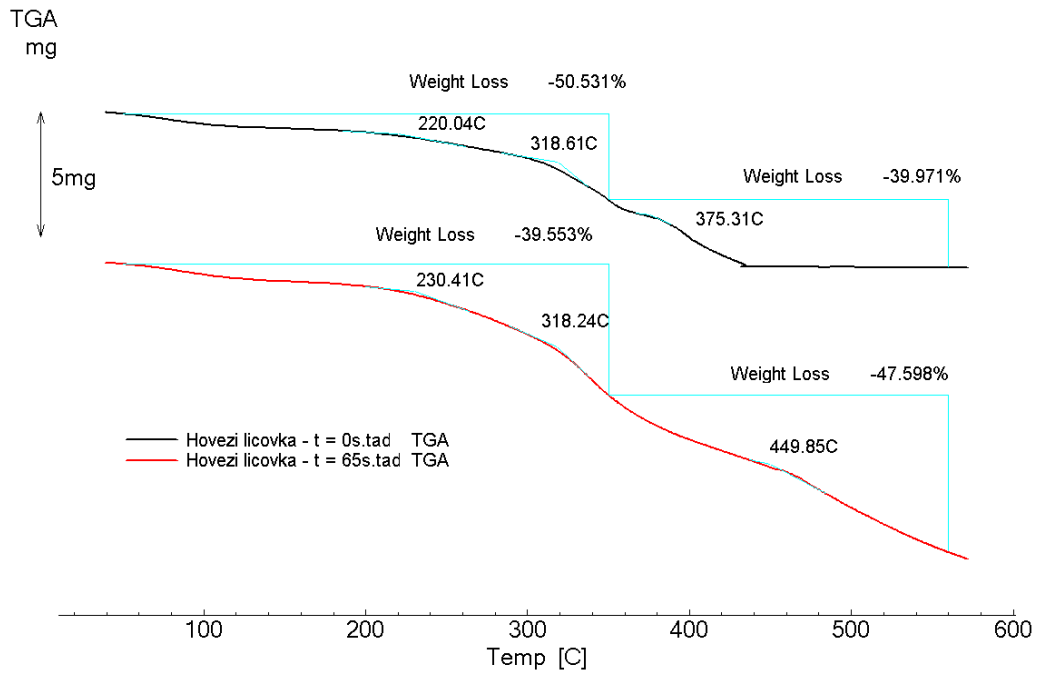
Graf 13: Závislost prodloužení na zatížení u vzorků hovězinové lícovky

Dalším testem, kterému byla hovězinová lícovka podrobena, byla spektroskopická analýza, při ní již nebyly brány v úvahu vzorky degradované v mezičasech. V grafu 14 jsou srovnány tyto vzorky a lze pozorovat nepatrné rozdíly, které jsou dány pouze změnou intenzity pohlcování jednotlivými látkami, které byly ve vzorku obsaženy. Absorpční pásy degradovaného vzorku jsou téměř totožné s nedegradovaným, nejde tedy o žádné směrodatné informace. Jediné co tedy lze teoreticky diskutovat, je jako v případě štípenky, výška absorpčních pásů, která by měla odpovídat rozdílnému množství funkčních skupin nebo celkovému množství absorbujícího materiálu. Jak lze z IČ spektra vidět, pás v oblasti kole 1000 cm^{-1} se po degradaci výrazně zvýšil, což může být dáno vznikem zuhelnatělé vrstvy na povrchu a tedy větším množstvím uhlíku a úbytek zbytkové vlhkosti opět v oblasti $3000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$.

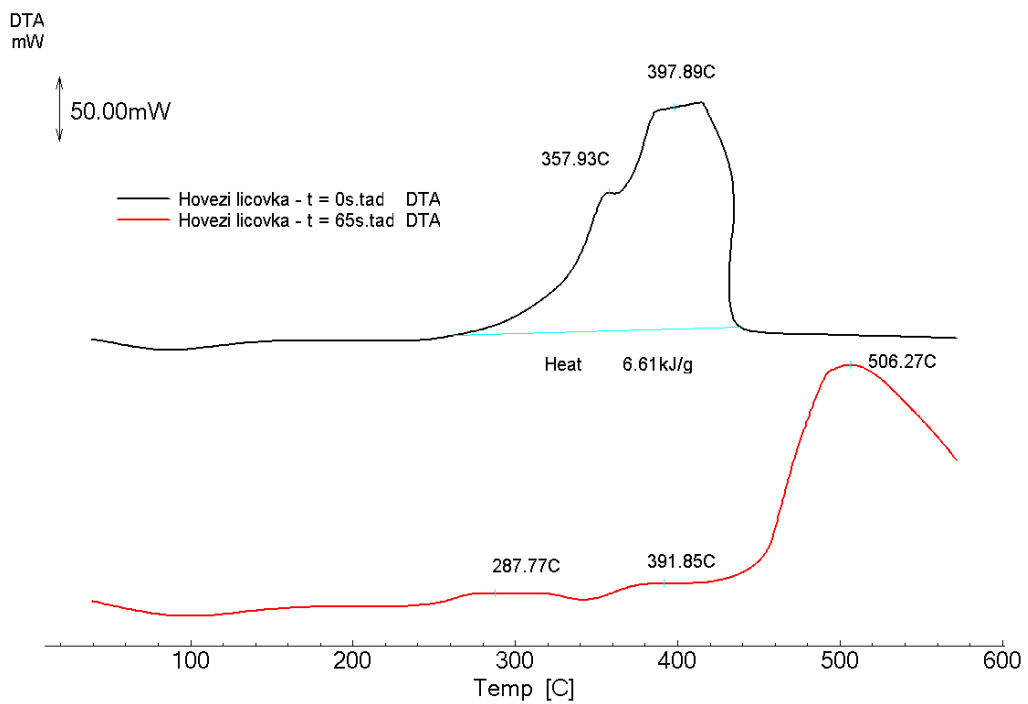


Graf 14: Infračervené spektrum hovězínové lícovky

Výsledky z TGA analýzy (viz. graf 15), vykazují postupný váhový úbytek, podobně jak bylo diskutováno u hovězí štipenky. Tento úbytek je opět mnohem vyšší (o cca 10%) v případě nedegradovaného vzorku, co je spojeno s prvotním odpařování vody a těkavých látek. K degradaci tohoto typu materiálů začíná docházet. Zajímavé jsou výsledky z DTA analýzy (viz. graf 16), kde lze pozorovat výrazný posuv exotermního píku v případě degradovaného materiálu až k teplotě cca 500 °C. Nutno dodat, že tento materiál podléhá silnému exotermnímu rozkladu o čemž vypovídá celkové uvolněné teplo (6,61 kJ/g) pro nedegradovaný vzorek.



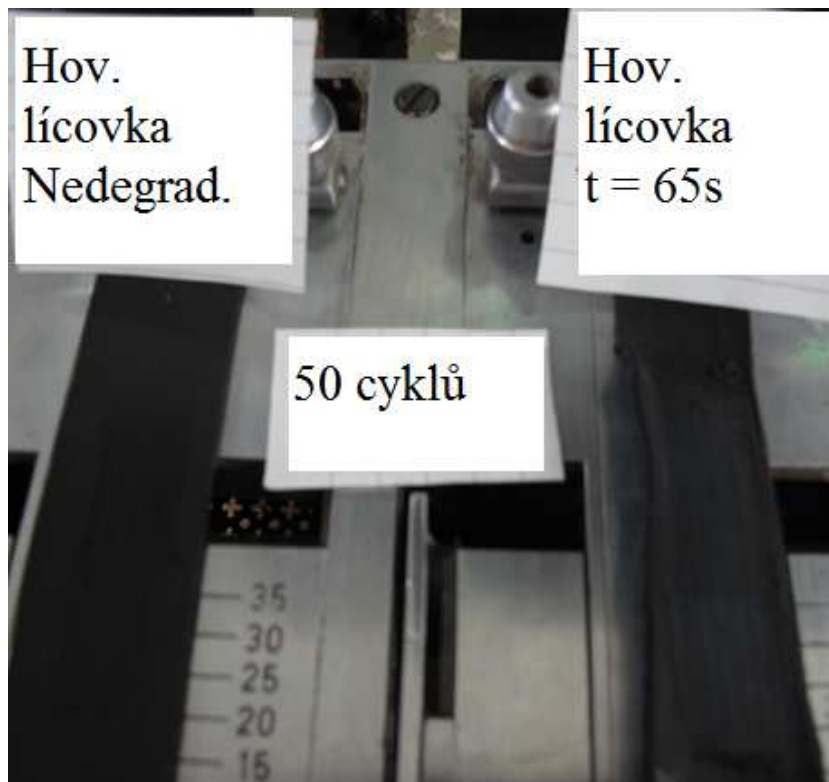
Graf 15: Termogravimetrické křivky hovězinové lícovky



