

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM OCHRANNÝCH VLASTNOSTÍ FÓLIOVÝCH A  
NÁNOSOVANÝCH MATERIÁLŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE  
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

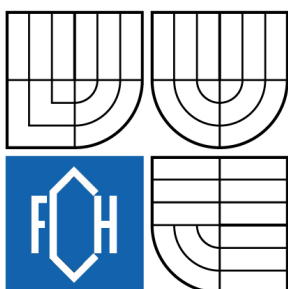
Bc. KRISTÍNA SLOVÁKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## STUDIUM OCHRANNÝCH VLASTNOSTÍ FÓLIOVÝCH A NÁNOSOVANÝCH MATERIÁLŮ

THE STUDY OF THE PROTECTIVE PROPERTIES OF THE FOIL AND COATINGS MATERIALS

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

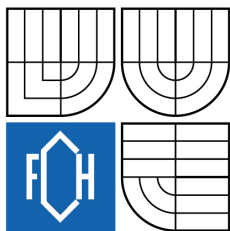
Bc. KRISTÍNA SLOVÁKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

RNDr. VLADIMÍR OBŠEL, CSc.

BRNO 2009



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce: **FCH-DIP0288/2008** Akademický rok: **2008/2009**  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Student(ka): **Bc. Kristína Slováková**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)  
Vedoucí diplomové práce: **RNDr. Vladimír Obšel, CSc.**  
Konzultanti diplomové práce: doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

### Název diplomové práce:

Studium ochranných vlastností fóliových a nánosovaných materiálů

### Zadání diplomové práce:

Vypracovat literární rešerši zaměřenou na ochranné vlastnosti bariérových materiálů používaných pro ochranu povrchu těla a ochranu materiálů. U vytypovaných, komerčně dostupných fóliových, resp. nánosových materiálů, které mají široké uplatnění v každodenní průmyslové praxi. Studovat bariérové vlastnosti, zejména ochranu proti průniku běžných průmyslových škodlivin a rozpouštědel. U vytypovaných materiálů ověřit mechanické vlastnosti a možnost aplikace pro improvizované ochranné prostředky.

### Termín odevzdání diplomové práce: 22.5.2009

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Kristína Slováková  
Student(ka)

-----  
RNDr. Vladimír Obšel, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.10.2008

-----  
doc. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Diplomová práca sa zaoberá štúdiom ochranných vlastností bariérových materiálov používaných na ochranu povrchu tela a ochranu materiálov. Práca obsahuje literárny prehľad o komerčne dostupných typoch bariérových materiálov a o ich vlastnostiach. U vytypovaných bariérových materiáloch je sledovaný priebeh permeácie vybranými organickými rozpúšťadlami. Pomocou získaných experimentálnych výsledkov sú v práci vyhodnotené ochranné vlastnosti študovaných bariérových materiálov. Následne je diskutovaná miera ich vhodnosti ako konštrukčného materiálu pre improvizovaný ochranný prostriedok.

## **ABSTRACT**

This Masters thesis is focusing on the study of protective characteristics of barrier materials used for protecting the surface of a body and of materials. It also includes an overview of commercially available types of barrier materials and their qualities. In particular barrier materials the process of permeation by selected organic solvents is monitored. Using the obtained experimental results, the thesis evaluates protective characteristics of studied barrier materials. Consequently, a degree of appropriateness as a structural material for an improvised protective equipment is discussed.

## **KLÚČOVÉ SLOVÁ**

Difúzia, difúzny koeficient, permeácia, permeačná cela, polymérny materiál, senzor, QCM, RDY, transformné parametre.

## **KEYWORDS**

Diffusion, diffusion coefficient, permeation, permeation cell, polymer material, sensor, QCM, BTT, transport parameters.



SLOVÁKOVÁ, K. Studium ochranných vlastností fóliových a nánosovaných materiálů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 137 s. Vedoucí diplomové práce RNDr. Vladimír Obšel, CSc.

## VYHLÁSENIE

Vyhlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala samostatne a všetky použité literárne zdroje som citovala správne a úplne. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá na komerčné účely len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....  
Kristína Slováková

### ***Pod'akovanie:***

*Chcela by som poďakovať môjmu vedúcemu diplomovej práce RNDr. Vladimírovi Obšelo, CSc. a doc. Ing. Josefovi Čáslavskému, CSc. za pomoc a odborné vedenie pri práci. Ďakujem tiež vedeniu divízie VTÚO v Brne za to, že mi umožnili merať na ich pracovisku. V neposlednej rade ďakujem mojej rodine za podporu a umožnenie študovať na tejto škole.*

Zariadenie BARIERTEST, použité v experimentálnej časti diplomovej práce, bolo v rámci spolupráce na magisterskom programe poskytnuté VTÚO Brno, kde bol tento postup vypracovaný. Namerané výsledky budú VTÚO k dispozícii pre ďalší vývoj tejto metódy.



## OBSAH

<b>ABSTRAKT .....</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>3</b>
<b>KLÚČOVÉ SLOVÁ.....</b>	<b>3</b>
<b>KEYWORDS .....</b>	<b>3</b>
<b>VYHLÁSENIE.....</b>	<b>5</b>
<b>1 ÚVOD.....</b>	<b>9</b>
<b>2 CIEĽ PRÁCE.....</b>	<b>10</b>
<b>3 TEORETICKÁ ČASŤ .....</b>	<b>11</b>
<b>3.1 Z HISTÓRIE POLYMÉROV A MAKROMOLEKULÁRNEJ CHÉMIE.....</b>	<b>11</b>
<b>3.2 ZÁKLADNÉ POJMY A DEFINÍCIE .....</b>	<b>12</b>
<b>3.3 OCHRANA POVRCHU TELA A MATERIÁLU.....</b>	<b>13</b>
3.3.1 OCHRANNÉ ODEVY.....	13
<b>3.4 BARIÉROVÉ MATERIÁLY POUŽÍVANÉ NA OCHRANU TELA A MATERIÁLU.....</b>	<b>14</b>
3.4.1 POLYETYLÉN.....	15
3.4.2 POLYPROPYLÉN.....	16
3.4.3 POLYVINYLCHLORID .....	17
3.4.4 POLYSTYRÉN.....	17
3.4.5 POLYTETRAFLUÓRETYLÉN .....	18
3.4.6 POLYVINYLACETÁT .....	18
3.4.7 POLYVINYLALKOHOL .....	18
3.4.8 POLYMETYLMETAKRYLÁT .....	19
3.4.9 POLYETYLÉNTEREFTALÁT.....	19
3.4.10 POLYAMIDY .....	20
3.4.11 POLYURETÁNY .....	20
<b>3.5 TRANSPORT NÍZKOMOLEKULÁRNYCH LÁTKOK POLYMÉRNOU MEMBRÁNOU .....</b>	<b>20</b>
3.5.1 ABSORPCIA LÁTKY NA POLYMÉR.....	22
3.5.2 SPRACOVANIE ADSORPČNÝCH DÁT.....	23
3.5.3 DIFÚZIA NÍZKOMOLEKULÁRNYCH LÁTKOK POLYMÉROM.....	30
3.5.4 PARAMETRE OVPLYVŇUJÚCE TRANSPORT POLYMÉRNOU MEMBRÁNOU.....	35
3.5.5 DESORPCIA .....	37
<b>3.6 METÓDY MERANIA PERMEÁCIE ŠKODLIVÍN BARIÉROVÝMI MATERIÁLMI.....</b>	<b>38</b>
3.6.1 QCM (QUARTZ CRYSTAL MICROBALANCE) DETEKTOR.....	38
<b>3.7 VYBRANÉ CHEMICKÉ ROZPÚŠŤADLÁ.....</b>	<b>40</b>
3.7.1 BENZÉN .....	41
3.7.2 BENZOYLCHLORID .....	42
3.7.3 BUTYLAMÍN.....	43
3.7.4 CYKLOHEXÁN .....	44
3.7.5 CYKLOHEXYLAMÍN .....	45



3.7.6 DICHLÓRMETÁN.....	46
3.7.7 HEXÁN.....	47
3.7.8 METYLSALICYLÁT .....	48
3.7.9 PYRIDÍN .....	48
3.7.10 TETRAHYDROFURAN .....	49
3.7.11 TETRACHLÓRCARBÓN .....	50
3.7.12 TOLUÉN .....	51
<b>3.8 TESTOVANÉ POLYMÉRNE MATERIÁLY .....</b>	<b>52</b>
3.8.1 AT- ADSORPČNÁ TEXTÍLIA.....	52
3.8.2 ADSORPČNÁ TEXTÍLIA SARATOGA.....	53
3.8.3 JP 90.....	53
3.8.4 K 0126.....	54
3.8.5 KR 121, KR 128.....	54
3.8.6 L-V-B.....	55
3.8.7 OPCH 05 .....	55
3.8.8 PE.....	56
<b>4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ .....</b>	<b>57</b>
<b>4.1 ZARIADENIE PIEZOTEST. METODIKA PRE STANOVENIE ODOLNOSTI OCHRANNÝCH MATERIÁLOV PROTI PERMEACÍ CHEMICKÝCH LÁTOK. ....</b>	<b>57</b>
<b>4.2 PODSTATA SKÚŠKY .....</b>	<b>58</b>
<b>4.3 USPORIADANIE SKÚŠKY V STATICKÝCH PODMIENKACH.....</b>	<b>58</b>
<b>4.4 ZARIADENIA A POMÔCKY .....</b>	<b>60</b>
<b>4.5 PRACOVNÝ POSTUP .....</b>	<b>61</b>
<b>4.6 MERACIE ZARIADENIE GRYF XBC-8 MAGIC.....</b>	<b>62</b>
4.6.1 NASTAVENIE PRÍSTROJA GRYF XBC-8 MAGIC .....	63
<b>4.7 KALIBRÁCIA.....</b>	<b>65</b>
<b>5 SPÔSOB SPRACOVANIA VÝSLEDKOV SKÚŠKY .....</b>	<b>67</b>
<b>5.1 GRAFICKÉ SPRACOVANIE .....</b>	<b>67</b>
<b>5.2 SPRACOVANIE POMOCOU PERMEAČNÉHO KALKULÁTORU NIOSH V. 2.4.1.....</b>	<b>68</b>
<b>6 VÝSLEDKY.....</b>	<b>71</b>
<b>7 DISKUSIA.....</b>	<b>77</b>
<b>8 ZÁVER.....</b>	<b>79</b>
<b>9 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV .....</b>	<b>80</b>
<b>10 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV.....</b>	<b>87</b>
<b>11 ZOZNAM TABULIEK.....</b>	<b>92</b>
<b>12 ZOZNAM OBRÁZKOV.....</b>	<b>94</b>
<b>13 ZOZNAM PRÍLOH.....</b>	<b>96</b>

# 1 ÚVOD

V dôsledku potrieb spoločnosti a zvyšovania požiadaviek na kvalitu života dochádza k neustálemu rozvoju všetkých oblastí priemyslu. Tento rozvoj má za následok vývoj nových technológií a materiálov. V súčasnosti kladie spoločnosť zvýšené požiadavky na kvalitu všetkých produktov, napr. potravín, kozmetických prípravkov, drobnej úžitkovej elektroniky a pod. Na druhej strane však vznikajú aj situácie a deje, ktoré majú nepriaznivý vplyv na človeka. V dôsledku čoho vzrastá potreba ochrany osôb aj materiálov.

Polymérne materiály sa vyznačujú veľmi dobrými bariérovými vlastnosťami, preto sú často používané v mnohých aplikáciách, medzi ktoré patria predovšetkým obalové materiály, ochranné prostriedky, izolačné látky, rôzne iné. Pri výbere vhodného polymérneho materiálu pre ochranné prostriedky je nevyhnutné poznať okrem jeho fyzikálne-chemických vlastností aj jeho odolnosť voči permeácii pri dlhodobej aj krátkodobej kontaminácii. Zlepšovanie ich bariérových vlastností vyžaduje hlbšie štúdium ich odolnosti proti prieniku bežných priemyselných škodlivín. Súčasťou práce je literárny prierez základnými vlastnosťami komerčne dostupných bariérových materiálov.

Hlavným cieľom diplomovej práce je štúdium bariérových vlastností vybraných polymérnych materiálov pomocou zariadenia BARIERTEST. Toto zariadenie aj technické zázemie experimentálnej časti poskytlo VTÚO Brno, kde bola experimentálna časť realizovaná.

## 2 CIEĽ PRÁCE

Cieľom diplomovej práce je:

- vypracovať literárny prehľad zameraný na ochranné vlastnosti bariérových materiálov používaných na ochranu povrchu tela a materiálov
- študovať permeáciu vybraných testovacích látok na vytypovaných polymérnych materiáloch
- vyhodnotiť získané výsledky a vypočítať rezistenčné doby jednotlivých polymérnych materiálov
- posúdiť vhodnosť použitia vytypovaných materiálov ako konštrukčného materiálu improvizovaných ochranných prostriedkov.

### 3 TEORETICKÁ ČASŤ

#### 3.1 Z histórie polymérov a makromolekulárnej chémie

Slovo polymér bolo odvodené z gréckeho slova πολυ (poly), čo znamená veľa a slova μέρος (meros) čo znamená časť. Po prvýkrát ich použil roku 1833 Jöns Jakob Berzelius, aj keď jeho definícia bola odlišná oproti dnešnej definícii slova polymér.

Za predchodcu makromolekulárnej chémie môžeme pokladať Hancocka. Bol to on, ktorý začiatkom 19. storočia (1820) pracoval na zlepšení mechanických vlastností prírodného kaučuku zosieťovaním sírou. Počas 19. storočia nasledovalo množstvo objavov v oblasti polymérov (tabuľka 1). [1, 2]

**Tabuľka 1** Najdôležitejšie objavy v histórii chémie polymérov [1]

Najdôležitejšie objavy v histórii chémie polymérov	
Rok objavu	Syntetizovaný polymér
1839	Polystyrén
1863	Polyethylénsukcinát
1870	Celuloid
1872	Polyvinylchlorid
1879	Polyisopren
1900	Polymethylén z diazomethánu
1901	Polyméry akrylátov
1907	Fenol-formaldehydové živice
1914	Polyvinylacetát
1933	Styren-butadienový kaučuk (vysokotlaký polyethylén)
1941	Polytetrafluorethylén
1953	Nízkotlaký polyethylén
1954	Izotaktický polypropylén

Tieto objavy však nevyvolali veľký ohlas u odbornej verejnosti. Dôvodom tejto skutočnosti bol najmä fakt, že väčšina objavov boli skôr vedľajšie produkty rôznych reakcií a nemali vtedy praktické využitie. Za prelomový moment v oblasti makromolekulárnej chémie a technológie polymérov sa pokladá začiatok výroby celuloidu roku 1870. Nasledovala výroba ďalších látok ako acetátu celulózy alebo fenol-formaldehydových živíc. Pri expanzii výroby nastal aj vývoj v oblasti názorov na štruktúru polymérov. Roku 1922

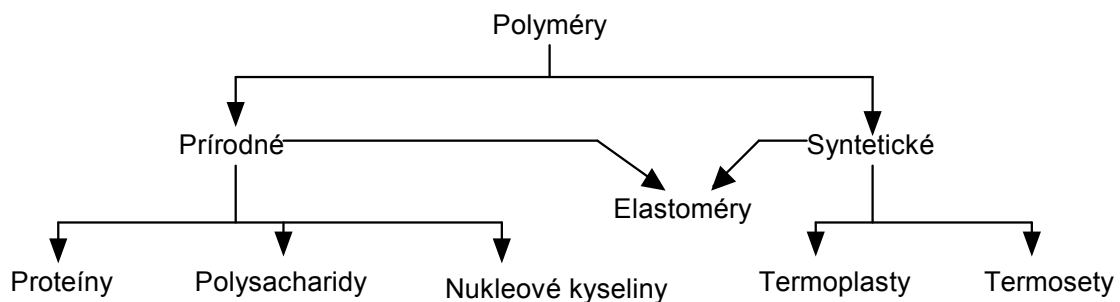
vyslovil Hermann Staudinger predpoklad, že polyméry sa skladajú z dlhých reťazcov atómov viazaných kovalentnými väzbami. Chemický dôkaz reťazovitej štruktúry polymérov poskytol W. M. Carothers roku 1830. Na položené základy v oblasti makromolekulárnej chémie nadväzuje množstvo teórií a objavov. Medzi známe mená z histórie makromolekulárnej chémie patria W. Kuhn, H. F. Mark alebo J.P Flory. Vďaka nim a mnohým ďalším sa makromolekulárna chémia stala interdisciplinárnou a zasahuje do mnohých odborov prírodných vied, s jej produktmi sa každodenne stretávame. [1, 2]

### 3.2 Základné pojmy a definície

Makromolekulárna chémia je veda, ktorá sa zaoberá zlúčeninami z reťazovými molekulami. Dĺžka týchto reťazcov leží medzi hodnotami molekulových hodnôt v intervale  $10^3 - 10^4$  a viac. Polymér je teda všeobecný názov pre veľké množstvo materiálov s vysokou molekulovou hmotnosťou. Tieto materiály existujú v nespočetných formách a počtoch, pretože obsahujú veľký počet a rôzne druhy atómov v ich molekulách. Základnou štruktúrnou jednotku polymérneho reťazca je pravidelne sa opakujúca štruktúrna jednotka – *monomér*. Ak sa vrámci reťazca opakuje jeden druh monoméru hovoríme o *homopolyméroch*, v prípade viacerých druhov sa jedná o *heteropolyméry*.

Polyméry môžu mať rôzne chemické štruktúry, fyzikálne vlastnosti, mechanické chovanie, tepelné vlastnosti a pod. Môžu byť rozdeľované na základe rôznych kritérií. [1, 2, 3, 4]

Základné delenie polymérov je uvedené na obrázku 1.