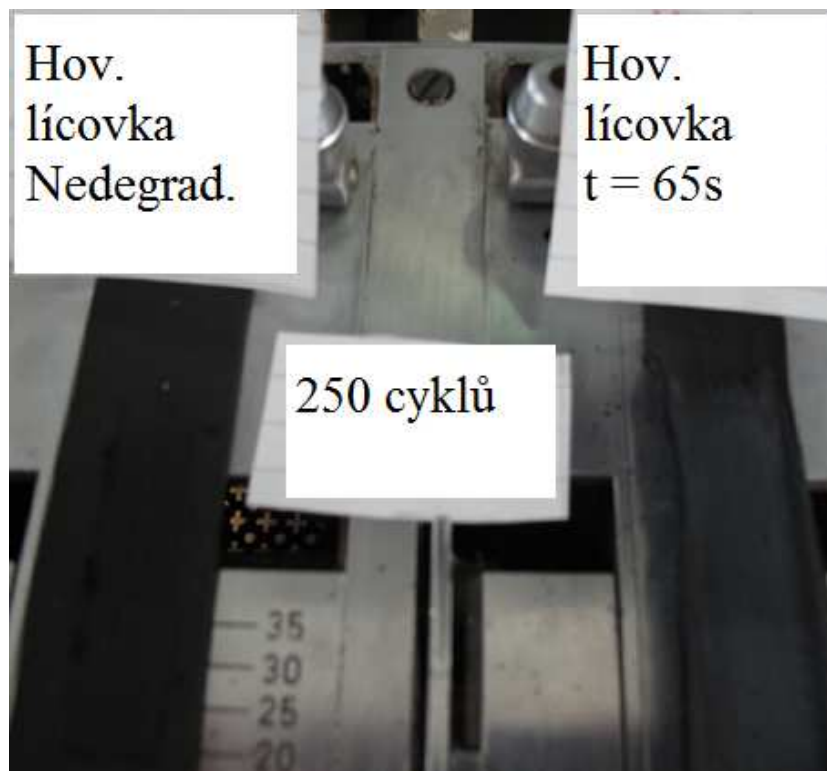
Graf 16: Diferenční termogravimetrické křivky hovězinové lícovky

Hovězinová lícovka se ukázala při testování oděru jako poměrně stabilní, u nedegradovaného vzorku nebylo za daných podmínek po 50ti cyklech patrné téměř žádné poškození, u degradovaného se tenká vrstva sedřela a vlned se nepatrně změnil, což dokazuje obrázek 75. Ani po 250ti cyklech nebyl na nedegradovaném vzorku stále pozorován výraznější rozdíl vzhledu a dle obrázku 76 můžeme usoudit, že u degradovaného vzorku došlo většímu úbytku svrchní vrstvy a většímu rozdílu v zabarvení.

Nutno dodat, že nebylo možné vystavit hovězí lícovku delšímu času degradace než 65 s, protože po tomto čase došlo k jejímu vznícení. Oproti tomu hovězí štípenka vykazovala daleko vyšší tepelnou stabilitu, což potvrzují výsledky z termických analýz.

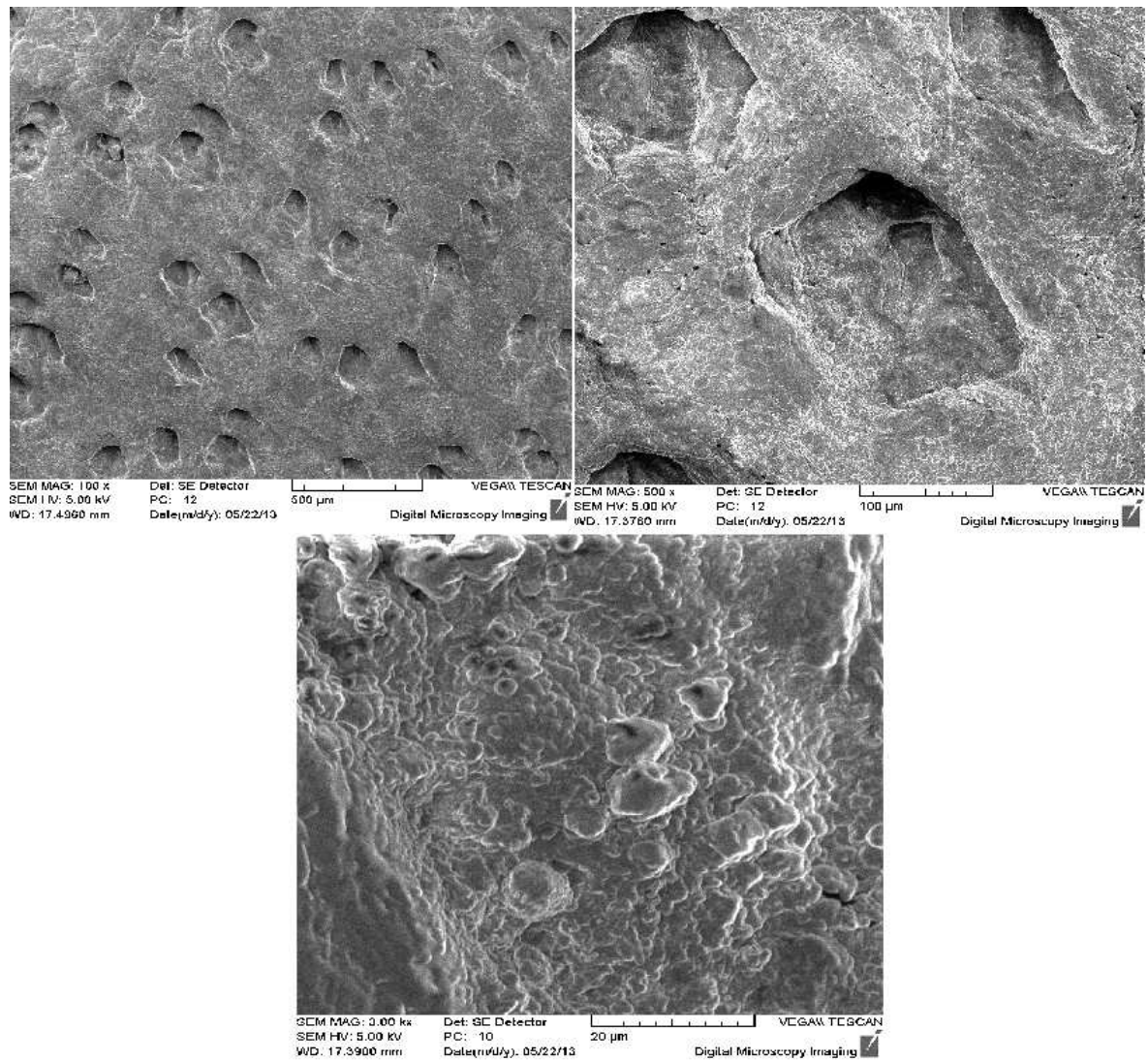


Obrázek 75: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hovězinové lícovky po 50ti cyklech odírání

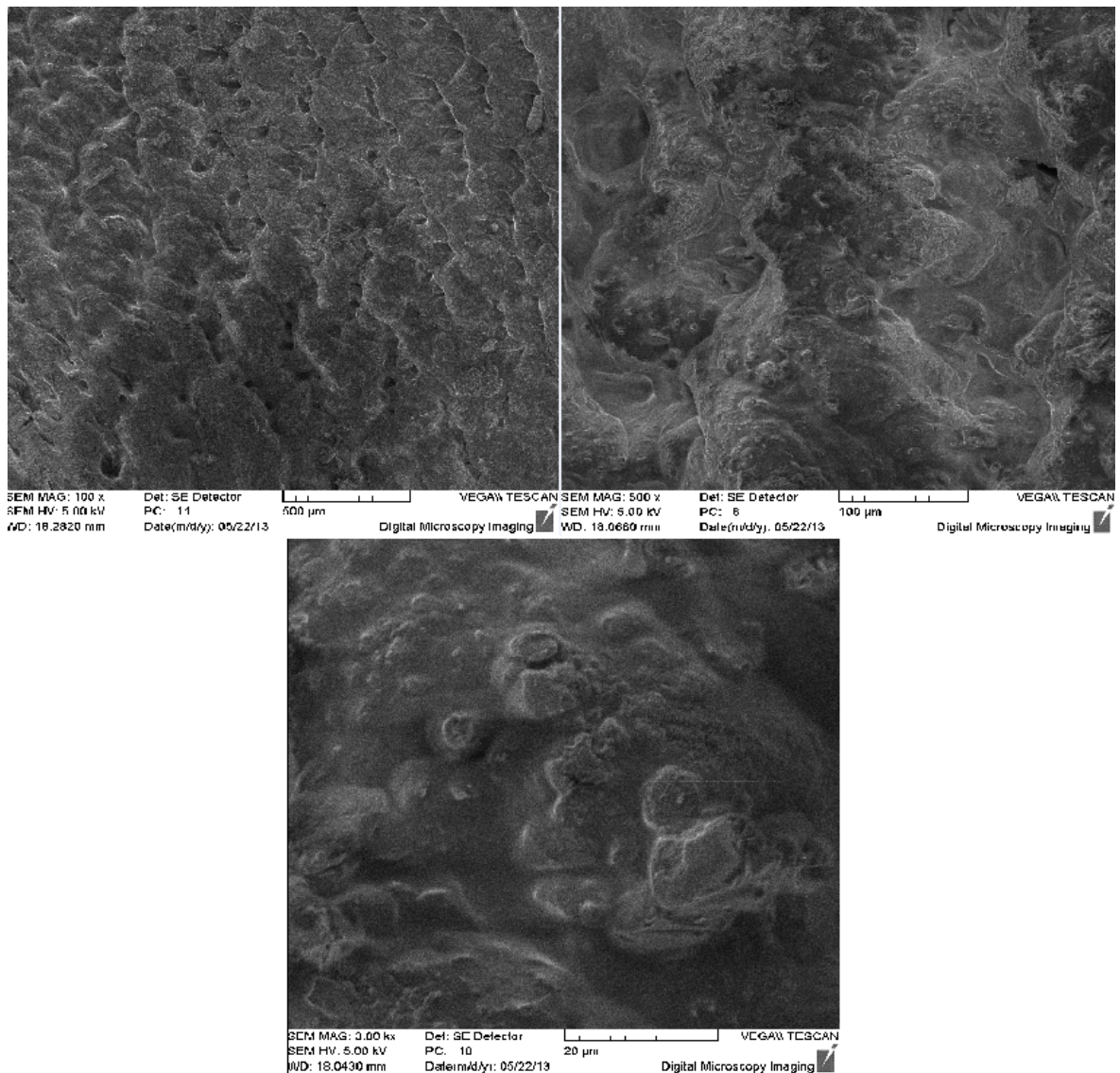


Obrázek 76: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hovězinové lícovky po 250ti cyklech odírání

Z hlediska mikrostrukturních změn byly vzorky nedegradované a degradované hovězinové lícovky zobrazovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM. Z výsledků těchto charakterizací pro nedegradovaný materiál (viz. obrázek 77) a maximálně degradovaný materiál v čase $t = 65$ s (viz. obrázek 78) je patrné, jak se póry spekly a téměř zmizely v utvořených slinutých útvarech.