**Obrázok 1** Delenie polymérov [1]

Polyméry môžeme rozdeliť podľa podmienok a spôsobu akým vznikli na:

- **Prírodné**, ktoré vznikajú v živých rastlinných alebo živočíšnych organizmoch. Patria sem bielkoviny, škrob, celulóza a ďalšie. Do tejto skupiny zaradíme aj materiály získané reakciou prírodných polymérov s jednoduchými organickými a anorganickými látkami.
- **Syntetické**, ktoré sa získavajú z ropy, uhlia, dusíku a iných jednoduchých surovín. [3, 5]

Ďalším spôsobom delenia polymérov je podľa odozvy na mechanické namáhanie:

- **Elastoméry:** tieto polyméry vykazujú teplotu sklovitého prechodu pod bežnou (prevádzkovou) teplotou. Ľahko podliehajú vratnej deformácii.
- **Plasty:** sú látky, ktoré v dôsledku pôsobenia sily dokážu meniť svoj tvar a po odstránení pôsobiacej sily sú schopné si tvar uchovať.
- **Termoplasty:** v prípade zaťaženia termoplastov vysokým konštantným napätím dochádza k ich nevratnej deformácii. V prípade, že sú vystavené zahrievaniu pri určitej teplote mäknú a sú tvarovateľné.
- **Termosety:** pôsobením konštantného napätia vykazujú len malú vratnú deformáciu. Pri zahriatí nad určitú teplotu sa stávajú permanentne tvrdými. [1, 3]

### 3.3 Ochrana povrchu tela a materiálu

Ochranu povrchu tela alebo materiálu docielime v prípade ich izolácie od kontaminovaného okolia. V prípade ochrany materiálu sa využíva jeho samostatná izolácia. Najčastejšie je nutné týmto spôsobom chrániť pred kontamináciou z prostredia potraviny, lieky a lekárske pomôcky, chemikálie a mnoho ďalších materiálov. V prípade ochrany osôb môžeme k izolácii pristupovať buď individuálne, alebo kolektívne. Účelom v oboch prípadoch je chrániť povrch tela pred chemickými látkami. [3]

Zo špecifického hľadiska môžeme protichemickú ochranu tela rozdeliť na:

- Respiračnú – ochrana dýchacieho ústrojenstva
- Povrchovú – ochrana povrchu tela
- Úplnú – kompletná ochrana človeka

#### 3.3.1 Ochranné odevy

Výber vhodného ochranného odevu závisí od rôznych faktorov, napríklad chemické nebezpečenstvo, fyzikálne vlastnosti prostredia, čas expozície a ochranné oblečenie aj vybavenie. Najčastejšie zohľadňované kritérium je špecifický účel, pre ktorý bude ochranný odev použitý. Voľba konštrukčného materiálu odevu je odlišná pri vojenskom, civilnom alebo inom účele. Pre konkrétne situácie sú vhodné konkrétne materiály.

Delenie a následný výber ochranného odevu je možné z viacerých hľadísk. V tabuľke 2 je uvedený popis pre rôzne typy ochranných odevov podľa konštrukcie, výkonu a životnosti. [3, 6]

**Tabuľka 2** Klasifikácia ochranných odevov [6]

<b>Delenie ochranných odevov podľa:</b>		
Konštrukcie	Výkonu	Životnosti
Rukavice, obuv, zástery, vesty, kombinézy, celotelové obleky	Ochrana proti časticiam Ochrana proti kvapalinám Ochrana proti plynom, parám	Jednorazové S obmedzenou dobou použitia Pre opakované použitie

Ochranné odevy môžeme ďalej zaradiť do dvoch skupín. Na izolačné, ktoré sú vyhotovené z nepriedušného materiálu, a filtračné, tie sú z priedušného materiálu. [6]

### **3.3.1.1 Filtračné ochranné odevy**

V Českej republike sa začali vyrábať pred rokom 1960. Sú zhotovované na princípe adsorpčnej textílie. Ich základom je aktívne uhlie z polyakrylátovým spojivom na netkanej textílii. Tento materiál je kombinovaný s krycou textíliou, ktorá umožňuje aby z takéhoto materiálu bol následne ušitý odev. Krycia textília udáva výsledné vlastnosti materiálu, na ktoré sú kladené rôzne požiadavky, napríklad pevnosť, nepremokavosť, vode odolnosť a pod. Strihovo sa ustálili na dvojdielnom komplete pozostávajúcom z blúzy s kapucňou a nohavíc so zvýšeným pásom. Môžu byť dopĺňované ochrannou maskou, rukavicami a galošami. [3]

### **3.3.1.2 Izolačné ochranné odevy**

Táto kategória má tiež svoje členenie. Jednou skupinou sú odevy pre špecialistov, predovšetkým pre armádu a požiarnu ochranu. Ďalšou sú jednoduché ochranné prostriedky, kde patria jednorazové pláštinky a ochranné súpravy, pozostávajúce z plášt'a s kapucňou, rukavic a obuvi. [3]

## **3.4 Bariérové materiály používané na ochranu tela a materiálu**

Polymérne materiály vďaka dobrým bariérovým vlastnostiam, ako sú schopnosť obmedzovať priepustnosť plynov, pár a organických látok, sú často využívané v mnohých oblastiach praktického použitia. Ich využiteľnosť je mnohostranná či už vo forme fólií, náterov (antikorozívne nátery, dekoratívne úpravy povrchu), tkanín, obalových materiálov a mnohých ďalších. Svoje jednoznačné miesto majú v potravinárskom aj chemickom priemysle a mnohých ďalších odvetviach. Vďaka dobrým bariérovým vlastnostiam našli svoje uplatnenie ako materiály pre výrobu ochranných prostriedkov osôb pre vojenské aj civilné potreby. Medzi hlavné výhody polymérnych materiálov patrí ich dostupnosť, nízka hmotnosť,

možnosť veľkoobjemovej výroby a nepochybne ich relatívne nízke náklady na výrobu. Ich najväčšou prednosťou je však možnosť voľby z ich širokej škály mechanických vlastností. Chemická odolnosť polymérnych materiálov je v svojej podstate dobrá, no napriek tomu dochádza vo voľnom polymérnom reťazci k prieniku chemických látok skrz polymér. Tento prienik môže mať za následok porušenie vlastností polyméru a jeho degradáciu. Plasty sú často zhotovované ako multivrstva filmov z rôznych materiálov. Pri zhotovovaní takejto multivrstvy sa hľadá najmä na výslednú zmes a jej požadované vlastnosti. Vo všeobecnosti sú všetky polymérne materiály do istej miery porézne. Obsahujú veľmi malé póry, v ktorých môže dochádzať k absorpcii molekúl inej látky. Pripustnosť materiálu je kritická v mnohých oblastiach použitia, hlavne v priemysle, stavebníctve a lekárstve. Z finančných dôvodov môže mať toto za následok:

- Zníženie trvanlivosti potravín, nápojov alebo liečiv
- Zníženie spoľahlivosti elektronických systémov
- Zvýšenie korózie „zle“ chránených systémov, čo môže viesť k zvýšeniu nákladov na životnosť

Toto je len pár príkladov, ako môže pripustnosť materiálu ovplyvniť jeho vlastnosti prípadne trvácnosť. Porovnanie chemickej odolnosti niektorých polymérnych materiálov je uvedené v tabuľke 3. [7, 8]

### 3.4.1 Polyetylén

Polyetylén patrí do skupiny polyolefínov a po prvýkrát bol vyrobený roku 1933 v Anglicku. Štruktúra polyetylénu je znázornená na obrázku 2.



Obrázok 2 Polyetylén [11]

Sú dva základné typy polyetylénu:

- s nízkou hustotou ktorá sa pohybuje v rozmedzí 0,91 až 0,925 g/cm<sup>3</sup> (LDPE)
- s vysokou hustotou o rozmedzí hodnôt 0,935 až 0,96 g/cm<sup>3</sup> (HDPE).

Polyetylén má veľmi dobrú chemickú odolnosť. Dobre odoláva vode, roztokom solí, zásad a kyselín. Do 60 °C je nerozpustný v organických rozpúšťadlách. Pri kontakte s aromatickými a alifatickými uhlíkovodíkmi a ich chlórovanými derivátmi nabobtná. Polyetylén dobre odoláva ionizujúcemu žiareniu. Má nízku pripustnosť pre vodnú paru, horšiu pripustnosť pre kyslík a oxid uhličitý. V prípade mechanického zaťažovania polyetylénu, hlavne v prostredí povrchovo aktívnych látok, vzniká korózia. Najčastejšie sa z neho vyrábajú fólie, hračky, elektrotechnické izolácie, vrecúška a rôzne úžitkové materiály. [4, 9, 10]



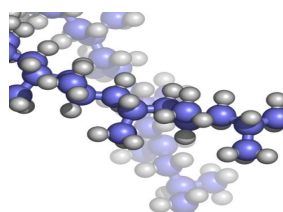
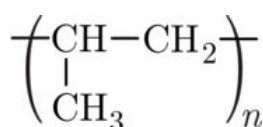
**Tabuľka 3** Chemická odolnosť polymérnych materiálov

Polymér	Odolnosť proti					
	voda	roztoky solí	kyseliny	zásady	oxidačné činidlá	rozpúšťadlá
Polyolefíny	1	1	1	1	2/3	1/2
Fluoroplasty	1	1	1	1	1	1
Polyvinylchlorid	1	1	1/2	1/2	2/3	1/3
Polystyrén	1	1	1/2	1	2/3	3 KN
Polymethylmetakrylát	2	1	2	2	2/3	3 KN
Polyakrylonitril	1	2/3	2/3	2/3	2/3	1/2
Polyetyléntereftalát	1	1	2	3	3	1/2
Polykarbonáty	1	1	2/3	3	3	2/3 KN
Polyoxymetylén	1	1	2	2	3	1/3
Polyamidy	2	2	3 KN	2	3	1/3 KN
Polyuretány	2	2	3	2	3	1/3
Epoxidové živice	2	2	2	2	3	1/3
Polyesterové živice	1-2	1	1/2	3	3	1/2

1-veľká, 2-stredná, 3-malá, KN - sklon ku korózií pri napätí

### 3.4.2 Polypropylén

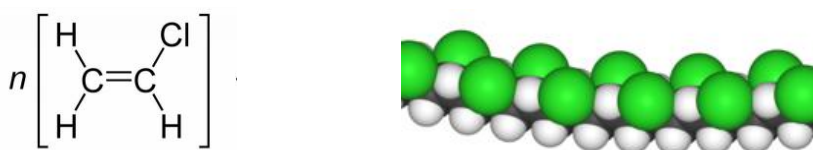
Vďaka nenasýtenému uhlíkovému reťazcu, z ktorého je polypropylén tvorený, má dobrú odolnosť proti vode, anorganickým kyselinám, zásadám a soliam pokiaľ nemajú oxidačné vlastnosti. Štruktúra polypropylénu je znázornená na obrázku 3. Patrí medzi najľahšie plasty s hustotou 0,905 g/cm<sup>3</sup>. Je menej odolný proti pôsobeniu oxidačných činidiel ako polypropylén no lepšie odoláva korózií pri napätí. Za normálnej teploty sa nerozpúšťa v organických rozpúšťadlách je použiteľný aj pri zvýšených teplotách. Polypropylén nereaguje s alkoholmi, môžu ním prechádzať prípadne ho nabobtnávať. Najčastejšie sa používa ako akustická bariéra v automobilových častiach interiéru aj exteriéru, vyrábajú sa z neho kúpeľňové doplnky a podobne. [4, 12, 13]



**Obrázok 3** Polypropylén [12, 14]

### 3.4.3 Polyvinylchlorid

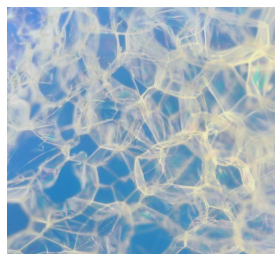
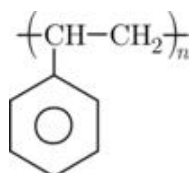
Má dobrú chemickú odolnosť proti hydroxidom a kyselinám, v prípade že nemajú oxidačný charakter. Štruktúra polyvinylchloridu je znázornená na obrázku 4. Je dobre odolný voči vode v prípade jej absorpcie sa výrobky z polyvinylchloridu sfarbia mliečnym zákalom. Z organických rozpúšťadiel dobre odoláva alkoholom, alkánom. Pri kontakte s toluénom, styrénom, benzénom bobtná. Dobrými rozpúšťadlami polyvinylchloridu sú tetrahydrofuran, nitrobenzén, etyléndichlorid a podobne. Prídavkom zmäkčovadiel zhoršujú jeho odolnosť voči agresívnym činidlám. Zmäkčený polyvinylchlorid mení svoje fyzikálne vlastnosti, hlavne krehne. Tepelne nie je príliš stabilný. Najšastejšie sa používa v stavebníctve ako náhradný stavebný materiál, na výrobu infúzyňných setov, káblov a obalov. [4, 15, 16]



Obrázok 4 Polyvinylchlorid [15]

### 3.4.4 Polystyrén

Polystyrén je v porovnaní s polyolefínmy oveľa menej odolný voči chemickým rozpúšťadlám. Štruktúra polystyrénu je znázornená na obrázku 5. Príčinou je amorfný stav polyméru. Je dobre odolný voči vode, roztokom neoxidačných solí a minerálnym olejom. Za nízkych teplôt odoláva koncentrovaným zásadám a neoxidačným činidlám. Má sklony ku korózií za napätia. Používa sa ako modelová predloha pre autá alebo lietadlá. Má svoje uplatnenie v stavebníctve, na výrobu skúmaviek pre zdravotníctvo a lekárstvo, kvety pre spektrofotometriu. [4, 17, 18]



Obrázok 5 Polystyrén [4, 18]

### 3.4.5 Polytetrafluóretylén

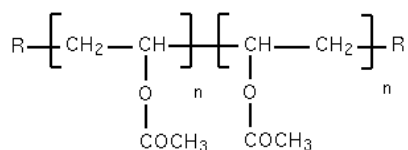
Chemická odolnosť polytetrafluóretylénu je v mnohom lepšia ako majú vzácne kovy, sklo, smalty alebo nerezové ocele. Štruktúra polytetrafluóretylénu je na obrázku 6. Odoláva skoro všetkým agresívnym činidlám a rozpúšťadlám a to v rozsahu teplôt od  $-250^{\circ}\text{C}$  do  $+250^{\circ}\text{C}$ . Je veľmi dobre tepelne odolný. Medzi jeho nevýhody patrí korózia pri napätí, ktorá stúpa s jeho kryštalinitou. Vzhľadom na jeho dobrú chemickú odolnosť sa používa ako ochranná vrstva, v oblasti tesniacej techniky, v medicíne na výrobu implantátov alebo v optike na výrobu šošoviek. [4, 19]



Obrázok 6 Polytetrafluóretylén [19]

### 3.4.6 Polyvinylacetát

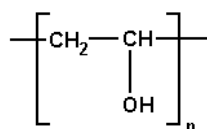
V dôsledku prítomnosti acetátových skupín v polymérnom reťazci je jeho odolnosť voči chemickým činidlám nízka. Štruktúra polyvinylacetátu je na obrázku 7. Polyvinylacetát sa jednoducho hydrolyzuje pomocou alkálií a kyselín za vzniku polyvinylalkoholu. Dobre odoláva olejom, petrolueju a étherom. Nie je odolný voči oxidačným činidlám. Je dobre rozpustný v organických rozpúšťadlách, nerozpúšťa sa vo vode. Často sa používa na výrobu lepidiel. [20]



Obrázok 7 Polyvinylacetát [20]

### 3.4.7 Polyvinylalkohol

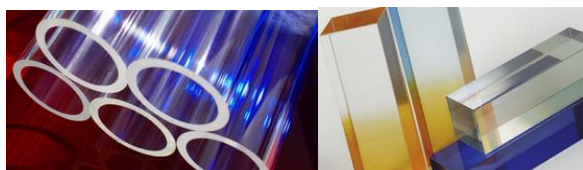
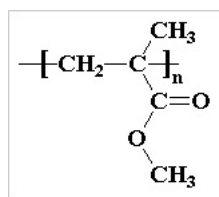
Polyvinylalkohol je biely prášok kryštalického charakteru. Štruktúra polyvinylalkoholu je na obrázku 8. Patrí medzi polyméry dobre rozpustné vo vode. V organických rozpúšťadlách sa nerozpúšťa ani pri vyšších teplotách. Dobre odoláva organickým kyselinám avšak anorganické ho rozrušujú. Je málo termoplastický. Vyrábajú sa z neho obalové fólie, chirurgické nite, hadice a rôzne tesnenia. [4, 21]



**Obrázok 8** Polyvinylalkohol [22, 23]

### 3.4.8 Polymetylmetakrylát

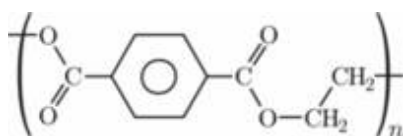
Dobre odoláva roztokom alkálií, zriedeným vodným roztokom silných kyselín a slabým kyselinám pri nižších teplotách. Štruktúra polymetylmetakrylátu je na obrázku 9. Jeho hydrofilný charakter sa prejavuje väčšou nasiakavosťou vo vode a vodných roztokoch solí a kyselín. Má sklony ku korózií pri napätí ale aj účinkom rady kvapalín a ich pár ako sú napríklad nižšie alkoholy, hexán, heptán, zriedené zásady a kyseliny. Medzi najcharakteristickejšie vlastnosti polymetylmetakrylátu patrí jeho čírosť a bezfarebnosť a tvarová pamäť. [4, 21]



**Obrázok 9** Polymetylmetakrylát [24, 25]

### 3.4.9 Polyetylentereftalát

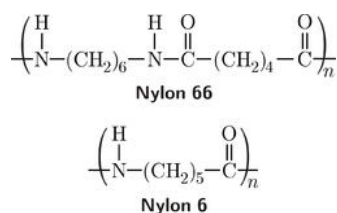
Polyetylentereftalát patrí do skupiny termoplastov, najčastejšie sa používa ako obalový materiál na potraviny, nápoje a podobne. Štruktúra polyetylentereftalátu je na obrázku 10. Vďaka jeho pevnosti našiel uplatnenie aj pri výrobe syntetických materiálov. Najmasovejšie sa používa na výrobu PET fliaš. Polyetylentereftalát sa okrem pevnosti vyznačuje aj dobrými mechanickými vlastnosťami. Je stabilný až do teploty 175 °C. Je ľahko tvarovateľný, odoláva vode a CO<sub>2</sub>. [21, 26]



**Obrázok 10** Polyetylentereftalát [26, 27]

### 3.4.10 Polyamidy

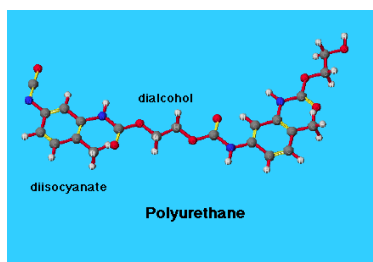
Polyamidy sú lineárne polyméry, ktoré charakterizuje amidová väzba -CO-NH-. Štruktúra polyamidov je na obrázku 11. Polyamidy majú slabú odolnosť voči organickým kyselinám no voči alkáliám sú relatívne odolné. Najvýznamnejší zástupcovia polyamidov sú polykaprolaktam a nylon. Polyamidy sa používajú hlavne pri výrobe odevov, lán, sietí, chirurgických nití. [4, 21, 28]



Obrázok 11 Polyamidy [29, 30]

### 3.4.11 Polyuretány

Na báze polyuretánov existuje široký sortiment polymérov. Štruktúra polyuretánov je na obrázku 12. Patria sem lepidlá, elastoméry, plasty, elastické aj ľahčené hmoty. Reťazec polyuretánov obsahuje skupinu -NH-CO-O-. V prípade kontaktu s kyselinami a zásadami dochádza k hydrolýze. Neodolávajú oxidácií. [21, 31]



Obrázok 12 Polyuretány [32, 33]

## 3.5 Transport nízkomolekulárnych látok polymérou membránou

Bariérové materiály majú vo všeobecnosti úlohu chrániť prípadne oddeľovať požadovaný objekt (osobu, časť tela, veci...) od okolitého prostredia a jeho nežiaduceho pôsobenia.