Obrázek 77: Výsledky SEM povrchu hov. lícovky nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).



Obrázek 78: Výsledky SEM povrchu hov. lícovky maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).

7.6 Vlastnosti a odolnost PTFE a PU membrán

Posledními materiály, které byly v experimentu vystaveny tepelně degradačním účinkům, byly membrány z PTFE a PU. Tyto se v praxi aplikují do střední části rukavice, kde plní své funkce z hlediska vodě odolnosti a paropropustnosti. Od začátku degradace po jejich vytažení byl nastaven maximální čas $t_2 = 40$ s. Po této době při dané hustotě tepelného toku 30 kW/m^2 , se oba materiály velmi smrštily a při delším pobytu v zařízení se tavily a odté-

kaly (viz. obrázek 79). Pro podrobnější zhodnocení tepelné odolnosti těchto membrán byl nastaven ještě jeden mezičas, $t_1 = 120\text{s}$, tepelné degradace při nižší hodnotě hustoty tepelného toku, a to 25 kW/m^2 .



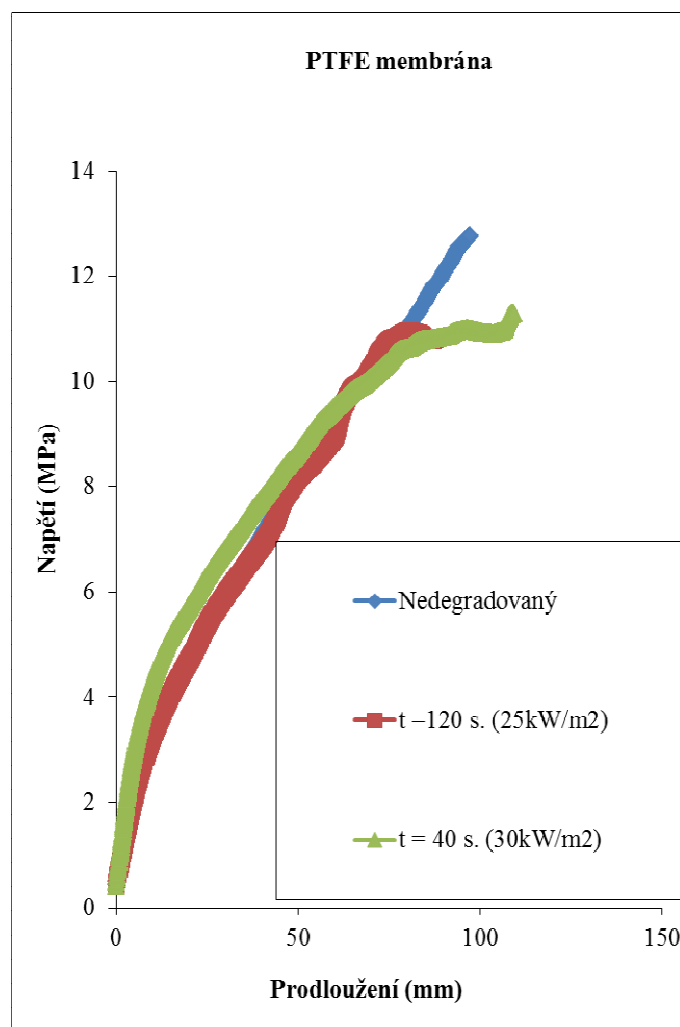
$t_0=0\text{s}$ $t_1=120\text{s}$ $t_2=40\text{s}$
 25 kW/m^2 30 kW/m^2

Obrázek 79: Vzorky membrány ve všech testovaných časech

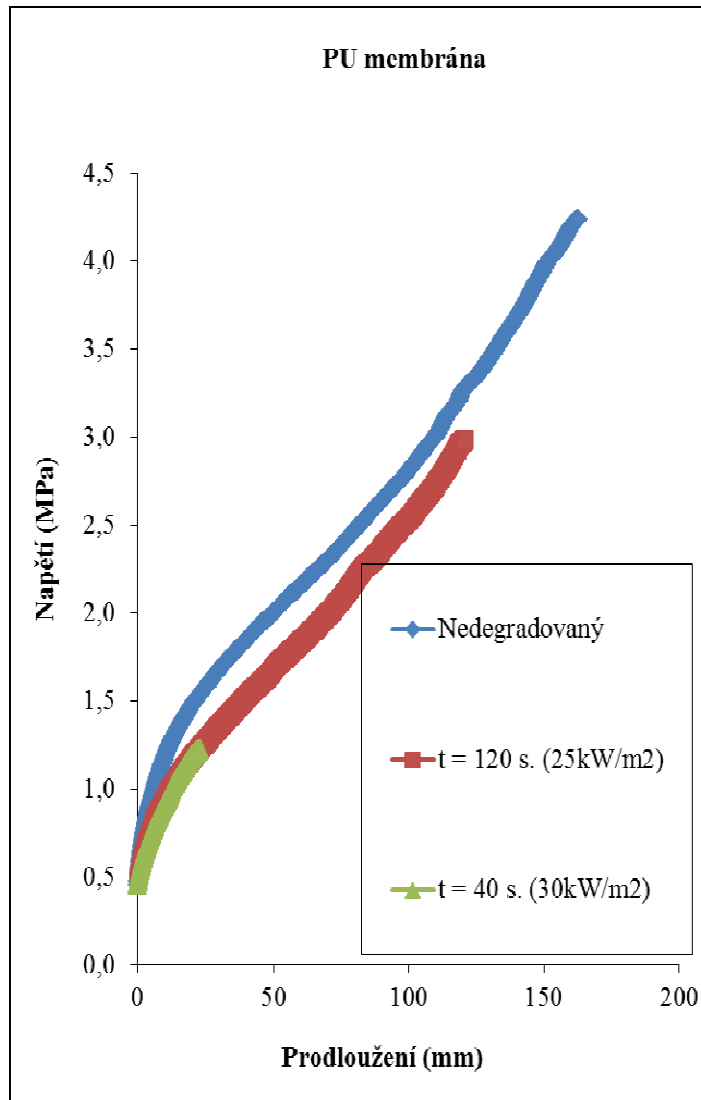
Po tepelně degradační zkoušce (úpravě) následoval test pevnosti v tahu, stejně jako u předchozího materiálu, pro vzorky degradované ve všech výše uvedených časech. Tyto materiály byly oproti všem předchozím velmi málo pevné, což je samozřejmě dáno jejich naprosto odlišnou strukturou a složením. Z grafu 17 můžeme vyčíst, že pevnost v tahu nedegradovaného vzorku PTFE membrány byla nejvyšší, dosahovala hodnoty maximálního napětí při přetržení 12 MPa , dále vzorek degradovaný při výkonu 25 kW/m^2 po 120 s , se přetrhl při maximálním napětí 10 MPa a vzorek nejvíce degradovaný při tepelném toku 30 kW/m^2 po 40 s degradace nabyl hodnoty maximálního napětí 11 MPa . Tyto hodnoty byly tedy velmi podobné a tudíž lze konstatovat, že na tento materiál nemá tepelná degradace výraznější vliv z hlediska pevnosti v tahu. Což může být způsobeno tím, že tento typ materiálů před-

nostně taje (teče, jak bylo zmiňováno výše) čímž se mění uspořádání polymerních řetězců a struktura celé membrány.

Naopak z grafu 18 můžeme vyčíst, že PU membrána se chová po degradaci poněkud odlišně. Pevnost v tahu nedegradovaného vzorku PU membrány byla nejvyšší, tedy hodnoty maximálního napětí při přetržení nabývaly hodnot 4 MPa, dále vzorek degradovaný při výkonu 25 kW/m^2 po 120 s, se přetrhl při maximálním napětí necelé 3 MPa a vzorek nejvíce degradovaný při tepelném toku 30 kW/m^2 po 40 s degradace nabyl hodnoty maximálního napětí pouze 1 MPa. Na membránu z tohoto materiálu měla oproti předchozí membráně teplotní degradace prokazatelnější vliv.