Transport nízkomolekulárnych látok polymérou membránou je zložitý proces, ktorý závisí a je ovplyvňovaný množstvom vonkajších aj vnútorných faktorov. Na rozdiel od transportu hmoty cez sorpčné materiály, transport hmoty polymérou materiálom je teoreticky popisovaný pomocou zhodných fyzikálno-chemických princípov, ktorých

interpretácia je však v prípade polymérnych materiálov odlišná. Problematike štúdia ochranných vlastností textilných (sorpčných) adsorbentov bola venovaná diplomová práca Ing. Heleny Parmovej. [34]

Priepustnosť či transportná rýchlosť plynov alebo pár, ktoré prenikajú polymérnym materiálom závisí od dvoch parametrov:

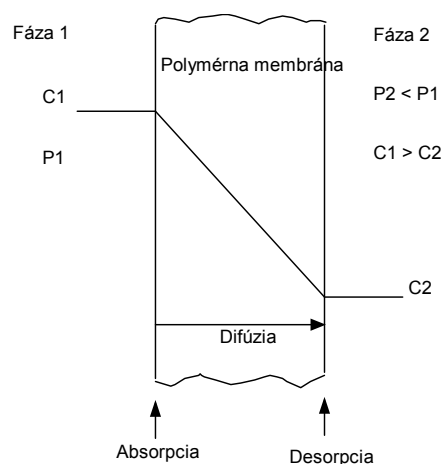
- Rozpustnosť plynov alebo pár – táto vlastnosť závisí od chemickej povahy medzi molekulami škodliviny a kontaminovaným polymérom.
- Rýchlosť difúzie plynov alebo pár cez bariéru – rýchlosť difúzie závisí od veľkosti molekuly, ktorá preniká polymérom, a od štruktúry polyméru. [7]

### Permeačný proces

Difúziou nízko molekulárnych látok (permanentných plynov, pár, rozpúšťadiel) sa zaoberá permeácia. Tento proces pozostáva z troch od seba nezávislých fáz:

- Absorpcia látky na polymér
- Difúzia polymérom
- Desorpcia z výstupnej strany polyméru [8, 35]

Na obrázku 13 je znázornený priebeh permeácie. Základnou podmienkou difúzneho procesu je rozdielna koncentrácia na vstupnej a výstupnej strane polymérnej membrány ( $C_1 \neq C_2$ ). Na vstupnej strane polymérnej membrány dochádza ku kontaktu molekúl nízko molekulárnej látky s povrchom polymérnej membrány. Tam dochádza k ich adsorpcii a následnému rozpúšťaniu v polyméri. V tomto dôsledku dôjde k vytvoreniu vyššej koncentrácie penetrantu, ktorá je podmienkou koncentračného spádu. Za predpokladu priebehu koncentračného spádu dochádza k migrácii molekúl penetrantu polymérnou membránou. Po prechode molekúl penetrantu polymérom dochádza k jeho desorpcii z výstupnej strany polymérnej membrány. [8]



**Obrázok 13** Schéma permeačného a difúzneho procesu polymérnou membránou

Matematicky môžeme tento proces vyjadriť všeobecnou rovnicou

$$\frac{\Delta m_g}{\Delta t} = P \frac{A}{l} \Delta p$$

kde  $\Delta m_g / \Delta t$  je transportná rýchlosť penetrantu,  $P$  je priepustnosť materiálu,  $A$  je plocha materiálu vystavená pôsobeniu penetrantu,  $l$  je hrúbka materiálu a  $\Delta p$  je rozdiel tlakov na vstupnej a výstupnej strane materiálu.

Za ustáleného stavu môžeme tento proces vyjadriť aj vo vzťahu k množstvu prenikajúcej látky  $Q$

$$Q = P \cdot A \frac{\Delta c}{\Delta l} t$$

kde  $Q$  je množstvo prenikajúcej látky (penetrantu),  $\Delta c$  je rozdiel koncentrácií na vstupnej a výstupnej strane materiálu,  $\Delta l$  je hrúbka polymérnej membrány,  $t$  je čas permeácie. [35]

### 3.5.1 Absorpcia látky na polymér

Molekuly látky dôjdu do styku s povrchom polyméru, tam sú na ňom adsorbované. Podľa povahy síl, ktoré viažu adsorbát (adsorbujúca sa látka) a adsorbent (tuhá látka) môžeme rozdeliť adsorpciu na fyzikálnu a chemisorpciu. [36, 37]

#### Fyzikálna adsorpcia

Molekuly adsorbátu sú viazané na povrch pevnej látky van der Walsovými silami. Tieto pôsobia medzi všetkými druhmi častíc. Fyzikálna adsorpcia nie je špecifická a prebieha na celom povrchu pevnej látky. Adsorpcné teplá pri tomto druhu adsorpcie sú relatívne nízke. Na naadsorbovanej vrstve molekúl môže vzniknúť ďalšia vrstva (viacvrstvová adsorpcia). Fyzikálna adsorpcia sa vyznačuje veľkou rýchlosťou. [36, 38]

#### Chemisorpcia

Adsorbát a adsorbent sú viazané chemickou väzbou. Tento druh sorpcie je špecifický z toho dôvodu, že chemická väzba môže vzniknúť len medzi určitými molekulami a k vytvoreniu chemickej väzby je potrebná aktivačná energia. Preto chemisorpcia neprebieha na celom povrchu adsorbentu ale len na miestach, ktoré majú vyššiu energiu (aktívne centrá). V tomto prípade nedochádza k viacvrstvovej adsorpcii. V prípade vzniku ďalšej vrstvy tá už bude viazaná len fyzikálnymi silami. Adsorpcné teplá sa pohybujú na úrovniach reakčných tepiel. Na rozdiel od fyzikálnej adsorpcie je chemisorpcia oveľa pomalšia. [36, 37, 38]

## Kombinácia fyzikálnej adsorpcie a chemisorpcie

Kombinácia oboch variant nastáva u väčšiny praktických adsorpcií. Toto spojenie nastáva buď vtedy, keď na primárnej chemisorbovanej vrstve dôjde v dôsledku prebytku adsorbátu k tvorbe ďalších vrstiev viazaných už fyzikálne, alebo v prípade zmeny vonkajších podmienok. To má za následok zmenu fyzikálnej adsorpcie na chemisorpciu alebo naopak. [38]

### 3.5.1.1 Kinetika adsorpcie

Ako už bolo spomenuté, v prípade fyzikálnej adsorpcie je jej rýchlosť veľmi vysoká, prakticky okamžitá. Pri chemisorpcií dochádza k chemickej reakcii, jej rýchlosť sa vyjadruje kinetickými vzťahmi

$$r_B = k_B \left( a_B \cdot c_n - \frac{c_B}{K_B} \right)_{rovnn}$$

kde  $a_B$  je aktivita adsorbujúcej látky B,  $c_B$  je povrchová koncentrácia už adsorbovanej látky B,  $c_n$  je koncentrácia neobsadených aktívnych centier,  $K_B$  je rovnovážna koncentrácia adsorpcie a  $k_B$  je rýchlostná konštanta adsorpcie, ktorá je funkciou teploty,

$$K_B = \left( \frac{c_B}{a_B \cdot c_n} \right)_{rovnn}$$

$$k_B = A \cdot \exp\left(-\frac{E_B}{RT}\right)$$

kde  $E_B$  je aktivačná energia adsorbovanej látky B a  $A$  je frekvenčný faktor. [37]

### 3.5.2 Spracovanie adsorpčných dát

Adsorpciu charakterizuje vzájomná závislosť adsorbovaného množstva, teploty a rovnovážneho tlaku adsorbátu. [36]

Existujú tri druhy závislostí:

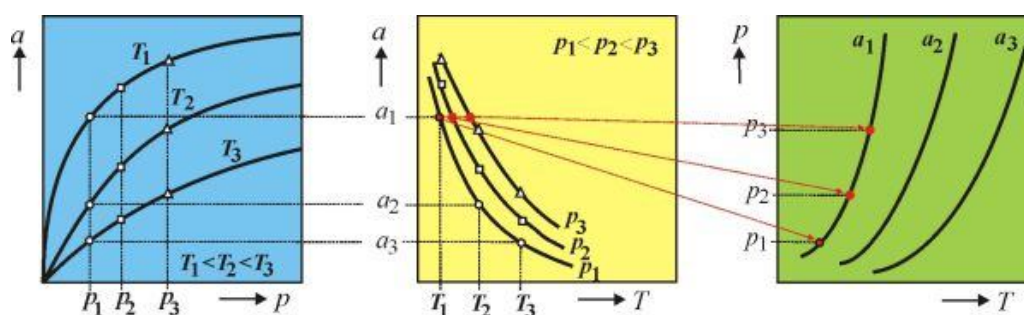
- Adsorpčné izotermy: vyjadrujú závislosť adsorbovaného množstva látky od parciálneho tlaku za konštantnej teploty. Pri náraste tlaku dochádza k monotónnemu zvyšovaniu adsorbovaného množstva.



- Adsorpčné izobary: vyjadrujú závislosť adsorbovaného množstva látky od teploty pri konštantnom rovnovážnom tlaku plynu. S narastajúcou teplotou dochádza k znižovaniu adsorbovaného množstva látky.
- Adsorpčné izostery: vyjadrujú závislosť rovnovážneho tlaku plynu od teploty pri konštantnom adsorbovanom množstve. [37, 38, 39]

Adsorpčné izobary je možné zostrojiť z adsorpčných izoteriem nameraných pri rôznych teplotách. Podobne je možné adsorpčné izostery zostrojiť za pomoci adsorpčných izobár ako je možné vidieť na obrázku 14 kde

$$f(a, T, p) = 0$$



**Obrázok 14** Príklady adsorpčných izoteriem, izobár a izostier [37]

### 3.5.2.1 Freundlichova izoterma

Tento typ izotermy (obrázok 15) patrí medzi najstaršie doposiaľ používané vyjadrenie závislosti adsorbovaného množstva plynu od jeho rovnovážneho tlaku za konštantnej teploty

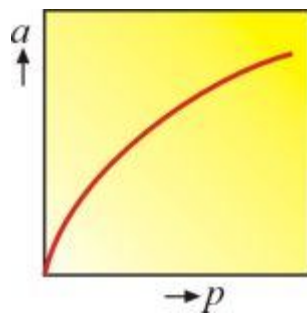
$$a = k \cdot p^{1/n}$$

kde  $a$  je adsorbované množstvo látky,  $p$  je rovnovážny tlak a  $k$ ,  $n$  sú konštanty.

Pri spracovávaní experimentálnych dát sa využíva skôr lineárny tvar Freundlichovej izotermy

$$\ln a = \ln k + \frac{1}{n} \ln p.$$

Hodnota konštanty  $k$  s rastúcou teplotou klesá. Hodnota konštanty  $n$  je vždy väčšia než jedna a pri rastúcej teplote sa jej hodnota blíži k jednej. [36, 37]



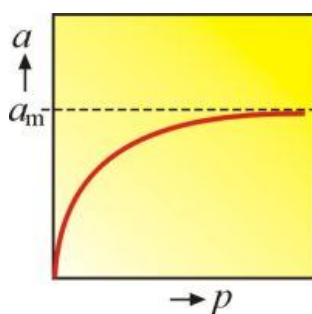
**Obrázok 15** Freundlichova izoterma [37]

### 3.5.2.2 Langmuirova izoterma

Na základe predpokladov, že sa vytvára len jedna vrstva molekúl, pravdepodobnosť adsorpcie je rovnaká na všetkých miestach povrchu. Adsorbované molekuly sa navzájom neovplyvňujú, tak bola formulovaná roku 1916 Langmuirova izoterma (obrázok 16). Najčastejšie používaná formulácie je

$$a = a_m \cdot \frac{b \cdot p}{1 + b \cdot p}$$

kde  $a$  je adsorbované množstvo látky,  $p$  je tlak,  $a_m$  je množstvo plynu a  $b$  je konštanta, ktorá je funkciou teploty. [36, 38]



**Obrázok 16** Langmuirova izoterma [37]

V oblasti veľmi nízkych tlakov  $b \cdot p \ll 1$  je závislosť  $a = a(p)$  lineárna a rovnica prechádza na tvar

$$a = a_m \cdot b \cdot p.$$

V oblasti vysokých tlakov  $b.p \gg 1$  sa adsorbované množstvo blíži k limitnej hodnote a rovnica prechádza na tvar

$$a = a_m.$$

V prípade spracovania experimentálnych dát sa využíva pre Langmuirovu izotermu aj tvar

$$\frac{p}{a} = \frac{1}{b.a_m} + \frac{p}{a_m}.$$

Tento druh izotermy je vhodný najmä pre chemisorpciu, lebo sa vychádza z predpokladu tvorby len jednej vrstvy molekúl. Možné však je túto izotermu použiť aj pri fyzikálnej adsorpcii. [36, 38]

### 3.5.2.3 BET izoterma

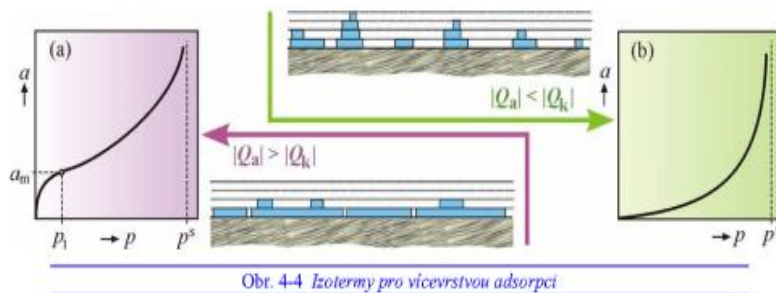
Brunauer, Emmet a Teller (BET) upravili Langmuirovu izotermu pre prípad viacvrstvovej adsorpcie. Na prvú naadsorbovanú vrstvu molekúl sa viažu ďalšie vrstvy vplyvom medzi molekulárných síl. Tieto sily vznikajú medzi už naadsorbovanými molekulami a molekulami z plynnej fázy. Druhá a ďalšie vrstvy sú viazané kondenzačnými silami, tento jav je však možný len pod kritickou teplotou adsorbátu. Na neobmedzený počet adsorpčných vrstiev má BET izoterma tvar

$$a = a_m \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})[1 + (C - 1)(p_{rel})]}$$

$$C = \exp\left(-\frac{q_a - q_k}{RT}\right)$$

kde  $a$  je adsorbované množstvo látky,  $p_{rel}$  je relatívny tlak,  $a_m$  je množstvo plynu,  $C$  je konštanta,  $q_a$  je adsorpčné teplo a  $q_k$  je kondenzačné teplo.