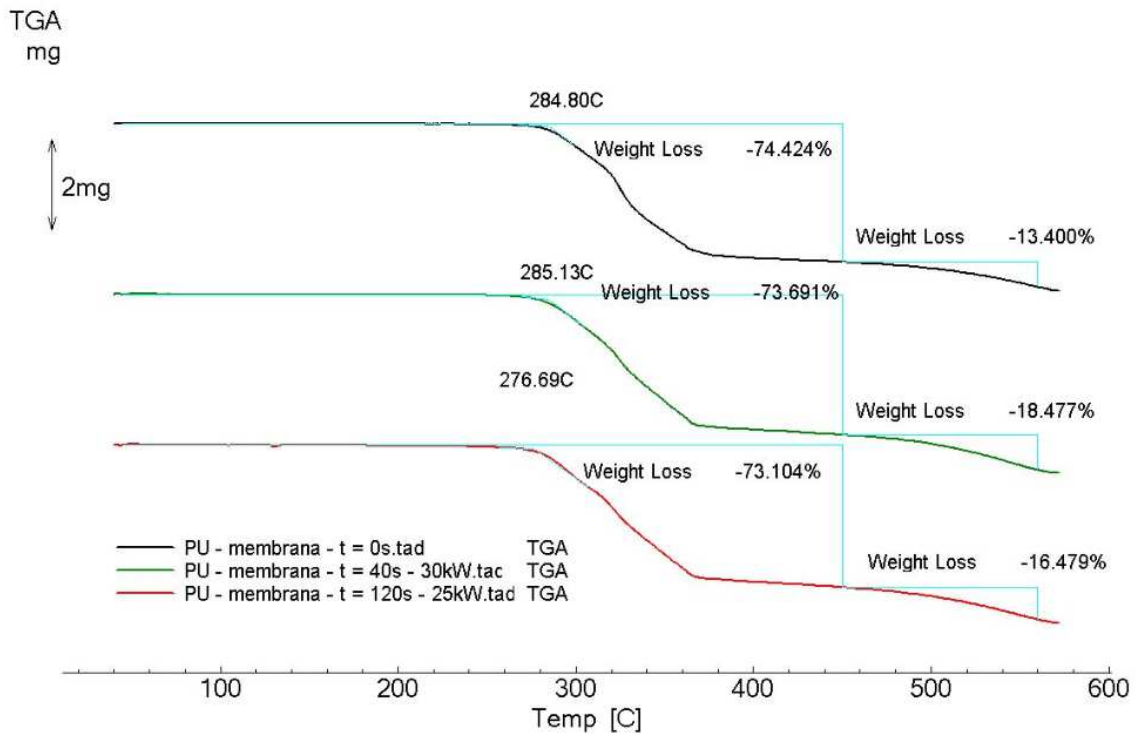


Graf 17: Závislost prodloužení na zatížení u vzorků teflonové membrány

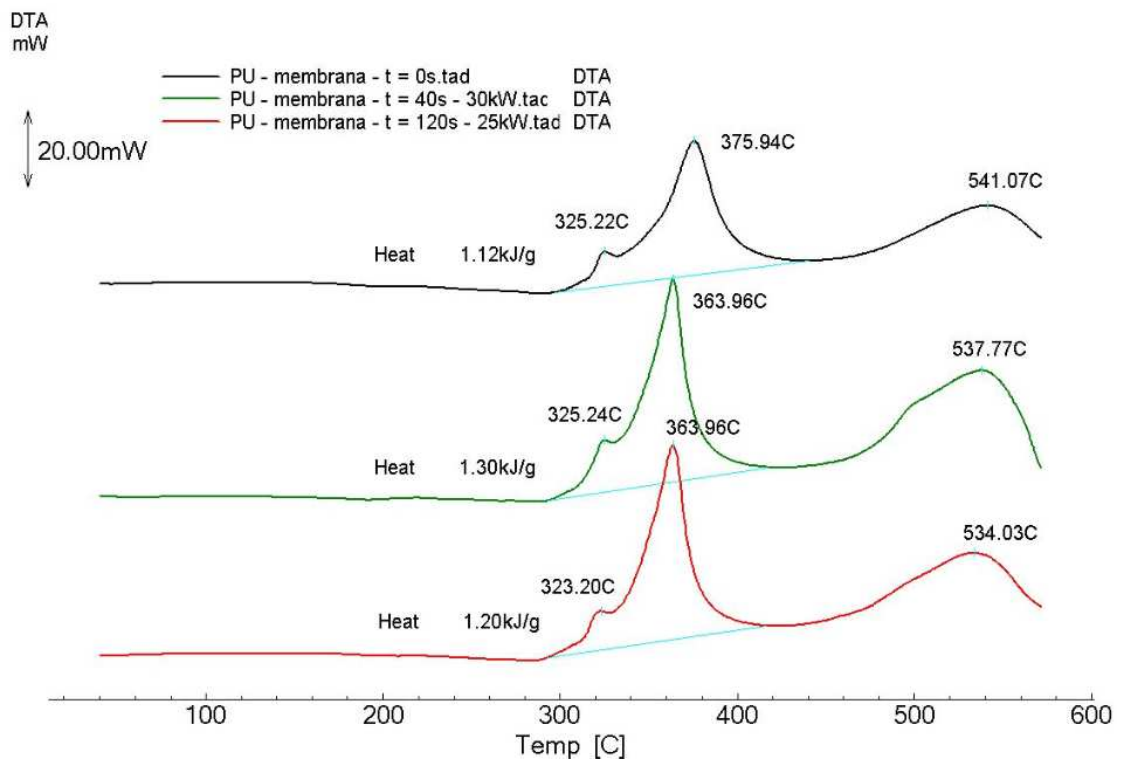


Graf 18: Závislost prodloužení na zatížení u vzorků polyuretanové membrány

Z hlediska termální stability byla testována především membrána z PU, která vykazovala výraznější změny mechanických vlastností oproti PTFE membráně. Výsledky těchto analýz, které byly prováděny v atmosféře vzduchu jsou uvedeny v grafu 19 a 20. Z výsledků termogravimetrické analýzy lze vypočítat jen mírný pokles váhového úbytku v prvotní fázi degradace materiálů a minimální snížení počáteční teploty rozkladu, což potvrzují rovněž posun poloh pík z DTA analýzy. Nicméně tyto změny nejsou výrazné a neukazují na výraznější předešlou degradaci PU membrány z hlediska složení. Výše diskutovaný pokles pevnosti v tahu pro PU membránu může být způsoben její deformací a smrštěním, spolu se změnou aktuálního průřezu a uspořádáním polymerních řetězců



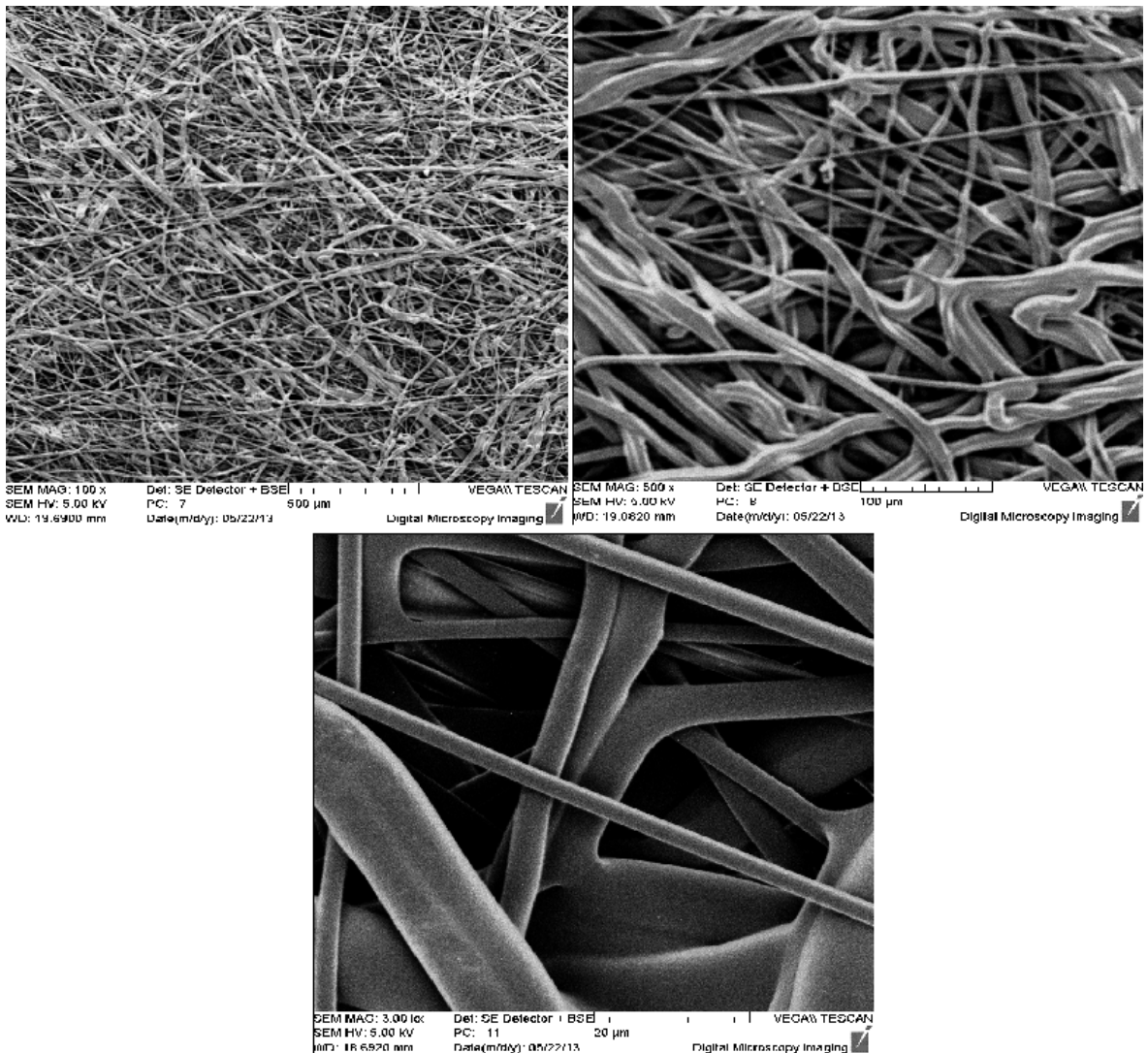
Graf 19: Termogravimetrické křivky PU membrány



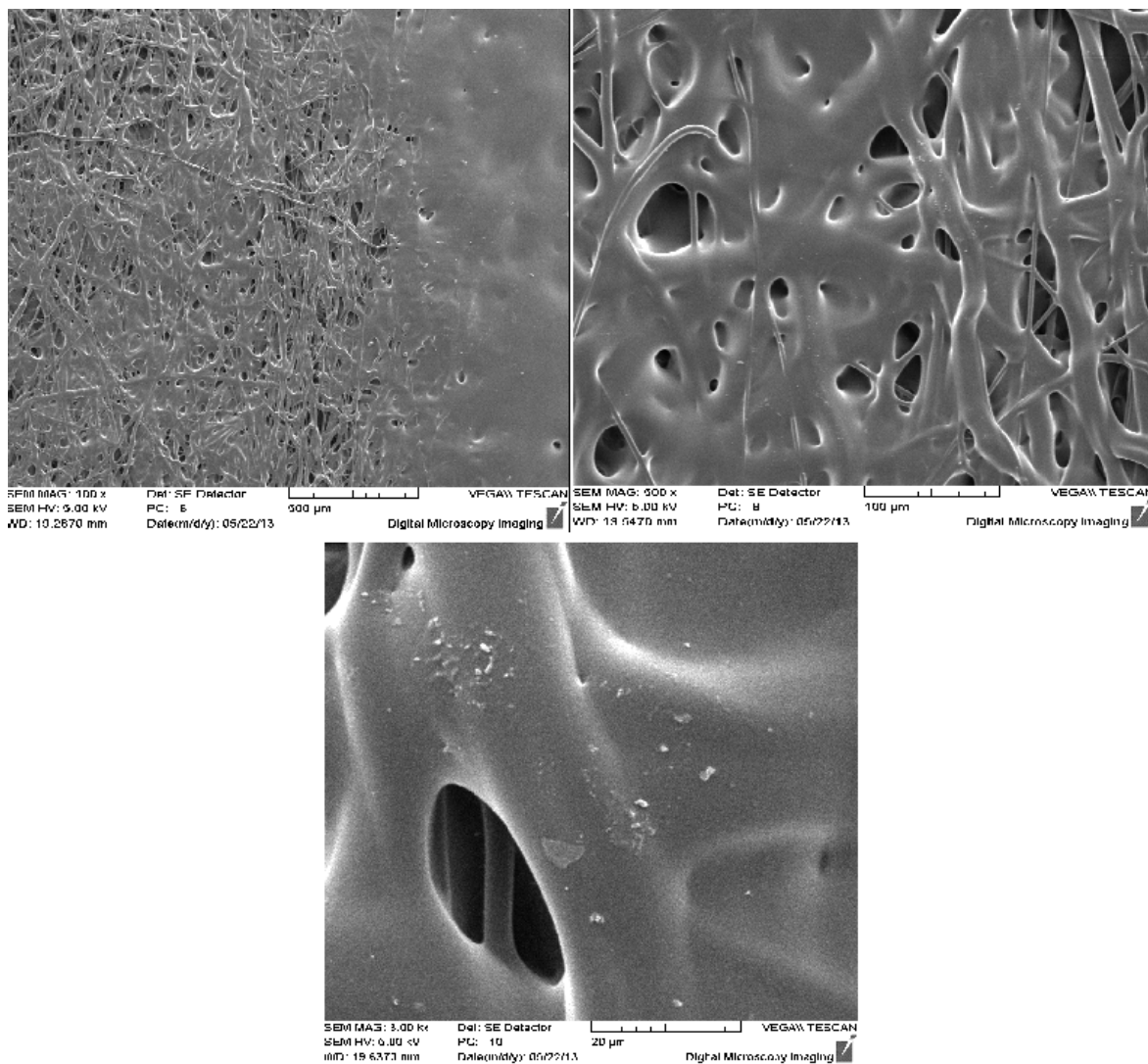
Graf 20: Diferenční termogravimetrické křivky PU membrány

Měření infračervených spekter ani testování odolnosti vůči oděru a otěru nebylo pro tyto materiály prováděno. IČ spektra nebyla měřena z hlediska minimálních změn v materiálu jak z hlediska mechanických vlastností (PTFE membrána) tak termických (PU membrána). Odolnost proti oděru nebyla testována zejména z hlediska bezvýznamnosti této zkoušky vzhledem k umístění membrány v ochranné rukavici.

Z hlediska mikrostrukturních změn byly vzorky nedegradovaných a degradovaných PTFE a PU membrán zobrazovány pomocí skenovací elektronové mikroskopie SEM. Z výsledků těchto charakterizací pro nedegradovaný PTFE materiál (viz. obrázek 80) a maximálně degradovaný PTFE materiál v čase $t = 40$ s a výkonu 30 kW/m^2 (viz. obrázek 81) je patrné, jak se vlákna a póry spekly a téměř zmizely v jednodolitě vrstvě.

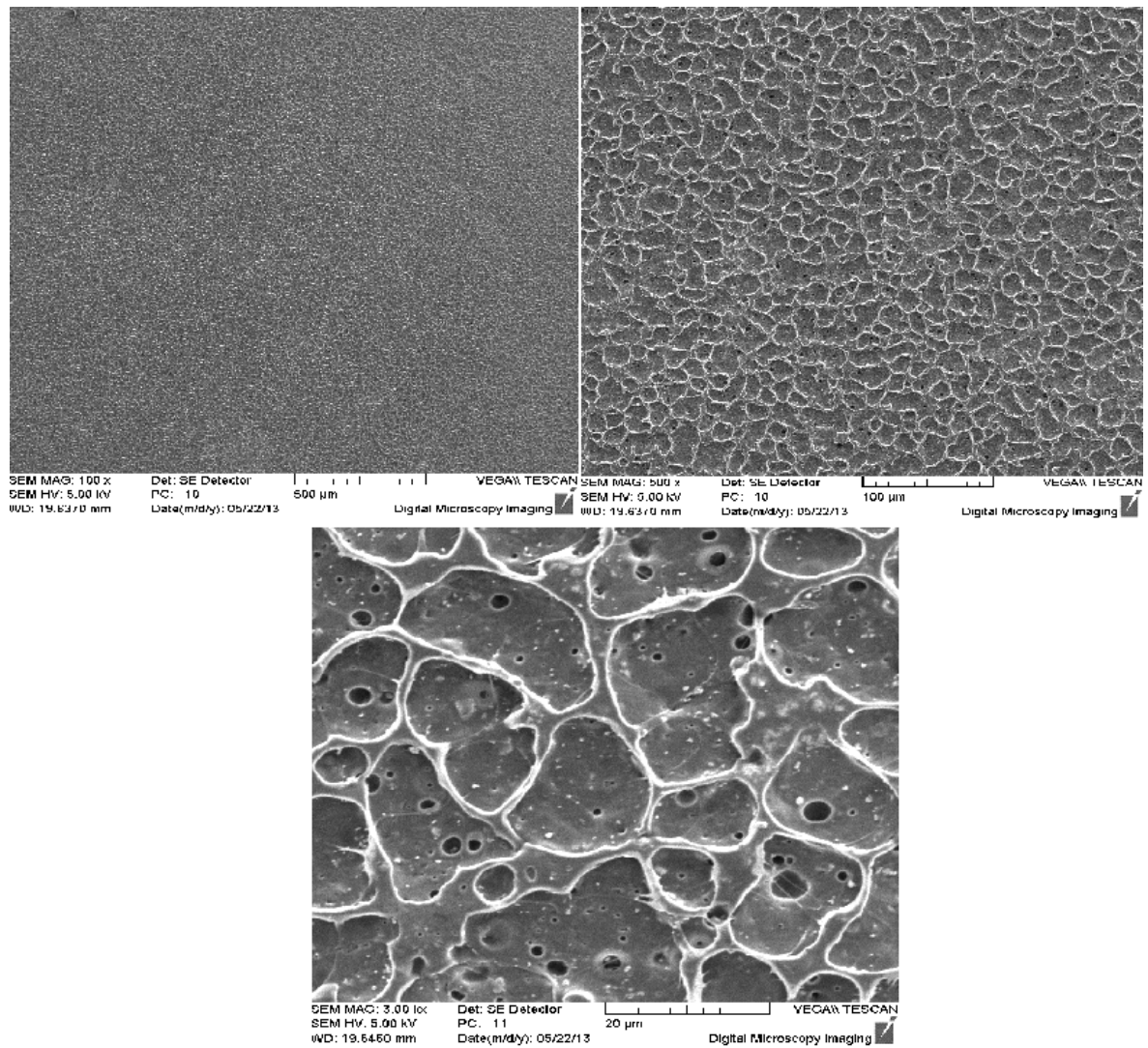


Obrázek 80: Výsledky SEM povrchu PTFE membrány nedegradované při zvětšení (zleva) 100x ($500 \mu\text{m}$), 500x ($100 \mu\text{m}$) a 3000x ($20 \mu\text{m}$).