V prípade, že bude hodnota  $C < 1$  nastane najskôr adsorpcia v prvej vrstve a až potom bude prebiehať adsorpcia v nasledujúcich vrstvách. V prípade, že bude hodnota  $C > 1$  nedôjde k vytvoreniu monomolekulárnej vrstvy, ale k vytvoreniu viacvrstvových ostrovčekov (obrázok 17). [36, 37, 38]



**Obrázok 17** Adsorpčné izotermy pre viacvrstvovú adsorpciu

(a) pre  $|q_a| > |q_k|$  ( $C > 1$ ), (b) pre  $|q_a| < |q_k|$  ( $C < 1$ ) [36]

Pri spracovávaní experimentálnych dát môžeme použiť BET izotermu aj v tvare

$$\frac{p_{rel}}{a \cdot (1 - p_{rel})} = \frac{1}{a_m \cdot C} + \frac{C - 1}{a_m \cdot C} \cdot p_{rel}.$$

Rovnica BET izotermu pre obmedzený počet vrstiev má tvar

$$a = a_m \cdot \frac{C \cdot p_{rel}}{(1 - p_{rel})} \cdot \left( \frac{1 - (n + 1) \cdot p_{rel}^n + n \cdot p_{rel}^{n+1}}{1 + (C - 1) \cdot p_{rel} - C \cdot p_{rel}^{n+1}} \right).$$

V prípade, že  $n = 1$  prechádza BET izoterma na Langmuirovu izotermu. Pre prípad, že  $n \rightarrow \infty$  prechádza na BET izotermu pre neobmedzený počet adsorpčných vrstiev. [36, 37, 38]

### 3.5.2.4 Potenciálna teória (Polányiho)

Spôsob popisu viacvrstvovej adsorpcie založený na predpoklade, že povrch adsorbentu vytvára silové pole, ktoré priťahuje molekuly adsorbátu. Dochádza k vytváraniu adsorbovanej vrstvy, ktorá by sa dala prirovnáť k zemskej atmosfére. Mierou príťažlivej sily, ktorá klesá so vzdialenosťou, je adsorpčný potenciál  $\Phi$ . Tento je definovaný ako práca potrebná k prevedeniu jedného mólu adsorbátu z objemovej fázy do daného miesta silového pola. Všetky miesta, ktoré majú rovnaký potenciál tvoria tzv. ekvipotenciálne plochy. V prípade, že bude povrch adsorbentu energeticky homogénny bude predstavovať ekvipotenciálnu plochu o maximálnom  $\Phi$ . [36, 37]

Za predpokladu, že sa para chová ako ideálny plyn a teploty sú dostatočne hlboko pod kritickou hodnotou adsorbátu, môžeme teda predpokladať, že všetok adsorbát je kvapalný, môžu byť adsorpčné potenciály vypočítané ako izotermné kompresné práce pary

$$\Phi = RT \cdot \ln(p^0/p)$$

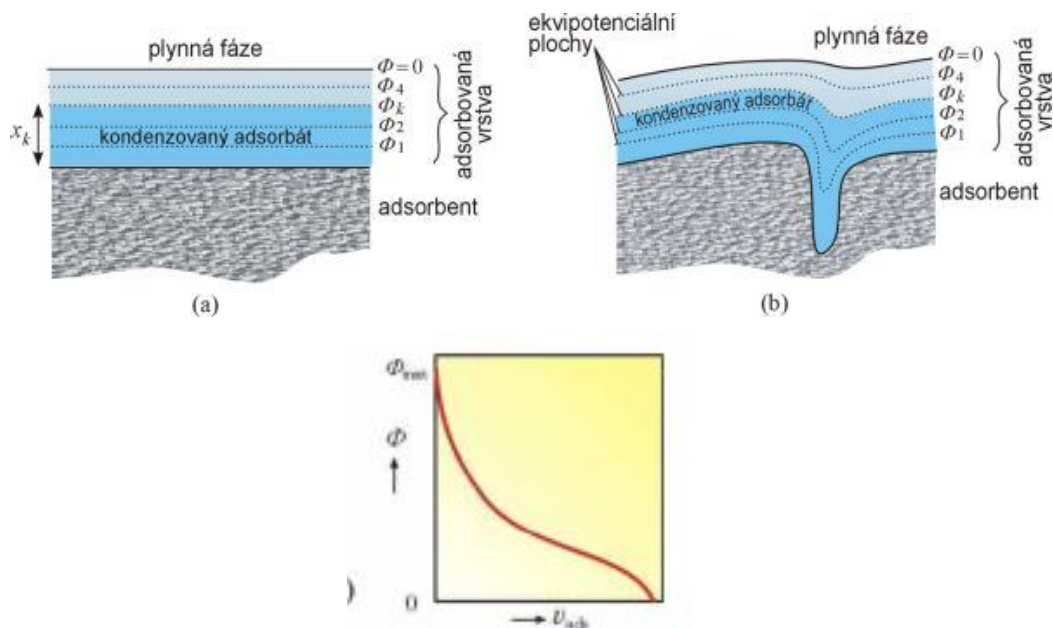
kde  $p$  je rovnovážny tlak v plynnej fáze a  $p^0$  je tlak nasýtenej pary.

Adsorpčný potenciál je funkciou objemu adsorbovanej fáze  $v_{ads}$ .

$$v_{ads} = \frac{m_{ads}}{\rho_l}$$

kde  $m_{ads}$  je množstvo adsorbovaného plynu pri rovnovážnom tlaku a  $\rho_l$  je hustota kondenzovaného plynu.

Priebeh funkcie  $\Phi = \Phi(v_{ads})$  sa nazýva charakteristická krivka, ktorá sa s teplotou mení. Umožňuje pri nameraní jednej adsorpčnej izoterme výpočet ďalších adsorpčných izoteriem pri iných teplotách. Na obrázku 18 sú znázornené ekvipotenciálne plochy a charakteristická krivka. [36, 37]



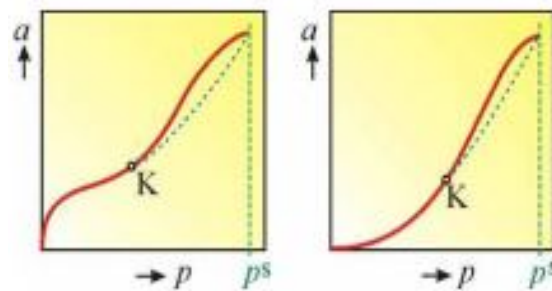
**Obrázok 18** Ekvipotenciálne plochy (a) nad rovinným povrchom, (b) nad povrchom pórovitého materiálu, charakteristická krivka [36, 37]

### 3.5.2.5 Kapilárna kondenzácia

Kapilárna kondenzácia (obrázok 19) je proces, ktorý sa uplatňuje popri fyzikálnej adsorpcii najmä u pórovitých adsorbentov. Pri zvyšovaní relatívneho tlaku dochádza k vytváraniu viacvrstvovej adsorpcie. Keď hrúbka adsorbovanej vrstvy vzrastie natoľko, že

v najužšom mieste póru dôjde k spojeniu vrstiev rastúcich proti sebe, dôjde k vytvoreniu menisku z kondenzovaného adsorbátu.

Hrúbka kvapalnej vrstvičky pri kondenzácii narastá a polomer póru sa znižuje až dôjde k úplnému zaplneniu. Závislosť adsorbovaného množstva od tlaku je odlišná pri adsorpcii a desorpcii. Tomuto deju sa hovorí adsorpčná hysterezia, nastáva predovšetkým vo valcových a fľaškových póroch. [36, 37, 40]



**Obrázok 19** Izotermy pre adsorpciu s kapilárnou kondenzáciou (čiarkovaná časť ukazuje priebeh bez kondenzácie) [36]

### 3.5.2.6 Adsorpcia zo zmesi plynov

V praxi prebieha častejšie adsorpcia zo zmesi plynov než adsorpcia čistých plynov. K vyjadreniu adsorpcie zo zmesi plynov sa používajú upravené rovnice pre adsorpciu čistých plynov ako je napríklad Langmuirova izoterma. Ich odvodenie je možné rovnakým spôsobom ako boli odvodené rovnice pre čistý plyn a platia za rovnakých zjednodušených predpokladov.

*Príklad* - Langmuirova izoterma pre dvojzložkovú zmes

$$a_1 = a_{m1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2}$$

$$a_2 = a_{m2} \cdot \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_1 \cdot p_1 + b_2 \cdot p_2}$$

kde  $a_{m1}, b_1, a_{m2}, b_2$  sú konštanty Langmuirovej rovnice a  $p_1, p_2$  sú parciálne tlaky oboch zložiek zmesi.

Adsorpcia jedného plynu je ovplyvnená adsorpciou druhého tým viac, čím adsorbovateľnejšia je tá druhá zložka – čím je väčšia konštanta  $b_2$ . V prípade, že je  $b_2 \gg b_1$  môžeme súčin  $b_1 \cdot p_1$  v menovateli zanedbať a výťahy prejdú na zjednodušenú verziu

$$a_1 = a_{m1} \cdot \frac{b_1 \cdot p_1}{1 + b_2 \cdot p_2}$$

$$a_2 = a_{m2} \cdot \frac{b_2 \cdot p_2}{1 + b_2 \cdot p_2}$$

Na základe uvedeného zjednodušenia je možné vidieť, že adsorpcia zložky 2 nie je prakticky ovplyvnená prítomnosťou zložky 1, ale adsorpciu zložky 1 prítomnosť zložky 2 významne znižuje. [36, 37,40, 41]

### 3.5.3 Difúzia nízkomolekulárnych látok polymérom

Po absorpcii dochádza k rozpúšťaniu penetrantu v polyméry. Na povrchu polyméru dôjde k vytvoreniu vyššej koncentrácie penetrantu, čo má za následok migráciu jeho molekúl polymérom v smere koncentračného spádu. Pri tejto migrácii v smere koncentračného spádu dochádza k molekulárnym preskokom, tento dej sa nazýva pravou difúziou. Difúzia je najpomalší a teda rozhodujúci krok pre stanovenie rýchlosti permeácie polymérnou membránou. Zložitost' celého procesu je spôsobená predovšetkým faktom, že na rýchlosť difúzie vplýva mnoho faktorov, napríklad teplota, veľkosť difundujúcich molekúl, stupeň zosieťovania polyméru a podobne. [35, 42]

Ako už bolo uvedené proces permeácie môžeme za ustáleného procesu popísať rovnicou

$$Q = P \cdot A \frac{\Delta c}{\Delta l} t.$$

Pre popis difúzie látok sa medzi najčastejšie používané spôsoby volí jej popis pomocou koeficientu rozpustnosti  $S$  a koeficientu permeability  $D$ . V predchádzajúcej rovnici môžeme koeficient permeability  $P$  vyjadriť ako súčin dvoch koeficientov

$$P = D \cdot S.$$

Koeficient permeability  $P$  udáva akou rýchlosťou prejde penetrujúca látka membránou. [5]

Difúzia látok je v zjednodušenej forme v izotropnom prostredí založená na predpoklade, že rýchlosť prechodu difundujúcich látok jednotkovou plochou je úmerná koncentračnému gradientu kolmému k ploche. Túto teóriu popisuje I. Fickov zákon [8, 35, 43]

$$F = -D \frac{\partial C}{\partial x}$$

kde  $F$  je rýchlosť toku penetrantu,  $D$  je difúzny koeficient,  $C$  je koncentrácia penetrantu,  $x$  je priestorová súradnica kolmá k ploche.

### 3.5.3.1 Difúzny koeficient $D$

Je kinetický faktor, pomocou ktorého sme schopný indikovať, ako rýchlo je penetrovaná látka transportovaná cez polymérnu membránu. Je teda mierou pohybu permeujúcej molekuly v polymérnej fáze. Vyjadruje sa  $\text{cm}^2/\text{s}$ . Je ovplyvňovaný veľkosťou a tvarom molekuly, ktorá penetruje, voľným objemom polyméru, pohybom sedimentov a pevnosťou polymérneho reťazca. [39, 44]

Množstvo difundujúcej látky  $Q$  plochou  $A$  za dobu  $t$  je potom možné popísať ako

$$Q = D.A \int_0^t \frac{dC}{dx} dt.$$

Stanovením závislosti koncentrácie difundujúcich molekúl od času sa zaoberá II. Fickov zákon [8, 43]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}.$$

V uvedených prípadoch vystupuje difúzny koeficient  $D$  ako konštanta a charakterizuje celú sústavu. Jeho úlohou je určenie pravdepodobnosti výskytu molekuly penetrantu v danom mieste. [35, 42]

### 3.5.3.2 Koeficient rozpustnosti penetrantu $S$

Tento koeficient je jedným z parametrov, ktoré popisujú rozpustnosť polyméru. V ideálnom prípade sa ustálenie koncentrácie na povrchu polyméru riadi Henryho zákonom

$$C = S.p$$

kde  $C$  je koncentrácia plynu v roztoku pri tlaku  $p$ ,  $S$  je koeficient rozpustnosti, ktorý je závislý od teploty,  $p$  je tlak plynu nad roztokom.



Henryho zákon však v prípade polymérov platí len u permanentných plynov alebo v eventualite veľmi nízkej rozpustnosti. V prípade, že sa jedná o bobtnadlá alebo rozpúšťadlá polymérov je tento dej zložitejší [35]

$$C = S(p) \cdot p$$

kde  $S(p)$  vyjadruje závislosť koeficientu rozpustnosti od tlaku.

Koeficient rozpustnosti  $S$ , ktorý závisí od teploty, môžeme vyjadriť vzťahom

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right)$$

kde  $-\Delta H_s$  je zmena entalpie,  $R$  je plynová konštanta,  $T$  je teplota.

Na rozdiel od prípadov ideálnej sorpcie môže dochádzať aj k eventualite, kde celková sorbovaná koncentrácia pozostáva z dvoch častí. Jedna časť je z molekúl, ktoré sa rozpúšťajú v polymérnej matici, a druhá z molekúl, ktoré sú adsorbované do mikropórov. [8] Túto možnosť vyjadruje

$$C = S_p + C_H.$$

Adsorpcia do mikropórov prebieha podľa Langmuirovho modelu. Je závislá od úrovne nasýtenia  $C'_H$ , tlaku  $p$  a konštanty  $b$

$$C_H = \frac{C'_H b p}{1 + b p}.$$

Predošlé dve rovnice je možné skombinovať a pomocou efektívneho parametru rozpustnosti  $S'$  vyjadriť ako

$$S' = \frac{C'_H}{p} + S$$

kde  $S$  je koeficient rozpustnosti. [8, 35]

### 3.5.3.3 Parameter rozpustnosti

Schopnosť s akou bude polymérny materiál sorbovať penetrant je možné určiť pomocou parametru rozpustnosti  $\delta$  a interakčného parametru  $\chi$ , ktorý sa nazýva aj Hugginsova konštanta. Obe veličiny je možné vypočítať alebo spätne zistiť z rovnovážnych podmienok pri rozpúšťaní alebo bobtnaní. Tieto veličiny sú odvodené z rozpúšťacej voľnej entalpie. [35]

$$\Delta G_{ROZP} = R.T \left[ \ln(1 - \varphi_p) + \varphi_p + \chi \cdot \varphi_p^2 \right]$$

kde  $R$  je plynová konštanta,  $T$  je absolútne teplo,  $\varphi_p$  je objemový zlomok polyméru v zmesi s rozpúšťadlom o objeme  $V$  a  $\chi$  je Hugginsova konštanta.

Objem  $V$  je definovaný vzťahom 
$$\varphi_p = \frac{1}{V+1}.$$

Pre theta (dobré) rozpúšťadlá platí  $\chi < 0,5$  a pre zlé rozpúšťadlá  $\chi > 0,5$ .

### 3.5.3.4 Mechanizmus difúzie

Pri aktivovanej difúzii dochádza k preskokom molekúl penetrantu pri prechode medzi reťazcami polyméru z jednej rovnovážnej polohy do inej rovnovážnej polohy o inej energetickej úrovni než bola tá predošlá. Táto teória je založená na predpoklade, že reťazce polyméru sú v neustálom termickom pohybe. Pri tomto pohybe dochádza k vzniku voľných miest medzi jednotlivými segmentmi. Do takto vzniknutého voľného miesta – dutiny sa môže premiestniť molekula penetrantu v prípade, že má odpovedajúcu veľkosť a dostatočnú energiu. Celý proces má statický charakter. Ak označíme vzdialenosť medzi vhodnými dutinami s priemerný počet preskokov molekuly penetrantu za jednotku času vo vzdialenosti s ako  $\Phi$ , potom môžeme koeficient difúzie  $D$  definovať rovnicou

$$D = \frac{1}{6} \Phi s^2.$$

Aktivačná energia difúzie  $E_d$  je daná rovnicou

$$E_d = 6,06 \cdot 10^{23} \cdot \frac{\pi}{4} \cdot s \cdot d^2 \cdot CED$$

kde  $s$  je dĺžka preskoku molekuly z jednej dutiny do druhej,  $d$  je priemer molekuly penetrantu a  $CED$  je hustota kohéznej energie polyméru. [35, 41, 42]

Na základe tejto rovnice je potrebná energia tým vyššia

- čím je väčšia vzdialenosť, ktorú musí molekula penetrantu prekonať
- čím je väčší priemer molekuly a CED polyméru
- čím je nižšia pohyblivosť jednotlivých segmentov v reťazci [35]

Medzi aktivačnou energiou  $E_d$  a koeficientom difúzie  $D$  platí vzťah

$$D = D_o \cdot e^{-E_d/RT}$$

kde  $D_o$  je frekvenčný faktor,  $R$  je plynová konštanta a  $T$  je absolútne teplo. [5, 8]

Difúziu v polymérnych matriciach môžeme rozdeliť do troch kategórií. Tieto kategórie závisia od relatívneho pohybu penetrantu a polyméru.

- *Kategória I (Fickovská difúzia)*  
Rýchlosť tejto difúzie je oveľa menšia než relaxačný proces polyméru, dochádza k rýchlemu dosiahnutiu sorpčnej rovnováhy. [42]
- *Kategória II (ne Fickovská difúzia)*  
Na rozdiel od predošlého typu sa jedná o rýchlu difúziu, ktorá je porovnateľná s rýchlosťou relaxačného procesu polyméru. V tomto prípade je jav vysoko závislý od kinetiky bobtnania. Odlišnosti oproti Fickovskej difúzií sú založené na procese sorpcie organických pár v pevných polyméroch. [42, 43]
- *Kategória III (anomálna difúzia)*  
Difúziu je možné zmerať aj tak, že umiestnime fóliu do priestoru kde je na oboch stranách fólie konštantná tenzia pár skúmaného rozpúšťadla. Tento prípad popisuje stav, keď rýchlosť difúzie a relaxačného procesu sú porovnateľné. Sorpciu a následný transport polymérom ovplyvňuje prítomnosť mikropórov v matrici. [5, 42]

### 3.5.3.5 Vplyv koncentrácie na permeáciu a difúziu

Rozpúšťané množstvo rastie s koncentráciou okolitého média a permeabilita rastie s vonkajšou koncentráciou v prípade, že je koncentrácia na druhej strane konštantná. Pre difúzny koeficient sú určené dva medzné prípady s plynulým prechodom. [5]

- Maximálna koncentrácia vo fólii je pomerne nízka, v takom prípade je koeficient difúzie  $D$  len málo závislý od koncentrácií.
- Uhlíkovodíky, ktoré sú schopné v kvapalnom stave polymér celkom rozpustiť.  
V takom prípade má koeficient vzájomnej difúzie dve hraničné polohy:
  - difúzny koeficient nekonečne zriedenej prenikajúcej látky
  - difúzny koeficient polyméru v prakticky čistom kvapalnom rozpúšťadle

V uvedených príkladoch závisí koeficient rozpustnosti  $D$  najčastejšie od koncentrácií. Tento vzťah môžeme matematicky vyjadriť ako

$$D = D_{c=0} \cdot e^{bc}$$

kde  $D$  je koeficient rozpustnosti,  $b$  je konštanta,  $c$  je koncentrácia. [5]

### 3.5.3.6 Vplyv teploty na permeáciu a difúziu

Závislosť permeability od teploty je daná dvoma navzájom protichodnými faktormi:

- závislosťou rozpustnosti na teplote
- závislosťou vlastného difúzneho procesu na teplote.

Rozpustnosť s teplotou klesá pričom rýchlosť difúzie rastie. V dôsledku tejto skutočnosti môže permeabilita buď rásť, alebo klesať. V prípade vysokých rozpustností bude permeabilita s rastúcou teplotou klesať a pri nízkej rozpustnosti stúpať. Závislosť difúzneho koeficientu  $D$  od teploty je možné matematicky vyjadriť pomocou exponenciálnej závislosti od recipročnej hodnoty teploty

$$D = D_{c=0} \cdot e^{-\frac{\Delta U}{RT}}$$

kde  $D$  je difúzny koeficient,  $c$  je koncentrácia,  $\Delta U$  je aktivačná energia,  $R$  je plynová konštanta a  $T$  je absolútna teplota. [5]

*Všeobecne by sa o mechanizme difúzie dalo uviesť*

- rýchlosť difúzie bude vyššia u polymérnych materiálov, ktoré majú pohyblivejšie segmenty
- v prípade elastických polymérov s veľmi pohyblivými segmentmi molekúl bude mať veľkosť molekuly penetrantu menší vplyv na rýchlosť difúzie
- rýchlosť difúzie bude klesať z narastajúcim stupňom kryštalinity polyméru, sietením a obsahom plnidiel
- rýchlosť difúzie bude narastať so stupňom mäkkčenia polyméru. [35]

### 3.5.4 Parametre ovplyvňujúce transport polymérnou membránou

Rýchlosť transportu nízko molekulárnych látok polymérnou membránou je ovplyvňovaná vonkajšími aj vnútornými faktormi, medzi ktoré patria:

#### **Kryštalinita**

Dôležitým ukazovateľom odolnosti polyméru je kryštalinita. Rôzne štúdie dokázali, že sorpcia aj difúzia prebiehajú len v amorfných oblastiach sorbentu. Kryštalické zóny pôsobia zadržiacim spôsobom pre sorpčné procesy a sú nepriestupné pre difúzny proces. Dispergovaná kryštalická fáza pôsobí rezistentne k priechodu penetrantu. Preto sa zaviedol

faktor krivosti  $\tau$ , ktorý charakterizuje zložitejšiu cestu. Tú musí molekula zdolať v polyméri na prekonanie nepriechodných kryštalických oblastí a faktor fixácie reťazca  $\beta$ . Vysoký stupeň kryštalinity obmedzuje permeáciu a tým zlepšuje bariérové schopnosti polyméru. [7, 45, 46]

### **Efekt orientácie**

Ak sú polymérne látky tvorené lineárnymi molekulami, je možné v oblasti mäknutia poprípade pri nižších teplotách previesť takýto polymér do orientovaného stavu. V tomto stave uprednostňujeme určitý smer os molekuly pričom však uhlíkové atómy netvoria mriežkové roviny. Dochádza tiež k paralelnej orientácii kryštalických oblastí. Jednosmerné zmršťovanie polyméru vedie k zmene reťazca polyméru a jeho priestorového zloženia, k zvýšeniu hustoty a podobne. [5, 8]

### **Efekt zosieťovania**

Z nárastom stupňa zosieťovania klesá hodnota difúzneho koeficientu, dochádza však k zníženiu pohyblivosti polymeračného reťazca. [5, 8]

### **Efekt plastifikácie**

Pre technické používanie polymérov je často nutné pridávanie zmäkčovadiel. Pri dlhodobom kontakte polyméru so vzduchom poprípade s iným polymérom môže dôjsť k strate zmäkčovadla. Pridávanie zmäkčovadiel do polymérov môže mať za následok oddeľovanie makromolekulárnych reťazcov pri mechanickej činnosti. Tento proces vedie k poklesu intramolekulárnych síl. Zvyšuje sa tak mobilita reťazca a uľahčuje sa difúzia molekúl. [5, 8]

### **Ďalšie efekty**

*Povaha penetrantu (plynu, pary, rozpúšťadla)* Povaha alebo vlastnosti adsorbátu ovplyvňujú stanovenie difúzneho koeficientu. Medzi tieto parametre patrí veľkosť a povaha molekúl plynu. Rýchlosť prestupu penetrantu polymérnou membránou je určený rozpustnosťou penetrantu v polyméri a vzťahom penetrujúcich molekúl a veľkosťou vnútorných dutín v polyméri. Typ polyméru je dôležitým faktorom ovplyvňujúcim permeáciu látok. Napríklad pri nízkej permeabilite jedného plynu dochádza k vysokej priepustnosti pre iný plyn alebo pary. [7]

*Povaha adsorbentu (polyméru)* Rýchlosť difúzie sa odvíja od veľkosti a rozmiestnenia mikropórov. Tento fakt ovplyvňuje ďalšie vlastnosti alebo ich kombinácie. Medzi tieto vlastnosti patria: stupeň plnenia reťazca, mobilita segmentov reťazca, polymérna kohézna energia, použitie zmäkčovadiel, využitie plnidiel a pod.

- **Mäkčené polyméry** - vplyvom prídavku zmäkčovadla dochádza k znižovaniu teploty skelného prechodu  $T_g$ , teploty krehnutia  $T_b$ , modulu kaučukovitého stavu a viskozity taveniny polyméru. Tieto zmeny nastávajú v dôsledku nárastu voľného objemu sústavy a vedú k zvyšovaniu pohyblivosti segmentov makromolekúl. Použitie zmäkčovadiel je však nutné zvážiť vzhľadom na charakter polyméru. [1]
- **Zmesi polymérov** - podmienkou miesiteľnosti dvoch zložiek je zmena zmiešavacej Gibbsovej energie  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$ . K vytvoreniu jednofázového systému môže

dôjsť len v prípade, že  $\Delta G_m < 0$ . Obecne by sa dalo povedať, že nemiesiteľnosť polymérov je pravidlom. Ich miesiteľnosť je ojedinelá. Dôvodom záujmu o zmesi polymérov je rozšírenie ich materiálového využitia, ktoré je v súčasnosti veľmi rozšírené. Zmiešavaním polymérov je možné či už zvýšiť sorpciu makromolekulárnych látok, alebo upraviť priepustnosť pre plyny atď. [1]

- **Polymérne kompozity** - vznikajú kombináciu polyméru a vhodného stužujúceho alebo spevňujúceho plniva. Plniva môžu byť organické aj anorganické látky. Prídavkom plnív je možné ovplyvňovať rôzne vlastnosti polyméru ako je teplotná vodivosť, teplotná rozťažnosť, vodivostné vlastnosti a ďalšie mechanické vlastnosti. V prípade polymérov, ktoré sú z dôvodu zlepšenia vlastností plastifikované, dochádza touto zmenou štruktúry k zvyšovaniu priepustnosti. Naopak, fyzikálne interakcie medzi penetrantom a polymérom, ako je napríklad tvorba vodíkových mostíkov, permeáciu spomaľuje. [1,7]
- **Elektrické vlastnosti** - polyméry sa vyznačujú vlastnosťami nevodiča, ich vodivosť je dôsledkom pohyblivosti iontov a je závislá od čistoty látok a obsahu vody. [1]
- **Optické vlastnosti** - klasické polyméry absorbujú elektromagnetické žiarenie v ultrafialovej, infračervenej a dlhovlnnej infračervenej oblasti. Využitie optických vlastností polymérov vo všetkých oblastiach spektier slúži predovšetkým na analýzu ich zloženia a štruktúry. Pomocou optických vlastností sa napríklad dobre rozoznávajú amorfné a kryštalické oblasti. [1]
- **Tepelné vlastnosti** - tepelná vodivosť polymérov by sa dala prirovnať približne 20% tepelnej vodivosti skla alebo porcelánu. Polyméry, najmä polymérne peny, vykazujú dobré tepelno-izolačné vlastnosti, ktoré sa často využívajú najmä v priemysle. [1]
- **Rozpustnosť polymérov** - táto vlastnosť polymérov je dôležitá vzhľadom na ich následné využitie predovšetkým v chemickom priemysle, navyše aj ako baliace materiály, ochranné fólie, rôzne druhy náterov a podobne. Polyméry sa vyznačujú svojou amorfnosťou keďže pri ich rozpúšťaní dochádza k rovnováhe oboch fáz, v ktorých sú obsiahnuté dve zložky. Pri kontakte polyméru s rozpúšťadlom môžu nastať tieto situácie:
  1. Polymér bobtná neobmedzene a prechádza na homogénny roztok. Neobmedzené bobtnanie.
  2. Nastáva obmedzené bobtnanie. Nabobtnaný gel sa dostane do termodynamickej rovnováhy so zriedeným roztokom makromolekulárnej substancie. Obmedzené bobtnanie v dôsledku odmiešania.
  3. Sieťované polyméry bobtnajú len v obmedzenom rozsahu. Nabobtnaný gél sa dostane do obmedzenej rovnováhy s rozpúšťadlom. Obmedzené rozpúšťanie sieťovaných systémov. [5]
- **Bobtnanie polymérov** - sieťové polyméry sú skoro nerozpustné pokiaľ nedôjde k narušeniu ich chemickej väzby. Takéto polyméry môžu len bobtnať. Stupeň bobtnania udáva hustota sýtenia polyméru a jeho reakcia s bobtnadlom. [5]

### 3.5.5 Desorpcia

Desorpcia je opakom absorpcie. V svojej podstate nízko molekulárna látka po adsorbovaní na vstupnú stranu polymérneho materiálu a permeácií cez tento materiál je tlačaná koncentračným gradientom k výstupnej strane materiálu, kde dôjde k jej desorpcii. Všeobecne je možné povedať, že k desorpcii dôjde ak je nedostatočná koncentrácia, ktorá je

potrebná k udržaniu nasýteného stavu v polyméri. Tento dej však nemusí byť rovnako jednoduchý ako absorpcia. Ku komplikáciám môže dôjsť v prípade pevnej väzby medzi molekulami nízko molekulárnej látky a polymérom. V takom prípade môže dôjsť k hysterézií. Tieto komplikácie môžu mať za následok nielen zvyšovanie energie, ale aj času, ktorý je potrebný na návrat materiálu do neexponovaného stavu.

### **3.6 Metódy merania permeácie škodlivín bariérovými materiálmi**

Permeácia škodlivín bariérovými materiálmi vzbudzuje záujem vedeckej obce z dôvodu neustále vzrastajúcich nárokov na odolnosť materiálov. Medzi požiadavky kladené do popredia pri štúdiu permeácie a vývoji metód patria vysoká citlivosť, dostatočná rýchlosť merania, dostatočný rozsah merania, programové zázemie na interpretáciu výsledkov a ďalšie. Medzi metódy merania permeácie môžeme uviesť napríklad plynovú chromatografiu, metóda pohyblivosti iontov, vodivostné meranie, meranie pomocou fotoionizačného detektoru. Vymenované metódy sú len časťou z tých, ktoré sú v súčasnosti používané. Norma ČSN EN ISO 6529 je podkladom pre všetky metódy zaoberajúce sa štúdiom permeácie materiálmi.

Diplomová práca metodicky nadväzuje na predošlé diplomové práce spracovávané v spolupráci s VTÚO Brno. Zariadenie BARIERTEST, ktoré je vyvíjané na VTÚO v Brne ponúka efektívnu kombináciu zariadenia PIEZOTEST a fotoionizačného detektoru. Využitie fotoionizačného detektoru nebolo predmetom diplomovej práce. Prednosti zariadenia PIEZOTEST ako metódy merania permeácie sú predovšetkým v jej kontinuálnosti, univerzálnosti, dostatočnej citlivosti ako aj v dostupnosti programového vybavenia potrebného k vyhodnocovaniu a interpretácií výsledkov.

Srdcom zariadenia PIEZOTEST je QCM (Quartz Crystal Microbalance) reverzibilný detektor.

#### **3.6.1 QCM (Quartz Crystal Microbalance) detektor**

Za prvých, ktorí objavili piezoelektrický jav, sa považujú bratia Pierre a Jacques Curie roku 1880. Pri štúdiu kryštalografie zistili, že v prípade mechanického namáhania piezokryštálu alebo vhodne vyrezanej doštičky sa na stlačených plochách objaví elektrické napätie od nekompensovaného náboja. Jedná sa v podstate o polarizáciu látky tlakom. Piezoelektrický jav sa prejavuje iba v kryštáloch, v ktorých elementárne bunky nemajú elektrický stred symetrie.

Počas objavovania rádia Pierre Curie s manželkou použili prístroj, ktorému hovorili kremenné váhy a uplatnili v nich piezoelektrický jav. Tento prístroj (obrázok 20) sa dá považovať za praotca dnešných kremenných kryštálových mikrováh (QCM - Quartz Crystal Microbalance). [47, 48, 49, 50]

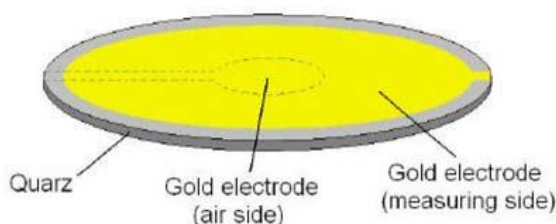


**Obrázok 20** Curieho piezoelektrické chemické mikrováhy [48]

Po objave piezoelektrického dejú nedošlo k jeho prílišnému skúmaniu ani používaniu. Až roku 1917 bol využitý pre snímanie a prímánie ultrazvuku pod vodnou hladinou a roku 1921 bol použitý prvý kremenný oscilátor. Roku 1959 došlo k prelomu keď Saurbray uviedol, že rezonančná energia kremenného rezonátoru sa lineárne mení pri ukladaní hmoty na povrch kryštálu vo vzduchu alebo vo vákuu. V prípade znalosti rezonančných frekvencií je možné detekovať hmotu, ktorá sa ukladá na povrchu kryštálu aj v oblastiach veľmi malých hmotností.

V súčasnosti je toto zariadenie zhotovené z tenkého kremenného disku, vloženého medzi dve naparené kovové elektródy. Kremenný disk je potiahnutý polymérou vrstvou. Voľba vhodnej vrstvy záleží na druhu stanovovaných látok. Toto je obvykle nazývané rezonátorom s hrúbkou strihnutím módom (Thicknis Shear Mode – TMS) tiež sa používa názov objemovo akustický vlnový oscilátor (Bulk Acoustic Wave sensor – BAW). Konštrukcia kremenného kryštálu je na obrázku 21. [51, 52, 53, 54]

### Quartz crystal - The heart of the QCM



**Obrázok 21** Srdce QCM

Saurbray odvodil rovnicu, ktorá udáva vzťah medzi frekvenciou kmitania piezoelektrického kryštálu a hmotnosťou látky, ktorá je na ňom usadená

$$\Delta f = \frac{-2\Delta m f_0^2}{A\sqrt{\rho_q \mu_q}}$$



kde  $\Delta f$  je zmena frekvencie,  $\Delta f_0$  je rezonančná frekvencia,  $\Delta m$  je zmena hmotnosti,  $A$  je plocha piezokryštálu,  $\rho_q$  je hustota kremeňa (2,648 g/cm<sup>3</sup>) a  $\mu_q$  je strižný modul kremeňa. [53]

Táto rovnica však platí len v prípade, že systém spĺňa podmienky:

- Usadená látka musí mať stabilnú hmotnosť
- Látka musí byť usadená rovnomerne po celej ploche kryštálu
- Počet frekvenčných zmien  $\Delta f / f < 0,05$

V prípade, že frekvenčné zmeny presiahnu 5% čiže  $\Delta f / f > 0,05$  rovnica prechádza na tvar

$$\frac{\Delta m}{A} = \frac{N_q \rho_q}{\pi Z f_L} \tan^{-1} \left[ Z \tan \left( \pi \frac{f_U - f_L}{f_U} \right) \right]$$

$$Z = \sqrt{\left( \frac{\rho_q \mu_q}{\rho_f \mu_f} \right)}$$

kde  $f_L$  je frekvencia kryštálu,  $f_U$  je frekvencia vynaložená kryštálom,  $N_q$  je konštanta a  $\mu_f$  je strižný modul filmu.

Tieto rovnice boli odvodené pre tuhé kryštály, je však dokázané, že kremenné mikrováhy môžu byť aj v tekutom prevedení. V takomto prípade bude mať rovnica formu

$$\Delta f = -\Delta m f_0^{3/2} (\eta_L \rho_L / \pi \rho_q \mu_q)$$

kde  $\rho_L$  je hustota kvapaliny a  $\mu_L$  je viskozita kvapaliny.