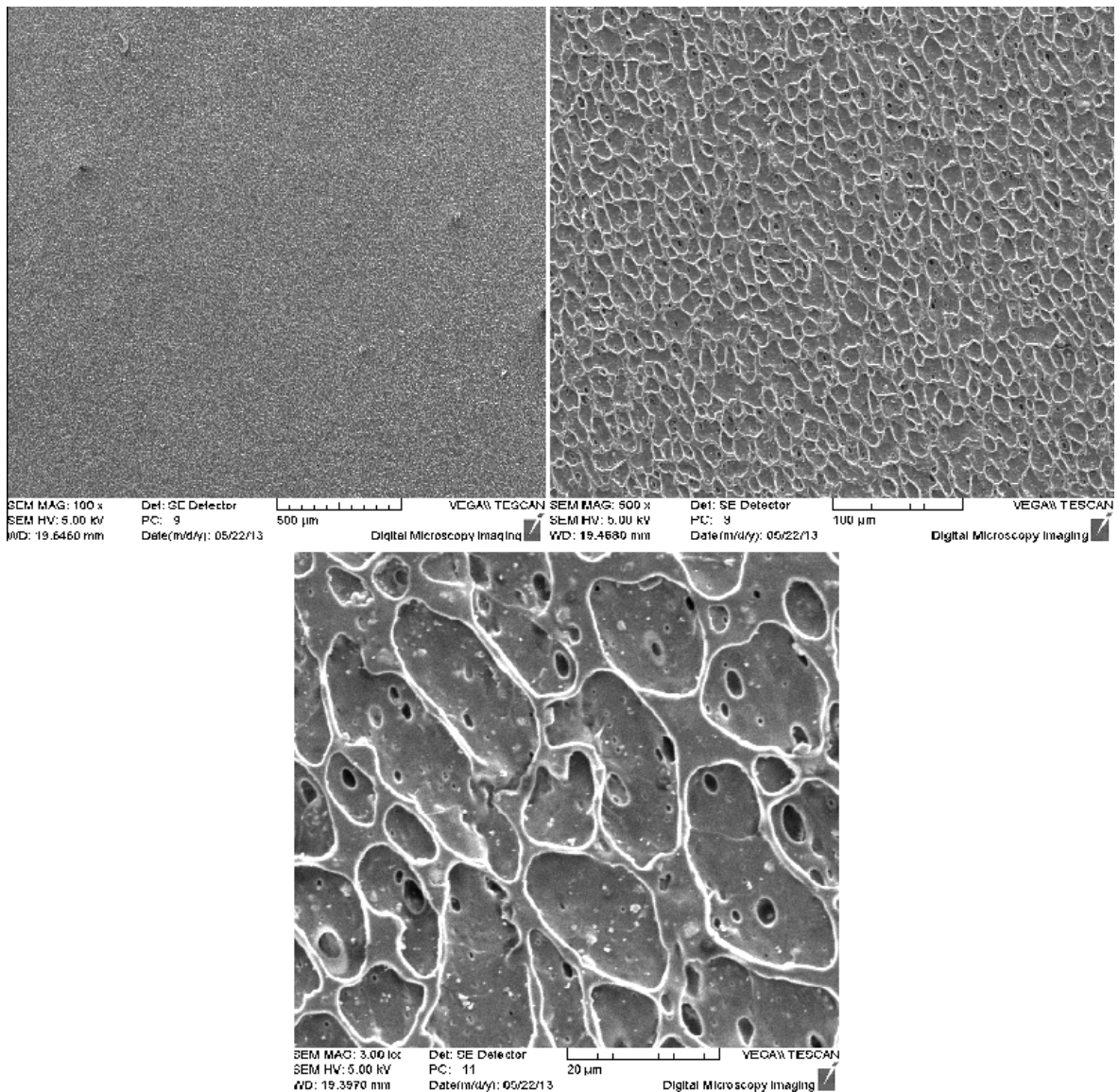


Obrázek 81: Výsledky SEM povrchu PTFE membrány maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).

Dále pak z výsledků těchto charakterizací pro nedegradovaný PU materiál (viz. obrázek 82) a maximálně degradovaný PTFE materiál v čase $t = 40$ s a výkonu 30 kW/m^2 (viz. obrázek 83) je patrné, jak se póry roztáhly ve směru působícího zatížení mezi zavěšenými svorkami.



Obrázek 82: Výsledky SEM povrchu PU membrány nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μ m), 500x (100 μ m) a 3000x (20 μ m).



Obrázek 83: Výsledky SEM povrchu PU membrány maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).

8 SHRNU TÍ HLAVNÍCH VÝSLEDKŮ PRÁCE

Hlavním cílem této práce bylo zjistit, nakolik si všechny charakterizované materiály zachovají své původní vlastnosti po vystavení tepelně degračnímu záření. To znamená, jak se budou chovat v praxi, tj. při vystavení hasičských rukavic extrémním sálavým teplům

K charakterizaci bylo použito několik různých metod. Jejich vhodnost pro vlastní charakterizaci změn v jednotlivých materiálech je uvedena v tabulce 3. Tuto tabulku lze použít pro rychlý výběr nejvhodnější metodiky pro stanovení stupně degradace vybraného materiálu.

Materiál	Hodnocení metod				
	Tahová zkouška	FTIR	TGA,DTA	Odolnost vůči oděru a otěru	SEM
Borolon	1	3	1	1	1
Nomex	1	1	1	1	1
Hov. štípenka	3	3	1	1	1
Hov. lícovka	2	3	1	1	1
PTFE a PU membrána	2	x	3	x	1

Tabulka 3: Vhodnost vybraných metod pro charakterizaci změn vlastností testovaných materiálů vystavených sálavému teplu.

Stupnice hodnocení v tabulce 3 odpovídá následující škále:

- 1 - Velmi vhodné
- 2 - Vhodné
- 3 - Méně vhodné
- x - Test neprováděn

Celkové hodnocení všech testovaných materiálů, aplikovaných do zásahových hasičských rukavic, po charakterizacích výše uvedenými metodami je uvedeno v tabulkách 4 a 5.

V těchto testech a charakterizacích, obstály jednotlivé materiály takto:

Shrnutí hlavních výsledků práce			
Materiál	Tepelně degradační test při tepelném toku 30 kW/m²	Tahová zkouška pro šířku testovaného vzorku 10 mm	FTIR
Borolon	První viditelné změny v povrchové vrstvě nastávají v čase 67s od vložení do zařízení	Již po 33s degradace klesá pevnost v tahu o více jak polovinu původní hodnoty	Po max. čase degradace lze pozorovat pouze úbytek intenzity absorpce látek obsažených v materiálu
Nomex	První viditelné změny v povrchu materiálu nastávají již v čase 15s od vložení do zařízení (po 6s se vzorek vznítí)	Po 15s degradace ztrácí materiál přibližně čtvrtinu své pevnosti, po 135s téměř polovinu	Po max. čase degradace viditelný úbytek intenzity absorpce látek a rozpad charakteristických skupin
Hov. štípenka	První viditelné změny nastávají v čase 76s od vložení do zařízení	Pevnost materiálu ve všech stupních degradace je velmi podobná, změna pouze ve formě snížení houževnatosti (křehnutí)	Po max. čase degradace viditelný pouze úbytek intenzity absorpce látek obsažených v materiálu
Hov. lícovka	První viditelné změny nastávají v čase 16s od vložení do zařízení	Pevnost materiálu ve všech stupních degradace je velmi podobná, pouze po max. degradaci ztrácí materiál výrazně na pevnosti, a to o více než polovinu	Po max. čase degradace viditelný pouze úbytek intenzity absorpce látek obsažených v materiálu
PTFE a PU membrána	Změna viditelná až při max. čase degradace, kdy se PTFE i PU membrána smršťují a roztékají	Pevnost materiálů je všeobecně nízká, u PTFE degradace na tuto vlastnost nemá výraznější vliv, u PU výrazně klesá pevnost se stupňující se degradací	x

Tabulka 4: Shrnutí poznatků z testů provedených na vybraných materiálech

Shrnutí hlavních výsledků práce			
Materiál	TGA,DTA	Odolnost vůči oděru a otěru	SEM
Borolon	Lze sledovat postupný rozklad povrchové silikonové vrstvy s rostoucí dobou degradace vzhledem k celkovému množství uvolněné energie při rozkladu vzorku	Silikonový zátěr se z materiálu odírá již po 50ti cyklech, u max. degradovaného je více viditelné poškození	Rozpadá se svrchní vrstva silikonového zátěru, praská a drolí se.
Nomex	Zejména u nedegradovaných a mírně degradovaných vzorků je patrná postupná degradace PVC zátěru	Materiál je velmi odolný vůči oděru, ani po 500ti cyklech max. degradovaného vzorku není příliš viditelné poškození	Tkanina se spéká a vlákna se slinují ve větší, nepravidelné útvary
Hov. štípenka	Lze sledovat změny v množství obsažených těkavých složek ve vzorcích spolu s rozdílným množstvím spotřebovaného a uvolněného tepla	Materiál vykazuje velmi nízkou odolnost vůči oděru, v nedegradovaném stavu je viditelné odření po 250 cyklech, ve stavu max. degradace již po 50ti cyklech	Vlas štípenky se smrští a utvoří slinuté útvary
Hov. lícovka	Lze sledovat změny v množství obsažených těkavých složek ve vzorcích spolu výrazným posunem exotermního píků v případě rozkladu dříve degradovaného vzorku	Materiál je vůči oděru odolný, po 50ti cyklech téměř nevykazuje známky poškození, po 250ti cyklech viditelné lehké poškození povrchu vzorku po degradaci	Póry se spékají a téměř zmizí v utvořených slinutých útvarech
PTFE a PU membrána	Nelze pozorovat výraznější změny v srovnávaných vzorcích	x	Póry (vlákna) PTFE-se spékají a téměř zmizí v jedolité vrstvě, póry PU se roztahují ve směru působení zatížení

Tabulka 5: Shrnutí poznatků z testů provedených na vybraných materiálech

9 ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byl testován vliv účinků sálavého tepla o vysoké intenzitě na degradaci vybraných typů polymerních materiálů (textilie, usně, membrány) určených pro výrobu ochranných pracovních pomůcek (rukavic pro hasiče a zásahové jednotky).

V teoretické části práce je popsána funkce a složení ochranných rukavic pro hasiče. Dále je zde diskutováno složení a vlastnosti jednotlivých materiálů s vysokou tepelnou a mechanickou odolností. Podrobně je rozvedena oblast degradace materiálů vzhledem k rozdílným mechanismům celého procesu rozpadu primární struktury zejména polymerního materiálu.

V praktické části práce byla provedena optimalizace funkce speciálního zařízení určeného pro testování odolnosti materiálů vůči účinkům sálavého tepla. Zejména byla upravena jeho výkonová část složená z nosného rámu, izolačních desek a topných silitových tyčí, tak aby došlo k homogenizaci sálavého tepelného toku, při zachování jeho maximální hodnoty (30 kW/m^2). Na upraveném zařízení byla provedena kalibrace tepelných toků spolu s nastavením jednotlivých pozic kalorimetru a držáku pro cílené simulování degradačních procesů.