Kremenné kryštalické mikrováhy sú teda piezoelektrické zariadenie, ktoré je schopné merať hmotnostné zmeny s nano-gramovou presnosťou. Oblasť využitia kremenných mikrováh je široká. Ich využitie je mimoriadne populárne najmä ako biosenzory, no tiež ako detekčné senzory na monitorovanie prítomnosti toxických látok v objektoch či už chemických, alebo v iných odvetviach priemyslu. [53, 55, 56, 57]

### 3.7 Vybrané chemické rozpúšťadlá

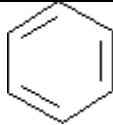


Výber testovacích látok bol zvolený v súlade s normou ČSN EN ISO 6529 a s prebiehajúcim výskumným projektom VTÚO v Brne. Uvedená norma odporúča ako spôsoby merania permeácie tak aj testovacie látky. Medzi testovacie látky patria napríklad: acetón,

acetonitril, amoniak, 1,3-butadien, chlór, dichlórmétan, dietylamin, etylacetát, hexán, chlorovodík, metanol, metylchlorid, nitrobenzén, tetrachlóretylén, tetrahydrofuran, toluén a iné. Spomedzi odporúčaných testovacích látok bolo vybraných dvanásť. Výber bol zvolený s ohľadom na prebiehajúci vývoj metódy na VTÚO Brno. [6]

### 3.7.1 Benzén

Benzén patrí medzi aromatické uhľovodíky, jedná sa o bezfarebnú kvapalinu bez charakteristického zápachu. Je vysoko prchavý a horľavý, dobre rozpustný vo vode. Najčastejšie sa benzén používa ako rozpúšťadlo pri výrobe plastov, živíc, určitých typov gumy, čistiacich prostriedkov, farbív, nezriedkavo aj liekov alebo pesticídov.

**Tabuľka 4** Benzén

<b>Benzén</b>	
$C_6H_6$	
 F – Vysoko horľavý	 T - Toxický
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	78,11 g/mol
Hustota	0,88 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	5,5 °C
Bod varu	80,1 °C
Rozpustnosť vo vode	1,8 g/l
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	930 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	8260 mg/kg (pre králiku)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Karcinogénny, mutagénny, vysoko horľavý, dráždivý, toxický

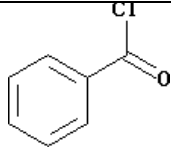

Do životného prostredia sa dostáva z prírodných zdrojov ako je sopečná činnosť, lesné požiare a podobne. Z priemyselných zdrojov sa benzén dostáva do životného prostredia predovšetkým únikom emisií z čističiek odpadových vôd (ČOV). Do ľudského organizmu sa dostáva najčastejšie inhaláciou, konzumáciou pitnej vody a stravy. V organizme dochádza

k jeho oxidácií na reaktívne epoxidy, ktoré majú karcinogénne vlastnosti a schopnosť reagovať s DNA. Akútna otrava sa prejavuje zvracaním, bolesťou hlavy, závratmi, ospalosťou až poruchami vedomia. Dráždivý účinok na dýchacie cesty vedie ku kašľu a bolestiam hrdla. Chronická otrava sa prejavuje podráždenou pokožkou, účinkami na kosnú dreň a centrálny nervový systém (CSN). Účinky na CSN sa prejavujú predovšetkým bolesťami hlavy, striedaním nálad, poruchami krátkodobej pamäti a zníženou koncentráciou. Benzén spôsobuje reverzibilnú pancytopeniu alebo plastickú anémiu, ktorá môže prejsť až do leukémie. [58, 59]

### 3.7.2 Benzoylchlorid

Benzoylchlorid je dymiaca bezfarebná kvapalina, charakteristického štipľavého zápachu.

**Tabuľka 5** Benzoylchlorid

<b>Benzoylchlorid</b>	
$C_7H_5ClO$ / $C_6H_5COCl$	
 C - Žieravý	
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	140,57 g/mol
Hustota	1,21 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-0,6 °C
Bod varu	197,2 °C
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	2460 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	790 mg/kg (pre králika)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Žieravý




Používa sa ako medziprodukt pre výrobu farbív, vonných látok, peroxidov, liečiv a živíc. Používa sa pri fotografovaní aj na výrobu syntetických trieslovín. V minulosti mala svoje uplatnenie ako dráždivá látka z hľadiska vojenského použitia. Do životného prostredia sa benzoylchlorid dostáva najčastejšie únikom z priemyselných odvetví kde je využívaný. K poškodeniu organizmu dochádza najčastejšie inhaláciou alebo dermálne. Dôsledkom inhalácie je pocit pálenia v hrdle, kašeľ, dýchavičnosť. Dermálny postih sa prejavuje

sčervenáním kože, poleptaním, pocitom pálenia a bolesťou. V prípade očí dochádza k ťažkým popáleninám. Pri požití sa objavia bolesti brucha a môže nastať šok až kolaps. Aj krátkodobé priame pôsobenie na organizmus môže viesť k vzniku pľúcneho edému. [60, 61, 62]

### 3.7.3 Butylamín

Butylamín je číra, bezfarebná kapalina so zápachom podobným amoniaku. Je neobmedzene miešateľný s vodou.

**Tabuľka 6** Butylamín

<b>Butylamín</b>	
$C_4H_{11}N$	
 C - Žieravý	 F – Vysoko horľavý
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	73,14 g/mol
Hustota	0,74 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-50 °C
Bod varu	78 - 78 °C
Rozpustnosť vo vode	Rozpustný
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	336 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	625 mg/kg (pre kráľika)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Vysoko horľavý, zdraviu škodlivý, žieravý

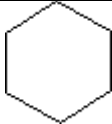



Čiastočne je miešateľný aj s etanolom a dietyléterom. Primárne amíny reagujú silne alkalicky. Butylamín je medziproduktom používaným v chemickom a farmaceutickom priemysle. Používa sa pri výrobe pesticídov, detergentov, liečiv aj ako prísada do prípravkov na ochranu proti korózií. Pri kontakte s ľudským organizmom dochádza najčastejšie k intoxikácii inhaláciou, pri ktorej sa udáva rozmedzie 10 až 25 ppm ako znesiteľné množstvo len na niekoľko minút, podľa ďalších údajov pri inhalácii množstva 5 ppm môže dôjsť

k vzniku pľúcneho edému. Roztoky butylamínu sú silne leptavé pre pokožku a sliznice. Môže dôjsť až k ich perforácii. [63, 64, 65]

### 3.7.4 Cyklohexán

Cyklohexán je bezfarebná kvapalina sladkastého zápachu.

**Tabuľka 7** Cyklohexán

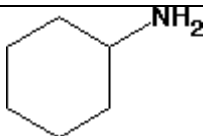

Cyklohexán		
$C_6H_{12}$		
 C - Žieravý	 F – Vysoko horľavý	 N – Nebezpečný pre životné prostredie
Fyzikálne a chemické vlastnosti		
Molárna hmotnosť		84,16 g/mol
Hustota		0,78 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia		6 °C
Bod varu		81 °C
Rozpustnosť vo vode		55 mg/l
Toxikologické údaje		
LD <sub>50</sub> orálne		5000 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne		2000 mg/kg (pre králika)
Bezpečnostné informácie		
Kategórie nebezpečnosti		Horľavý, zdraviu škodlivý, dráždivý, nebezpečný pre životné prostredie

Dobre reaguje s oxidačnými činidlami. Pri jeho rozklade vzniká oxid uhličitý a oxid uhoľnatý. Je často používanou chemikáliou v priemysle. Pri intoxikácii dráždi dýchacie cesty, spôsobuje nevoľnosť, zvracanie, ospalosť, ktorá vedie až k strate vedomia. Dlhodobí účinok spôsobuje edém pľúc, poškodenie pečene a ľadvín, dermatitídu. [66, 67]

### 3.7.5 Cyklohexylamín

Cyklohexylamín je číra až nažltlá kvapalina s charakteristickým štipľavým aminovým zápachom. Je dobre rozpustný vo vode aj v organických rozpúšťadlách. Pri horení dochádza k jeho rozpadu na toxické a žieravé výpary. Poškodzuje hliník, meď a zinok. Najväčšie uplatnenie má v gumárenskom priemysle ako prekursor pre výrobu urýchľovačov vulkanizácie.

Tabuľka 8 Cyklohexylamín



Cyklohexylamín	
$C_6H_{13}N$ / $C_6H_{11}NH_2$	
 C - Žieravý	
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	99,18 g/mol
Hustota	0,87 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-18 °C
Bod varu	133 - 134 °C
Rozpustnosť vo vode	Rozpustný
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	300 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	280 mg/kg (pre kráľika)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Horľavý, zdraviu škodlivý, žieravý

Používa sa aj na výrobu sladidiel, úpravu vody a prípravu niektorých špeciálnych chemikálií. Cyklohexylamínové pary majú dráždivé a leptavé účinky na pokožku a sliznice. Otravy sa prejavujú zvracaním a poškodením nervového systému. Cyklohexylamín môže vyvolávať kožné alergie. [68, 69, 70]

### 3.7.6 Dichlórmetán

Dichlórmetán je bezfarebná kvapalina charakteristickej vône. Jej pary sú ťažšie než vzduch. V prípade toku tejto kvapaliny je možné dosiahnuť elektrostatický náboj. Pri kontakte s horúcim povrchom alebo pri spaľovaní sa rozkladá na toxické a korozívne pary. Je veľmi reaktívny, najmä so silnými zásadami a látkami s oxidačnými vlastnosťami. V takom prípade hrozí riziko požiaru alebo výbuchu.

Tabuľka 9 Dichlórmetán

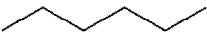



Dichlórmetán	
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	
 Xn – Zdraviu škodlivý	
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	84,93 g/mol
Hustota	1,33 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-95 °C
Bod varu	40 °C
Medze výbušnosti	13 – 22 Vol%
Rozpustnosť vo vode	20 g/l
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	1600 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	2000 mg/kg (pre králika)
Bezpečnostné informácie	
Kategória nebezpečnosti	Karcinogénny

Najčastejším spôsobom poškodenia je inhalácia alebo požitie. V prípade krátkodobého pôsobenia látka vplýva leptavo na oči, pokožku aj sliznice. Krátkodobé pôsobenie môže zapríčiniť stratu vedomia a vznik methemoglobínu. V prípade dlhodobého pôsobenia alebo opakovanej expozície môže zapríčiniť dermatitídu. Látka môže mať vplyv na centrálny nervový systém a pečeň. Je zaradená medzi možné karcinogény pre človeka. [71, 72]

### 3.7.7 Hexán

Hexán je prchavá bezfarebná kvapalina s charakteristickým zápachom. Jeho pary sú ťažšie než vzduch a môže prekonávať veľké vzdialenosti. Dobre reaguje so silnými oxidantami, pričom tieto reakcie môžu viesť k nebezpečenstvu požiaru alebo výbuchu. Rozkladá niektoré plasty, gumu a náterové hmoty.

**Tabuľka 10** Hexán

<b>Hexán</b>		
$C_6H_{14}$		
 Xn – Zdraviu škodlivý	 F – Vysoko horľavý	 N – Nebezpečný pre životné prostredie
Fyzikálne a chemické vlastnosti		
Molárna hmotnosť		86,18 g/mol
Hustota		0,6548 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia		-95 °C
Bod varu		69 °C
Rozpustnosť vo vode		Nerozpustný
Toxikologické údaje		
LD <sub>50</sub> orálne		28700 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne		48000mg/kg (pre králika)
Bezpečnostné informácie		
Kategórie nebezpečnosti		Zdraviu škodlivý, vysoko horľavý, nebezpečný pre životné prostredie

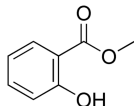

Látka sa najčastejšie dostáva do organizmu vdychovaním výparov alebo požitím. V prípade krátkodobej expozície hexán dráždi kožu. Jej prehltnutie môže mať za následok pneumóniu. Dlhodobé pôsobenie môže mať za následok dermatitídu aj negatívny vplyv na centrálny nervový systém. Testy na zvieratách ukazujú pravdepodobnosť karcinogenity tejto látky pre ľudský organizmus. [73, 74, 75]



### 3.7.8 Metylsalicylát

Metylsalicylát je bezfarebná kvapalina prenikavej charakteristickej vône. Je relatívne stabilný, nemiešateľný so silnými oxidačnými činidlami a zásadami. Metylsalicylát sa používa ako pach - maskovacie činidlo pre niektoré organofosfátové pesticídy, ako prísada do žuvačiek a bonbónov namiesto mentolu či mäty. Je používaný aj v medicíne pri mikroskopických a imunohistochemických vyšetreniach. Prejavuje sa dráždivými účinkami pri kontakte s očami alebo pokožkou. Môže spôsobovať vrodenú deformáciu plodu alebo deformáciu dieťaťa v období dojčenia. [76, 77, 78]

Tabuľka 11 Metylsalicylát

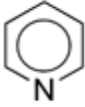


Metylsalicylát	
$C_8H_8O_3$	
 Xn – Zdraviu škodlivý	
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	182,15 g/mol
Hustota	1,184 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-8 °C
Bod varu	220 - 224 °C
Rozpustnosť vo vode	0,74 g/l
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	887 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	5000 mg/kg (pre kráľika)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Zdraviu škodlivý

### 3.7.9 Pyridín

Pyridín je bezfarebná kvapalina charakteristického zápachu. Jeho pary sú ťažšie než vzduch. Je dobre miešateľný s vodou a etanolom. Dobre reaguje so silnými oxidantami a kyselinami. Pri spaľovaní vznikajú toxické pary. Pyridín sa používa v gumárskom, farmaceutickom a textilnom priemysle, v garbiarstve a aj na výrobu lakov. K najčastejšej

intoxikácií dochádza dermálne, inhalovaním pár alebo požitím. Látka je dráždivá pre oči, dýchacie cesty a pokožku. Môže negatívne pôsobiť na centrálny nervový systém a tráviace ústrojenstvo. Pri vyššej koncentrácii môže dôjsť k zníženiu schopnosti vnímania, ktorá vedie až k strate vedomia. [79, 80]

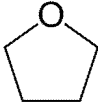


**Tabuľka 12** Pyridín

<b>Pyridín</b>	
$C_5H_5N$	
 Xn – Zdraviu škodlivý	 F – Vysoko horľavý
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	79,10 g/mol
Hustota	0,982 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-42 °C
Bod varu	115 °C
Rozpustnosť vo vode	Nerozpustný
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	891 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	1121 mg/kg (pre králiku)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Zdraviu škodlivý, horľavý

### 3.7.10 Tetrahydrofuran

Tetrahydrofuran je bezfarebná kvapalina, ktorej pary sú ťažšie než vzduch. Môže tvoriť výbušné peroxidy. Má dobrú reaktivitu so silnými oxidantami, zásadami a niektorými halogenidmi kovov. Pri jeho reakciách hrozí nebezpečie výbuchu alebo požiaru. K poškodeniu dochádza inhaláciou pár alebo požitím. Dráždi oči, pokožku a dýchacie ústrojenstvo. Môže vplývať na centrálny nervový systém. Známe sú jeho narkotické účinky. Pri dlhodobom alebo opakovanom pôsobení môže spôsobiť dermatitídu. [81, 82]

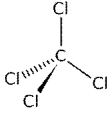


**Tabuľka 13** Tetrahydrofuran

<b>Tetrahydrofuran</b>	
$C_4H_8O$	
 Xi – Dráždivý	 F – Vysoko horľavý
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	72,11 g/mol
Hustota	0,89 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-108,5 °C
Bod varu	65 - 66 °C
Rozpustnosť vo vode	Rozpustný
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	1650 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	-
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Zdraviu škodlivý, dráždivý

### 3.7.11 Tetrachlórcarbón

Tetrachlórcarbón je bezfarebná kvaplina s charakteristickou vôňou. Pary sú ťažšie než vzduch. Pri kontakte s plameňom alebo horúcim povrchom sa rozkladá na toxické a žieravé výpary. Reaguje s niektorými kovmi ako je hliník, zinok a ďalšie. Pri jej reakciách hrozí vznik požiaru či výbuchu. Táto látka sa používa ako rozpúšťadlo v chemickom priemysle. V minulosti tetrachlórcarbón využívali ako chladiace médium v chladiarenských systémoch, na chemické čistenie látok a na priemyselné odmasťovanie predmetov. Tetrachlórcarbón môže byť do tela absorbovaný inhaláciou, dermálne alebo orálne. Pri krátkodobom pôsobení látka dráždi oči. Môže poškodiť pečeň, ľadviny a centrálny nervový systém. Môže zapríčiniť stratu vedomia. Pri dlhodobom pôsobení vzniká dermatitída. Predpokladá sa karcinogenosť pre človeka. [83, 84, 85]

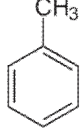


**Tabuľka 14** Tetrachlórcarbón

<b>Tetrachlórcarbón</b>	
$\text{CCl}_4$	
 T - Toxický	 N – Nebezpečný pre životné prostredie
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	153,82 g/mol
Hustota	1,59 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-23 °C
Bod varu	76,7 °C
Rozpustnosť vo vode	0,8 g/l
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	1770 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	5070 mg/kg (pre králika)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Toxický, karcinogénny, nebezpečný pre životné prostredie

### 3.7.12 Toluén

Toluén je číra kvapalina s vôňou riedidla. Vo vode je nerozpustný. Vyskytuje sa v nízkych množstvách v surovej rope. Získava sa pri výrobe benzínu. V priemysle je najčastejšie používaný ako rozpúšťadlo a priemyselná surovina. Pre svoje omamné vlastnosti je zaradený do skupiny inhalačných drog. V prípade inhalácie toluénu môže dochádzať k bolestiam hlavy, závratom, podráždeniu očí a nosu. Pri dlhodobom pôsobení vplýva negatívne na centrálny nervový systém. [85, 86, 87]

**Tabuľka 15 Toluén**

<b>Toluén</b>	
$C_7H_8$	
 Xn – Zdraviu škodlivý	 F – Vysoko horľavý
Fyzikálne a chemické vlastnosti	
Molárna hmotnosť	92,14 g/mol
Hustota	0,87 g/cm <sup>3</sup>
Bod topenia	-95 °C
Bod varu	110,6 °C
Rozpustnosť vo vode	0,52 g/l
Toxikologické údaje	
LD <sub>50</sub> orálne	636 mg/kg (pre potkana)
LD <sub>50</sub> dermálne	12124 mg/kg (pre kráľika)
Bezpečnostné informácie	
Kategórie nebezpečnosti	Zdraviu škodlivý, vysoko horľavý, dráždivý, toxický pre reprodukciu

### 3.8 Testované polymérne materiály

Polymérne materiály testované v diplomovej práci boli zvolené z ohľadom na ich zloženie a dostupnosť. Boli vybrané jednak jednoduchšie, a to z dôvodu ich komerčnej dostupnosti, ale aj materiály používané špeciálne na zhotovovanie ochranných pomôcok. Základná špecifikácia a popis jednotlivých materiálov je uvedená v nasledujúcich kapitolách.

#### 3.8.1 AT- Adsorpčná textília

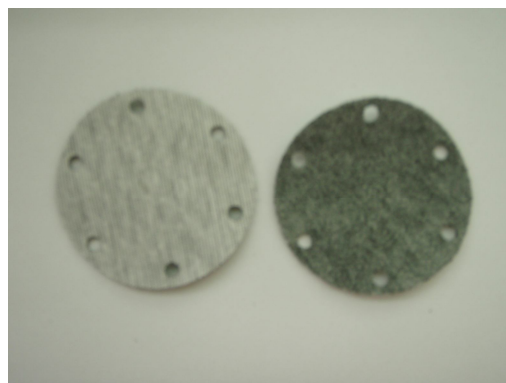
Adsorpčná textília (ďalej len AT) je z netkaných polyesterových vlákien impregnovaná akrylátovým spojivom SOKRATES - zmes práškoveho aktívneho uhlia a akryláového spojiva o veľkosti častíc 50 mikrónov. Štruktúra AT je znázornená na obrázku 22. Uvádzaná povrchová hmotnosť AT sa pohybuje v rozmedzí 160 až 200 g/m<sup>2</sup>. Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 16 (príloha 1).



**Obrázok 22** *Adsorpčná textília AT*

### **3.8.2 Adsorpčná textília Saratoga**

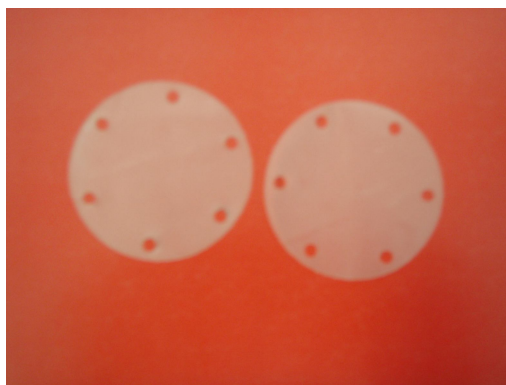
Adsorpčná textília so sférickým sorbentom aktívnym uhlím o veľkosti častíc 0,1 mm. Je vlastne kombináciou polyesterových vlákien, spojiva a sorbentu. Obsah sorbentu je až 200 g/m<sup>2</sup> a špecifický povrch 1000-1200 g/m<sup>2</sup>. Štruktúra materiálu Saratoga je znázornená na obrázku 23. Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 17(príloha 1).



**Obrázok 23** *Materiál Saratoga*

### **3.8.3 JP 90**

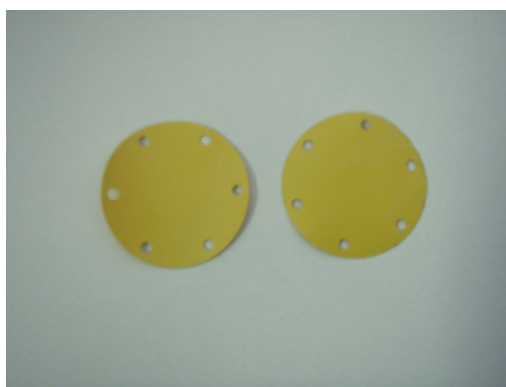
Konštrukčne je materiál JP 90 zhotovený z polyvinylacetátu. Jeho štruktúra je zobrazená na obrázku 24. Uvádzaná povrchová hmotnosť JP 90 sa pohybuje v rozmedzí 1 až 110 g/m<sup>2</sup>. Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 18 (príloha 1).



**Obrázok 24 JP 90**

### **3.8.4 K 0126**

Základom materiálu K 0126 je polyamidová tkanina o plošnej hmotnosti cca 85 g/m<sup>2</sup> s obojstranným náterom z brómbutylkaučuku. Z vrchnej vrstvy má náter zhruba 150 g/m<sup>2</sup> a zo spodnej 100 g/m<sup>2</sup>. Štruktúra materiálu je znázornená na obrázku 25. Uvádzaná povrchová hmotnosť K 0126 sa pohybuje okolo 335 g/m<sup>2</sup>. Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 19 (príloha 1).



**Obrázok 25 K 0126**

### **3.8.5 Kr 121, Kr 128**

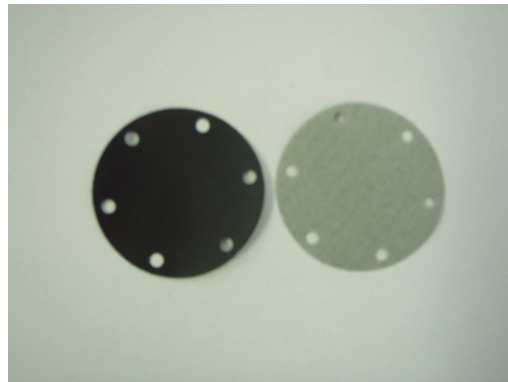
Oproti predošlému materiálu K 0126 je ich základom polyesterová tkanina o plošnej hmotnosti 105 g/m<sup>2</sup> s obojstranným náterom z brómbutylkaučuku. Vrchná vrstva náteru má plošnú hmotnosť 140-150 g/m<sup>2</sup> a spodná 120 g/m<sup>2</sup>. Štruktúra materiálu je znázornená na obrázku 26. Uvádzaná povrchová hmotnosť Kr 121 a Kr 128 sa pohybuje v rozmedzí 265 až 375 g/m<sup>2</sup>. Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 20 (príloha 1).



**Obrázok 26** *Kr 121, Kr 128*

### **3.8.6 L-V-B**

Experimentálne pripravený polymérny materiál, ktorého základom je nosná textília ULFA o plošnej hmotnosti cca  $106 \text{ g/m}^2$  s obojstranným náterom. Vrchný náter je z brómbutylkaučuku o plošnej hmotnosti  $120 \text{ g/m}^2$  a spodný z VITONU o plošnej hmotnosti  $90 \text{ g/m}^2$ . Štruktúra materiálu je znázornená na obrázku 27. Uvádzaná povrchová hmotnosť L-V-B sa pohybuje v rozmedzí 310 až  $330 \text{ g/m}^2$ . Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 21 (príloha 1).



**Obrázok 27** *L-V-B*

### **3.8.7 OPCH 05**

Základom materiálu OPCH 05 je polyamidová tkanina s plošnou hmotnosťou  $85 \text{ g/m}^2$  a obojstranným butylkaučukovým náterom. Vrchný náter má plošnú hmotnosť  $160 \text{ g/m}^2$  a spodný  $120 \text{ g/m}^2$ . Štruktúra materiálu je znázornená na obrázku 28. Uvádzaná povrchová hmotnosť OPCH 05 sa pohybuje v rozmedzí 360 až  $370 \text{ g/m}^2$ . Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 22 (príloha 1).





**Obrázok 28** *OPCH 05*

### **3.8.8 PE**

Materiál PE je komerčne dostupná polyetylénová fólia o plošnej hmotnosti cca 50 g/m<sup>2</sup> až 60 g/m<sup>2</sup>. Štruktúra materiálu je znázornená na obrázku 29. Skutočná hmotnosť, hrúbka a povrchová hmotnosť materiálu je uvedená v tabuľke 23 (príloha 1).



**Obrázok 29** *PE*

## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Cielom diplomovej práce bolo v experimentálnej časti sledovanie permeácie vybraných škodlivín (kapitola 2.7) vopred určenou skupinou polymérnych materiálov (kapitola 2.8). Sledovať vplyv prenikajúcich pár testovacej látky polymérnou membránou na QCM detektor. Zaznamenávať namerané dáta a vyhodnotiť závislosť pribúdajúcej frekvencie na čase. Následne uskutočniť kalibráciu, ktorá umožňuje prepočet prírastku frekvencie na prírastok koncentrácie v závislosti na čase.

Experimentálna časť bola realizovaná na zariadení PIEZOTEST, ktoré je časťou zariadenia BARIERTEST. Zariadenie bolo poskytnuté VTÚO Brno ako aj vyhodnocovacie programy a laboratórne zázemie.

### 4.1 Zariadenie PIEZOTEST. Metodika pre stanovenie odolnosti ochranných materiálov proti permeáciám chemických látok.

Zariadenie PIEZOTEST metodicky vychádza z normy ČSN EN ISO 6529 Ochranné odevy – Ochrana proti chemikáliám – Stanovenie odolnosti materiálov ochranných odevov proti permeáciám kvapalín a plynov. Medzinárodná norma ČSN EN ISO 6529 popisuje laboratórne skúšobné metódy, ktoré umožňujú stanovenie odolnosti materiálov použitých na zhotovenie ochranných odevov proti permeáciám kvapalných alebo plynných chemikálií za podmienok kontinuálneho či prerušovaného kontaktu.

Experiment je možné uskutočniť pri otvorenej aj uzatvorenej slučke. V prípade otvorenej slučky je meraná rýchlosť permeácie. Je možná voľba podmienok dynamických alebo aerodynamických. V statických podmienkach je používané usporiadanie skúšky s uzatvorenou slučkou a s alternatívnou permeačnou celou, čo umožňuje meranie s kvapalnou aj plynnou chemikáliou v trvalom styku so skúšaným materiálom. V tomto prípade je meraný nárast kumulatívnej koncentrácie.

Metodika je používaná na hodnotenie bariérových vlastností izolačných a priedušných materiálov. Tieto materiály sú určené na výrobu ochranných prostriedkov a ich súčastí proti chemikáliám a otravným látkam OL. Pomocou metodiky je hodnotený len materiál, z ktorého je alebo bude ochranný prostriedok zhotovený, nie jeho konštrukčné riešenie a určenie jeho použitia. Počas experimentu nie sú napodobňované podmienky, v ktorých bude skúšaný materiál používaný. Účelom metodiky je posúdenie odolnosti rôznych ochranných materiálov proti permeáciám kvapalín, pár alebo plynov za definovaných laboratórnych podmienok. Vďaka použitému usporiadaniu skúšky a spôsobu detekcie je možné kontinuálne sledovanie prenikajúceho množstva testovacej látky ( $Q$ ) v závislosti od času, permeačnej rýchlosti ( $F$ ) a rezistenčnej doby materiálu ( $RD$ ). Výsledkom merania je výstupná krivka, ktorá umožňuje výpočet uvedených parametrov.

Zariadenie PIEZOTEST pre sledovanie prieniku pár testovacej látky skúšaným materiálom využíva piezoelektrický detektor, ktorý pracuje na princípe mikrováh (QCM detektor – kapitola 2.6.1). Odozva QCM detektoru je lineárne závislá od koncentrácií škodlivín, a to v rozmedzí niekoľkých stupňov. Meraná frekvencia signálu prechádza cez

interface do PC, kde je následne spracovávaná, ukladá sa a vyhodnocuje pomocou pre tento účel vyvinutým softwarom. Vo všeobecnosti je možné sledovať priebeh permeácie v časových intervaloch do 1 s a viac s citlivosťou detekcie prenikajúcich množstiev testovacej látky  $Q$  od 0,1 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ) a viac, zodpovedajúcej permeačnej rýchlosti  $F$  od 0,01 ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ ) a viac.

## 4.2 Podstata skúšky

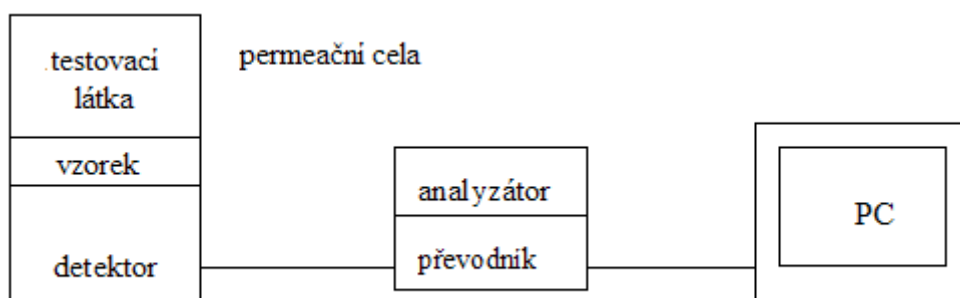
Rezistenčná doba materiálu (RD) je charakteristika, ktorá udáva odolnosť ochranného materiálu proti prenikaniu chemikálie. RD udáva časový úsek od okamžiku styku chemikálie z testovaným materiálom do momentu, keď sa na protiláhlej strane materiálu objaví prahové množstvo pár testovacej látky.

Prahové množstvo testovacej látky je limitné množstvo testovacej látky  $Q$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ), ktoré prenikne definovanou plochou vzorky od okamžiku ich vzájomného styku. Prahové množstvo závisí od toxicity testovacej látky a je buď tabelované alebo iným spôsobom stanovené. Okrem prahového množstva látky je možné použiť hodnotu limitného toxicitného súčinu  $c.t$  ( $\mu\text{g}\cdot\text{min}/\text{l}$ ) alebo hodnotu limitnej rýchlosti prieniku  $F$  ( $\mu\text{g}/\text{cm}^2/\text{min}$ ).

Minimálne potrebné trvanie merania je čas od kontaminácie jednej strany vzorky do okamžiku dosiahnutia prahovej dávky, prahového množstva alebo prahovej rýchlosti permeácie na protiláhlej strane testovaného materiálu.

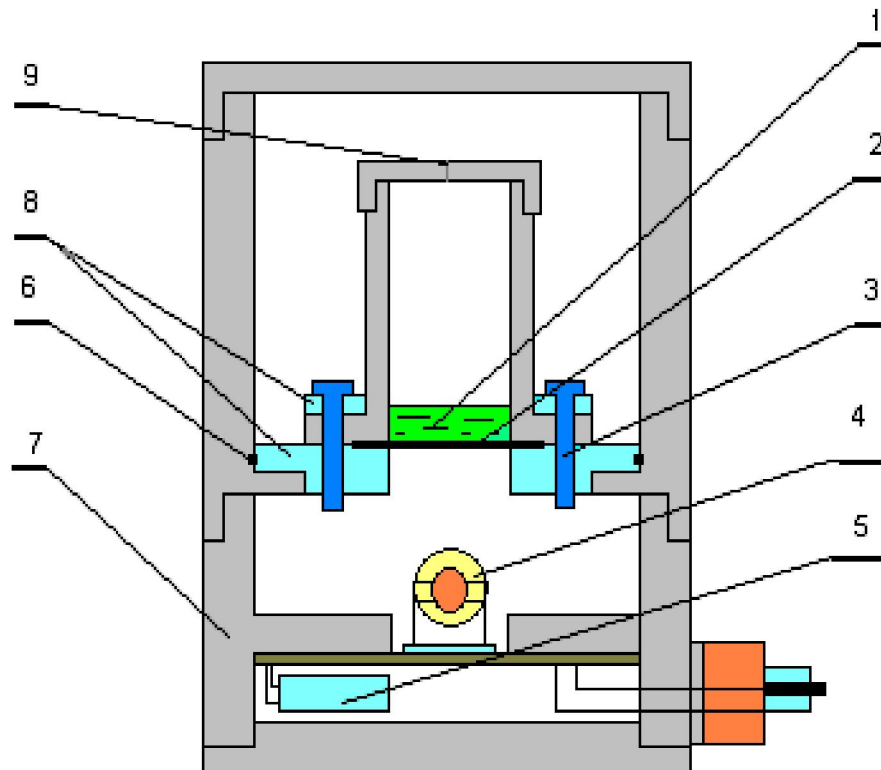
## 4.3 Usporiadanie skúšky v statických podmienkach

V prípade merania permeácie v statických podmienkach sa používa usporiadanie znázornené na obrázku 30.



**Obrázok 30** Schéma zariadenia PIEZOTEST pre meranie v statických podmienkach

Vzorka skúšobného materiálu, ktorá je umiestnená v teflonovej permeačnej cele (obrázok 31) je z vrchnej (lícnej) strany zamorená buď kvapalnou testovacou látkou, alebo nasýtenými parami testovanej látky

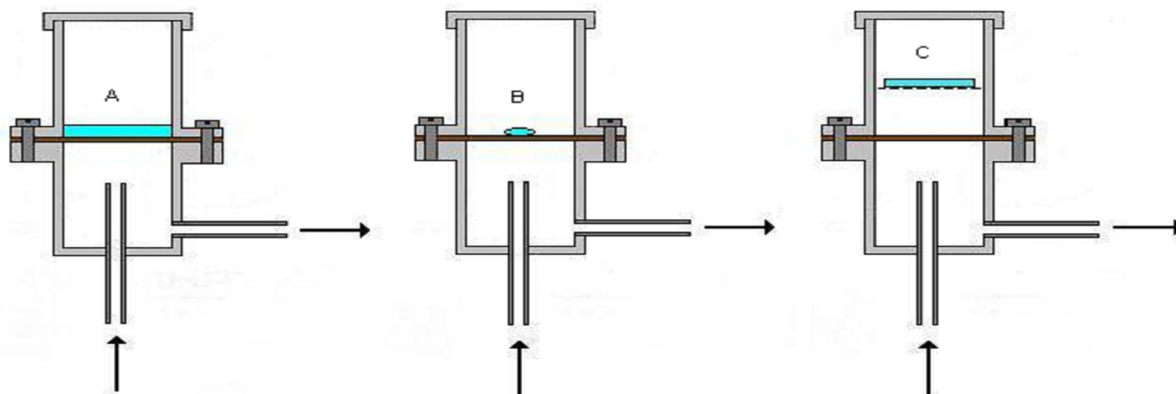


Alternatívni permeační cela s QCM detektorem

1 - testovací látka 2 - zkoušený materiál 3 - stahovací šrouby 4 - měřicí krystal s detekční vrstvou 5 - referenční krystal 6 - těsnící kroužek 7 - těleso permeační cely 8 - příruby 9 - odvězdušňovací otvor

**Obrázok 31** Teflonová permeačná cela s QCM detektorom s polymérnou vrstvou, určená na meranie v statických podmienkach

Spôsoby kontaminácie materiálu sú znázornené na obrázku 32. QCM detektor s polymérnou vrstvou je umiestnený v dolnej časti mermeačnej cely čo najbližšie pod vzorkou. Narastajúca koncentrácia škodliviny, vytvárajúca sa v uzatvorenom priestore pod materiálom, postupuje k meraciemu kryštálu síce len statickou difúzou, táto je však pre daný účel dostatočná. V čase merania je permeačná cela temperovaná na vopred určenú teplotu. Frekvenčný signál detektoru je vedený do PC, kde je ukladaný, spracovávaný a vyhodnocovaný. Výsledkom merania je typická permeačná krivka, ktorá sa vyhodnocuje.