Cíleně byly degradovány vybrané typy materiálů (textilií, usní, PU a PTFE membrán) používané při praktických aplikacích (ochraně osob). Testovanými materiály byly aramidový uplet se silikonovým zátěrem (Borolon), tkanina z aramidových vláken s PVC zátěrem (Nomex), hovězinová štípenka, hovězinová lícovka, polyuretanová a teflonová membrána. Degradace probíhala záměrně při nejvyšším tepelném toku (30 kW/m^2) a nejvyšší teplotě tyčí 1100°C , tak aby bylo simulováno extrémní zatížení materiálů.

Degradované materiály byly následně podrobeny tahovým zkouškám, termické analýze, testům na odolnost vůči oděru, infračervené spektroskopii a skenovací elektronové mikroskopii. Tyto testy byly provedeny z důvodů ohodnocení míry degradace vybraných materiálů pro různé době expozice, která se lišila u jednotlivých materiálů vzhledem k jejich rozdílné stabilitě a odolnosti vůči sálavému teplu.

Byla zhodnocena vhodnost jednotlivých použitých metodika pro hodnocení míry degradace studovaných vzorků, jak je uvedeno v předešlé části práce. Dále byly podrobně diskutovány a souhrnně zhodnoceny výsledky z jednotlivých charakterizačních metod, jak je rovněž uvedeno v přehledové tabulce předešlé části práce.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HAGEN, Vladislav. Únava a stárnutí materiálu. 1. vyd. Brno: VUT, 1977, 76 s.
- [2] ACHILLESOVÁ, Jitka. Studium tepelné odolnosti kompozitů PP a vybraných druhů plniva na bázi cloisitu. Diplomová práce. Dostupné z:
http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/1213/achillesov%C3%A1_2006_dp.pdf?sequence=1
- [3] Koroze plastů, ČVUT, Praha, 2005
http://umi.fs.cvut.cz/files/kkm_koroze_plastu.pdf
- [4] Kryogenní mletí, 2007
<https://my.messergroup.com/cs/web/cryogenic-grinding/kryogene-mahltechnik-im-detail>
- [5] Online encyklopedie Cojeco, 2007
http://www.cojeco.cz/index.php?detail=1&id_desc=87009&title=singletov%FD%20stav%20molekuly&s_lang=2
- [6] LANGE, Kai K.; TELLGREN, E. I.; HOFFMANN, M. R., HELGAKER, T. A Paramagnetic Bonding Mechanism for Diatomics in Strong Magnetic Fields. *Science* [online]. , 20. červenec 2012, svazek 337, čís. 6092, s. 327-331.
- [7] YIRKA Bob: *Chemists discover new type of molecular bond near white dwarf stars* - popularizační článek k předchozí referenci, PhysOrg, 20. červenec 2012
- [8] CODATA: Fundamental Physical Constant, adjustace z r. 2010
- [9] K. Nakamura *et al.*, The Review of Particle Physics. *J. Phys. G* 37, 075021 (2010), 2011 partial update
- [10] FERRERO, F., TESTORE, F., MALUCELLI, G., TONIN, C.,. Thermal degradation of linen textiles: The effect of ageing and cleaning. Dipartimento di scienza dei materiali e ingegneria chimica, Politecnico di Torino, Turin, Italy, 1997
- [11] D.K. Shen, M.X. Fang, Z.Y. Luo, W.K. Chow and K.F. Cen. Thermal degradation and ignitron of wood by thermal radiation. State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Institute for Thermal Power Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang, China

- [12] JIRÁNEK, Tomáš. Studium degradace měkčeného PVB. Diplomová práce. Dostupné z:
http://dspace.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/14724/jir%C3%A1nek_2010_dp.pdf?sequence=1
- [13] PIELOCHOWSKI, K., LESZCZYŃSKA, A., NJUGUNA, J. Mechanism of thermal degradation of layered silicates modified with ammonium and other thermally stable salts. Department of chemistry and technology of polymers, Cracow university of technology, Poland
- [14] SMOLÍKOVÁ, Lenka. Návrh vhodné skladby sendviče proti tepelným rizikům. Diplomová práce. Fakulta textilní, Technická univerzita v Liberci, Liberec, 2012
- [15] ČSN EN 659 + A1 (83 2366) – Ochranné rukavice pro hasiče. Praha: Český normalizační institut, 2008.
- [16] ČSN EN 407 (83 2326) – Ochranné rukavice proti tepelným rizikům (teplu a/nebo ohni). Praha: Český normalizační institut, 2005.
- [17] ČSN EN 702 (83 2752) – Ochranné oděvy – Ochrana proti teplu a ohni – Zkušební metoda pro stanovení prostupu tepla ochranným oděvem nebo jeho materiály při dotyku. Praha: Český normalizační institut, 1996.
- [18] ČSN EN 388 (83 2350) – Ochranné rukavice proti mechanickým rizikům. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [19] Holík International, 2013
<http://www.holik-international.cz/hasici/hasicske-zasahove-rukavice/harley-8037/>
- [20] Militký, J.: *Technické textilie*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. ISBN 978-80-7372-170-1.
- [21] Kalimera: Zátěry a membrány pod lupou, 2010
http://www.kalimera.cz/membrany_a_zatery_pod_lupou.html
- [22] Norská móda: Materiály, 2010
<http://www.norskamoda.cz/obleceni-a-vybava/klattermusen/materialy>
- [23] Infračervená spektroskopie. VŠCHT, 2005
http://www.vscht.cz/ktk/www_324/lab/texty/ana/IC.pdf

- [24] ČSN 64 7031 – Stálost úpravy při oděru a otěru. ÚNMZ, 1982.
- [25] Funkční textilie a membrány, 2002
http://www.ft.tul.cz/depart/kde/studium/predmetyPRILOHY/6_sport0.pdf
- [26] PTFE Membrány, 2011
http://www.advantecmfs.com/filtration/membranes/mb_ptfeunsup.shtml
- [27] Intermolecular forces, 2011
<http://www.800mainstreet.com/08/0008-0012-interforce.html>
- [28] TOMÁŠ, Martin: Dielektrika. Západočeská univerzita v Plzni, katedra obecné fyziky, 2009
<http://dielektrika.kvalitne.cz/pokusy.html>
- [29] Chemické vazby, 2006
<http://www.zschemie.euweb.cz/molekuly/molekuly5.html>
- [30] KOŘÍNEK, Zdeněk: Vlákna pro kompozity. 2011
<http://www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf>
- [31] Vlastnosti přírodních usní, 2009
<http://www.skolalextilu.cz/kuk/index.php?page=22>
- [32] Fyzika. Gymnázium Děčín, 2005
<http://www.gymnaziumdc.cz/predmety/fyzika/?load=akce>
- [33] JAVORSKIJ, B. M., SELEZNĚV, J. A. *Přehled elementární fyziky*. 1. vyd., Praha: SNTL, 1989
- [34] Benzo(a)pyrene, About Chemistry, 2013
<http://chemistry.about.com/od/factsstructures/ig/Chemical-Structures---B/Benzo-a-pyrene.htm>
- [35] Projekt Přírodovědci.cz, Fakulta přírodovědecká Univerzity Karlovy v Praze, 2013
<http://www.prirodovedci.cz/chemik/clanky/chemie-nebezpecneho-alkoholoveho-opojeni>

- [36] CFD simulace, ústav energetiky, VUT v Brně, 2011
<http://www.eu.fme.vutbr.cz/odbor-energetickeho-inzenyrstvi/cfd-simulace>
- [37] J. P. Critchley, G. J. Knight, Walter William Wright: Heat-resistant polymers: technologically useful materials. Plenum Press, 1983
- [38] K. L. Mittal: Polyimides and Other High-temperature Polymers: Synthesis, Characterization and Application. ISBN: 978 90 04 17080 3, Netherlands, 2009
- [39] Robert R. Luise: Applications of high temperature polymers. CRC Press, 1997
- [40] Krzysztof Pielichowski, James Njuguna: Thermal degradation of polymeric materials. ISBN: 1-85957-498-X, UK, 2005
- [41] R.G. Compton, C.H. Bamford, C.F.H. Tipper†: Degradation of Polymers. Elsevier, 1975
- [42] L. S. Shibryaeva, A. A. Popov, Gennadiĭ Efremovich Zaikov: Thermal oxidation of polymer blends. Boston, 2006
- [43] Gennadiĭ Efremovich Zaikov: Degradation and stabilization of polymers: theory and practice. Nova Publishers, 1995
- [44] Richard W. Baker: Membrane Technology and Applications. ISBN: 978-0-470-74372-0, John Wiley & Sons, 2012
- [45] Norman N Li, Anthony G. Fane, W. S. Winston Ho, Takeshi Matsuura: Advanced Membrane Technology and Applications. John Wiley & Sons, 2011
- [46] K. Scott: Handbook of Industrial Membranes. Elsevier, 1995
- [47] MINAŘÍK, Antonín, Petr SMOLKA, Eliška RAJNOHOVÁ, Magda RAFAJOVÁ, Aleš MRÁČEK, Vladimír PAVLÍNEK, Ivoš KUŘITKA, Martin JUŘIČKA. Systém pro výstupní kontrolu odolnosti materiálů vůči sálavému teplu HT 6942, Polo-provoz ve firmě Holík International s.r.o., Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2012
- [48] Strojírenská technologie, VUT v Brně, 2007
http://www.strojirenstvi.wz.cz/stt/rocnik1/06a_pruznost_pevnost.php

- [49] ČSN EN ISO 6942 (83 2744) – Ochranné oděvy – Ochrana proti teplu a ohni – Zkušební metoda: hodnocení materiálu a kombinací materiálů vystavených sálavému teplu. Praha, 2003.
- [50] Absorpční IČ spektrum, 2012
<http://tulach.net/Default.aspx?lang=cs&pid=10>
- [51] BRUNDLE, C. R., EVANS, Ch. A. jr. WILSON, S. *Encyklopedia of materials characterization, surfaces, interface, thin films*. Elsevier, 1992. ISBN 0-7506-9168-9
- [52] CAHN, R. W., HAASEN, P. KRAMER, E. J. *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment, Characterization of Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2005. ISBN 3-527-31395-8
- [53] TRCHOVÁ, M. *Metodická příručka pro uživatele FTIR spektrometru*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2000.
- [54] ŠTARHA, Pavel, TRÁVNÍČEK, Zdeněk: Termická analýza. Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého v Olomouci, 2011
http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf
- [55] Bargal Analytical Instruments, 2013
<http://www.bargal.co.il/index2.php?id=63&lang=ENG>
- [56] Obrázek SEM, 2011
http://140.120.134.6/fhlu/images/FE_SEM.jpg

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Hasičská zásahová rukavice HARLEY 8037 se základem PBI [19].....</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 2: Hasičská zásahová rukavice ANAHI 8042 se základem Nomex [19].....</i>	<i>13</i>
<i>Obrázek 3: Hasičská zásahová rukavice TAYA 8039 se základem hovězí usně [19].....</i>	<i>14</i>
<i>Obrázek 4: Řez rukavicí a ukázka složení sendviče [19]</i>	<i>16</i>
<i>Obrázek 5: Schéma voděodolnosti a propouštění par [25].....</i>	<i>17</i>
<i>Obrázek 6: Snímek hydrofobní struktury PTFE membrány [26].....</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 7: Hydrofilní PU zátěr na tkanině, tvořící membránu [25].....</i>	<i>18</i>
<i>Obrázek 8: Strukturní vzorec Kevlaru [30].....</i>	<i>21</i>
<i>Obrázek 9: Strukturní vzorec Nomexu [20].....</i>	<i>22</i>
<i>Obrázek 10: Strukturní vzorec PBI [20]</i>	<i>23</i>
<i>Obrázek 11: Struktura kůže [31]</i>	<i>24</i>
<i>Obrázek 12: Časová závislost spotřeby kyslíku u řetězových reakcí [1].....</i>	<i>26</i>
<i>Obrázek 13: Znázornění přechodu molekul do singletových a tripletových stavů [1]</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 14: Znázornění druhů rozpadů molekuly po absorbovaném záření [1]</i>	<i>32</i>
<i>Obrázek 15: Dipól sloučeniny H-Cl [27].....</i>	<i>35</i>
<i>Obrázek 16: Dipólový moment [28].....</i>	<i>36</i>
<i>Obrázek 17: Vazba jednoduchá [29]</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 18: Vazba dvojná [29]</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 19: Vazba trojná [29].....</i>	<i>37</i>
<i>Obrázek 20: Zobrazení ionizačního záření [32]</i>	<i>38</i>
<i>Obrázek 21: Schéma rentgenové výbojky [33]</i>	<i>39</i>
<i>Obrázek 22: Benzo(a)pyren [34].....</i>	<i>42</i>
<i>Obrázek 23: Enzym [35]</i>	<i>45</i>
<i>Obrázek 24: Proudění tepla v zemské kůře [36]</i>	<i>49</i>
<i>Obrázek 25: Rozštěpení makromolekulární vazby [1].....</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 26: Zesíťování makromolekulární vazby [1]</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 27: Cyklizace makromolekulární vazby [1].....</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 28: Ukázka odštěpení radikálové skupiny z řetězce [1].....</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 29: Aromatické jádra [1]</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 30: Oscilační vyřezávací plotr ATOM FlashCut, použitý pro přípravu vzorků. 57</i>	<i>57</i>

<i>Obrázek 31: Obdélníkový výstřížek pro testování o rozměrech 230x80 mm.....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 32: Obdélníkový výstřížek s vyřezanými lopatičkami pro mechanické testování o rozměrech 230x100 mm.</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 33: Lopatička pro mechanické testování o šířce 10 mm (zúžená část) a 20 mm (rozšířená část).</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 34: Zařízení HT 6942 pro zkoušení a hodnocení materiálů a kombinací materiálů vystavených sálavému teplu. [47]</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 35: Regulátor výkonu pro laboratorní tepelně degradační zařízení HT 6942 [47]</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 36: Kalorimetr a posuvný, výškově nastavitelný stojan pro vzorky k laboratornímu tepelně degradačnímu zařízení HT 6942 [47].....</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 37: Silitové odporové tyče laboratorního tepelně degradačního zařízení HT 6942 [47].....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 38: Pozice kalorimetru umístěného v laboratorním tepelně degradačním zařízení HT 6942 [47]</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 39: Trhací zařízení INSTRON typ 3345J8169 pro měření tahových zkoušek v laboratoři UFMI, FT, UTB ve Zlíně.</i>	<i>66</i>
<i>Obrázek 40: Ilustrační ukázka tahového diagramu. [48]</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 41: Princip FTIR spektrometru [51]</i>	<i>69</i>
<i>Obrázek 42: Ilustrační ukázka infračerveného spektra [50].....</i>	<i>70</i>
<i>Obrázek 43: Spektrometr ATR Nicolet iD5 [55].....</i>	<i>70</i>
<i>Obrázek 44: Ilustrační ukázka termogravimetrické křivky [54]</i>	<i>71</i>
<i>Obrázek 45: Diferenciální termogravimetrický analyzátor Shimadzu DTG 60</i>	<i>72</i>
<i>Obrázek 46: Testovací stroj pro simulování změny struktury povrchu při oděru a otěru</i>	<i>73</i>
<i>Obrázek 47: Skenovací elektronový mikroskop [56]</i>	<i>74</i>
<i>Obrázek 48: Princip skenovacího elektronového mikroskopu [52]</i>	<i>74</i>
<i>Obrázek 49: Technický výkres formy pro umístění kalorimetru [49].....</i>	<i>75</i>
<i>Obrázek 50: Proces degradace vzorku při plném výkonu silitových tyčí</i>	<i>77</i>
<i>Obrázek 51: Vzorky Borolonu ve všech testovaných časech (rub).....</i>	<i>79</i>
<i>Obrázek 52: Vzorky Borolonu ve všech testovaných časech (líc)</i>	<i>80</i>
<i>Obrázek 53: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Borolonu po 50ti cyklech odírání. .</i>	<i>84</i>
<i>Obrázek 54: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Borolonu po 250ti cyklech odírání.</i>	<i>84</i>

<i>Obrázek 55: Výsledky SEM povrchu Borolonu nedegradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	85
<i>Obrázek 56: Výsledky SEM povrchu Borolonu středně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	86
<i>Obrázek 57: Výsledky SEM povrchu Borolonu maximálně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	87
<i>Obrázek 58: Vzorky Nomexu ve všech testovaných časech (rub).</i>	88
<i>Obrázek 59: Vzorky Nomexu ve všech testovaných časech (líc).</i>	88
<i>Obrázek 60: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Nomexu po 50ti cyklech odírání</i>	93
<i>Obrázek 61: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Nomexu po 250ti cyklech odírání ..</i>	93
<i>Obrázek 62: Nedegradovaný a degradovaný vzorek Nomexu po 500ti cyklech odírání ..</i>	94
<i>Obrázek 63: Maximálně degradovaný vzorek Nomexu po 50ti cyklech odírání</i>	94
<i>Obrázek 64: Maximálně degradovaný vzorek Nomexu po 250ti cyklech odírání</i>	95
<i>Obrázek 65: Maximálně degradovaný vzorek Nomexu po 500ti cyklech odírání</i>	95
<i>Obrázek 66: Výsledky SEM povrchu Nomexu nedegradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	96
<i>Obrázek 67: Výsledky SEM povrchu Nomexu středně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	97
<i>Obrázek 68: Výsledky SEM povrchu Nomexu středně degradovaného při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	98
<i>Obrázek 69: Vzorky hověžinové štípenky ve všech testovaných časech</i>	99
<i>Obrázek 70: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hověžinové štípenky po 50ti cyklech odírání</i>	103
<i>Obrázek 71: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hověžinové štípenky po 250ti cyklech odírání</i>	104
<i>Obrázek 72: Výsledky SEM povrchu hov. štípenky nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	105
<i>Obrázek 73: Výsledky SEM povrchu hov. štípenky maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	106
<i>Obrázek 74: Vzorky hověžinové lícovky ve všech testovaných časech</i>	107
<i>Obrázek 75: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hověžinové lícovky po 50ti cyklech odírání</i>	111

<i>Obrázek 76: Nedegradovaný a degradovaný vzorek hověžinové lícovky po 250ti cyklech odírání</i>	112
<i>Obrázek 77: Výsledky SEM povrchu hov. lícovky nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	113
<i>Obrázek 78: Výsledky SEM povrchu hov. lícovky maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	114
<i>Obrázek 79: Vzorky membrány ve všech testovaných časech</i>	115
<i>Obrázek 80: Výsledky SEM povrchu PTFE membrány nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	119
<i>Obrázek 81: Výsledky SEM povrchu PTFE membrány maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	120
<i>Obrázek 82: Výsledky SEM povrchu PU membrány nedegradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	121
<i>Obrázek 83: Výsledky SEM povrchu PU membrány maximálně degradované při zvětšení (zleva) 100x (500 μm), 500x (100 μm) a 3000x (20 μm).</i>	122

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Vzdálenosti kalorimetru od zdroje záření</i>	76
<i>Tabulka 2: Kalibrace laboratorního tepelně degradačního zařízení</i>	78
<i>Tabulka 3: Vhodnost vybraných metod pro charakterizaci změn vlastností testovaných materiálů vystavených sálavému teplu.</i>	123
<i>Tabulka 4: Shrnutí poznatků z testů provedených na vybraných materiálech</i>	124
<i>Tabulka 5: Shrnutí poznatků z testů provedených na vybraných materiálech</i>	125