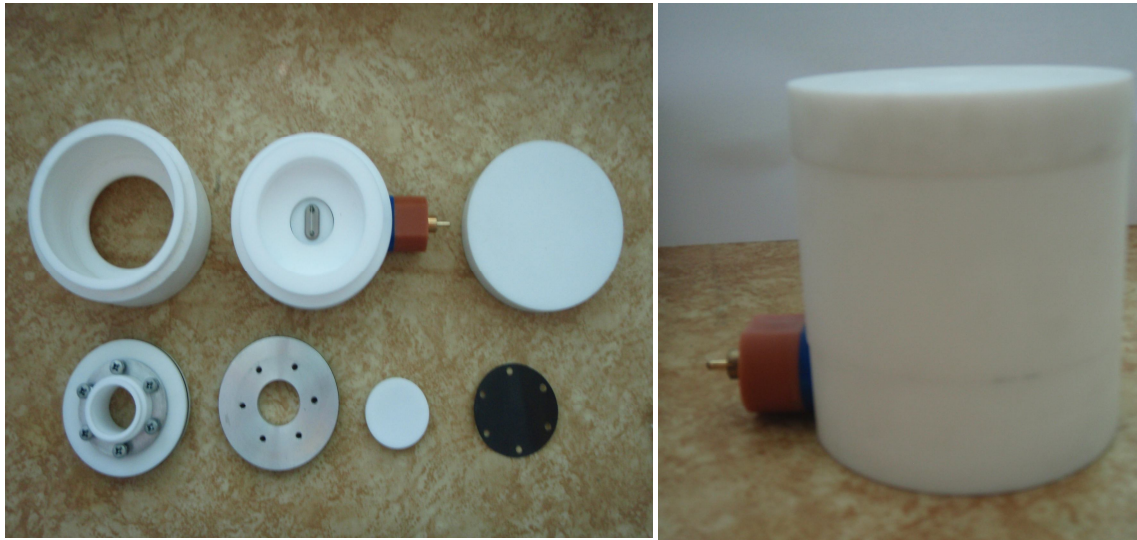


**Obrázok 32** Rôzne spôsoby kontaminácie materiálu pri meraní permeácie:

*A – kvapalinou na definovanej ploche, B – kvapkami, C – nasýtenými parami*

#### 4.4 Zariadenia a pomôcky

- Teflonová testovacia cela s QCM detektorom (obrázok 33)
- Hrúbkomer MITUTIYO typ IP 54 s presnosťou 0,001 mm
- Analytické váhy LB 1051/L vážiace s presnosťou 0,001 g
- Piezoelektrický merací systém GRYF XBC – 8C s pamäťou a vyhodnocovacím programom, umožňujúci vykonávať 4 až 8 nezávislých meraní súčasne. Umožňujúci priebežné sledovanie a archiváciu dát.
- PC s prevodníkom
- Vysekávač vzoriek
- Hydraulický lis pre vysekávanie vzoriek
- Nerezová pinzeta
- Skrutkovač
- Kádinka 25 ml
- Pipety 0 – 2 ml
- Destilovaná voda a ethanol pre oplachovanie znečistených súčastí aparatury
- Vybrané testovacie chemikálie (benzén, benzoyl chlorid, butylamín, cyklohexán, cyklohexylamín, dichlórmétán, hexán, methylsalicylát, pyridín, tetrachlórcarbón, tetrahydrofuran, toluén) uvedené v kapitole 2.7
- Testované polymérne materiály (AT, Saratoga, JP 90, K 0126, Kr 121, Kr 128, L-V-B, OPCH 05, PE) uvedené v kapitole 2.8
- Nádobna na odpad



**Obrázok 33** *Jednotlivé časti permeačnej cely a zložená cela pripravená na meranie*

#### 4.5 Pracovný postup

- Zo skúmaného polymérneho materiálu bola vyseknutá kruhová vzorka pomocou vysekávača a hydraulického lisu (obrázok 34).
- Vzorka bola následne pomocou objímky a skrutky vložená do kruhového držiaku (obrázok 35), ktorý sa so vzorkou vložil do hornej časti permeačnej cely.
- K dolnej časti permeačnej cely s QCM detektorom bolo napojené meracie zariadenie GRYF XBC – 8C.
- Následne sa zapol program počítača, kde bol nastavený začiatok merania.
- Po spojení vrchnej a spodnej časti permeačnej cely bola na skúmaný materiál napietovaná zvolená testovacia látka v objeme 2 ml.
- Permeačná cela bola uzatvorená viečkom a začalo meranie.
- Frekvenčný signál merania sa viedol do PC, kde sa zaznamenával, spracovával a vyhodnocoval pomocou programu Magic XBC, programu Excel a permeačného kalkulátora NIOSH v. 2.4.1.
- Po ukončení merania sa permeačná cela odpojila od meracieho zariadenia, rozmontovala a vyčistila. QCM detektor bol vysušený v sušiarňi.
- Odpad po meraní (polymérny materiál a zvyšok testovacej chemikálie) bol prevedený do nádoby na odpad.



**Obrázok 34** *Vysekávač vzorky a hydraulický lis*



**Obrázok 35** *Kruhový držiak na vzorku*

#### **4.6 Meracie zariadenie GRYF XBC-8 Magic**

##### *Základný popis GRIF XBC-8 Magic*

Tento prístroj je realizovaný ako nadstavba pre počítače rady PC, je variantou rady XBC Magic. Meracie hlavice sú umiestnené spolu s interface XBC Magic v jednom zariadení, ktoré je pripojené cez rozhranie RS232C k počítaču. Zariadenie obsahuje 4 alebo 8 vodivostných sond alebo sond na meranie frekvencie. Toto umožňuje užívateľovi merať

vodivosť alebo frekvenciu až na 8 nezávislých kanáloch. Základné technické parametre sú uvedené v tabuľke 24.

**Tabuľka 24** Technické parametre GRYF XBC-8 Magic

<b>Základné technické parametre GRYF XBC-8 Magic</b>	
Pripojenie senzorov	Vodivosť: 2-vodičové + tienenie Frekvencia: 1 vodič + tienenie
Počet meracích kanálov	4 alebo 8
Podpora protokolu GLP	Ano
Pripojenie k PC	RS232 (COM port) alebo USB
Kruhová datová pamäť	200 hodnôt / kanál
Periódna merania	Nastaviteľná, 1 ÷ 60 sec.
Dataloger – kapacita merania	Obmedzená kapacitou disku
Dataloger – perioda záznamu	1sec. ÷ 24 hod.
Napájanie	Externý zdroj 9 ÷ 12V DC / 200 mA
Elektronické spínače (Logické výstupy) 4x	28V, 100 mA DC
Výstup napätia	0 ÷ 1V, max. 2 mA
Rozsah pracovných teplôt	0 °C ÷ 50 °C doplniť stupne celzia
Rozsah teplôt	-20 °C až 70 °C
Rozmery Interface XBC8	158 x 203 x 64 mm
Rozmery Interface XBC8-4	153 x 120 x 42 mm
Krytie	IP40
Požiadavky na PC	Voľný port RS232 (COM) alebo USB, Pentium 75 MHz, W98, W2000, WXP

#### 4.6.1 Nastavenie prístroja GRYF XBC-8 Magic

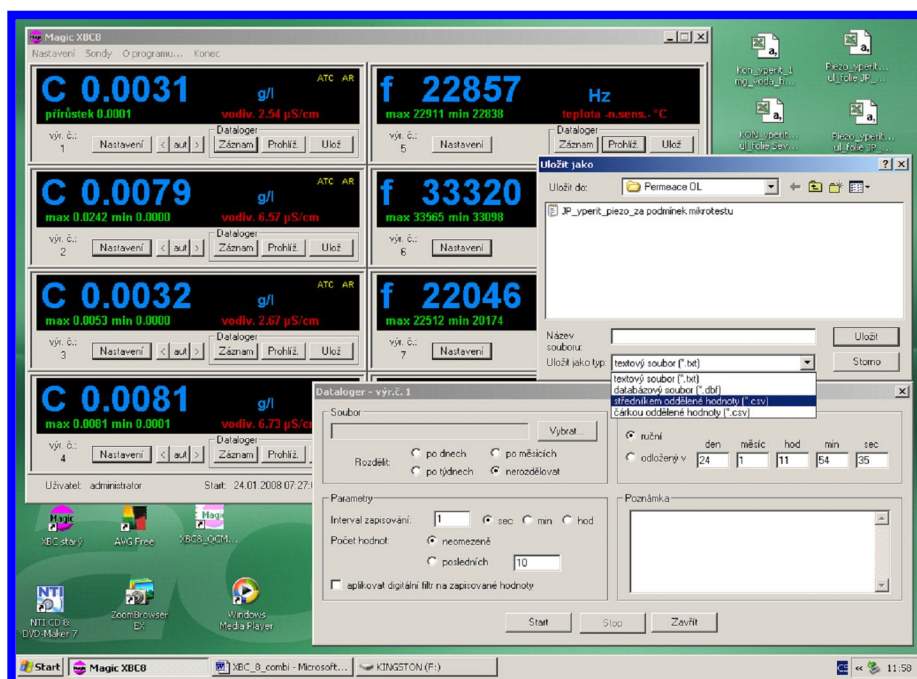
Po zapnutí programu GRYF XBC-8 Magic (obrázok 36) bol vytvorený súbor na ukladanie nameraných hodnôt. Následne bol nastavený časový interval merania a rozpätie grafického zobrazovania na osách x a y. Meranie sa začalo pomocou funkcie *ŠTART*. Priebeh merania bol sledovaný pomocou on-line grafického znázornenia (obrázok 37).



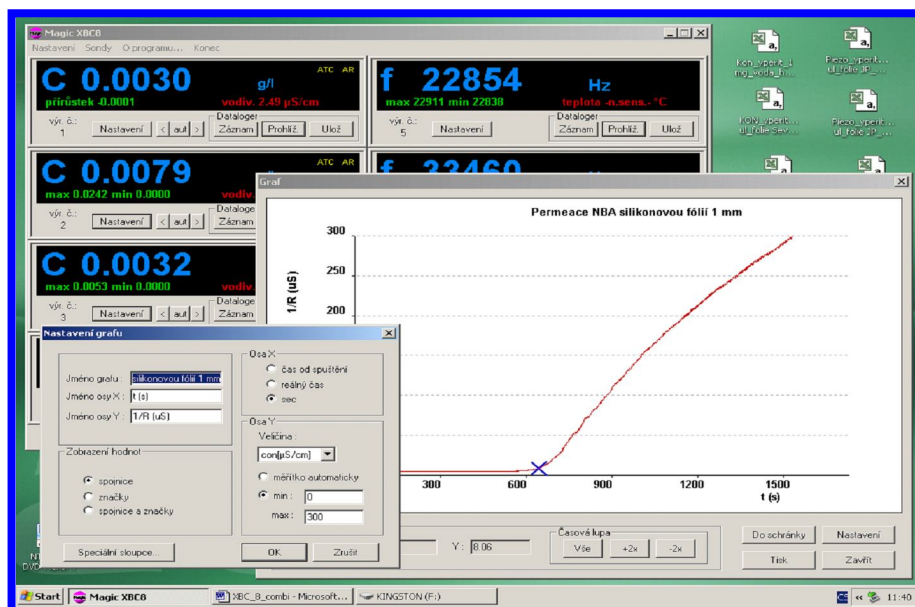
Po ukončení merania pomocou funkcie *STOP* a uložení nameraných dát do vytvoreného súboru (obrázok 38) boli dáta prevedené do programu Excel. V tomto programe nasledovalo ich ďalšie spracovanie.



Obrázok 36 Hlavný ovládací panel GRYF XBC-8 Magic



Obrázok 37 Začiatok merania a popis skúšky



Obrázok 38 Ukážka výslednej permeačnej krivky a záznam výsledkov

## 4.7 Kalibrácia

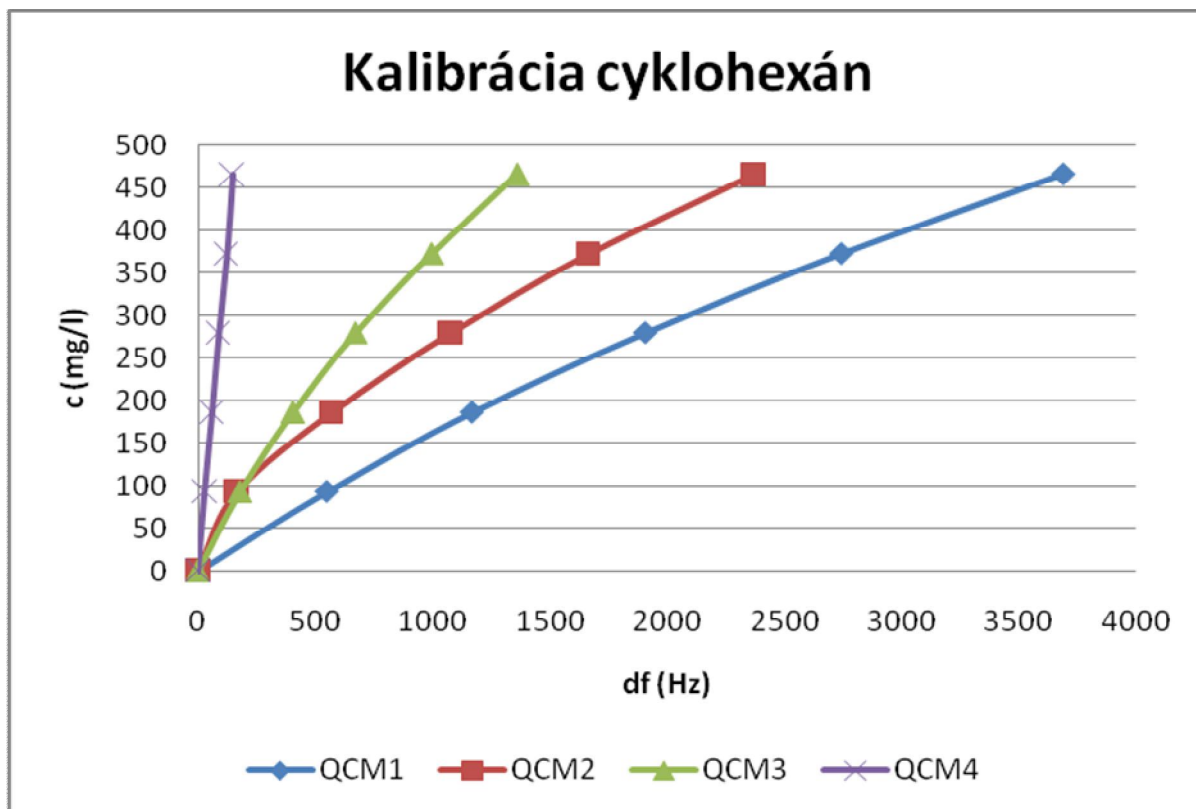
Programové vybavenie zariadenia PIEZOTEST umožňuje po vložení kalibračných hodnôt automatický prevod hodnôt frekvencie kremenného kryštálu na koncentráciu testovacej látky.

Na kalibráciu sa so zásobného roztoku testovacej chemikálie o známej koncentracii odoberie definované množstvo (1, 2, 5, 10  $\mu\text{l}$ ) a nanesie sa na fritu umiestnenú vedľa QCM detektoru. Následne je sledovaný nárast frekvencie až do ustáleného stavu. V ustálenom stave je hodnota frekvencie zaznamenaná, a potom sa celý postup zopakuje päťkrát. Z hodnôt známej koncentrácie a nameraného nárastu frekvencie bola vytvorená grafická závislosť. Po preložení závislosti regresnou priamkou bola získaná rovnica regresie.

Na získanie predstavy o kalibračných krivkách uvádzame ako príklad tabuľku 25 nameraných kalibračných hodnôt cyklohexánu k nim patriaci graf kalibrácie (obrázok 39) a tabuľka 26 s rovnicami regresie a faktormi spoľahlivosti jednotlivých QCM detektorov.

Tabuľka 25 Kalibračné hodnoty cyklohexánu

V ( $\mu\text{l}$ )	c (mg/l)	df (Hz)			
		QCM1	QCM2	QCM3	QCM4
0	0	0	0	0	0
5	93,26	550	164	179,5	27
10	186,51	1168	569	404,5	59
15	279,77	1906	1076	671	88
20	373,02	2741	1665	995,5	122
25	466,28	3686	2371	1360,5	146



**Obrázok 39** Kalibrácia cyklohexán

**Tabuľka 26** Rovnice regresie a faktory spoľahlivosti cyklohexánu pre jednotlivé QCM detektory

Detektor	Cyklohexán	
	Rovnica regresie	Faktor spoľahlivosti R <sup>2</sup>
QCM1	$y = -1E-05x^2 + 0,1685x + 2,3254$	0,9998
QCM2	$y = -5E-05x^2 + 0,2914x + 23,86$	0,9908
QCM3	$y = -0,0001x^2 + 0,4822x + 5,0958$	0,9993
QCM4	$y = 0,0006x^2 + 6,1555x + 7,9994$	0,9986

## 5 SPÔSOB SPRACOVANIA VÝSLEDKOV SKÚŠKY

Spracovanie výsledkov experimentálnej časti diplomovej práce je uskutočnené dvoma spôsobmi. Prvý spôsob bol volený ako grafické znázornenie závislosti nárastu frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min). Po prepočte nárastu frekvencie  $df$  (Hz) na koncentráciu  $c$  (mg/l) pomocou kalibrácie (kapitola 3.7) aj grafické znázornenie závislosti koncentrácie testovacej látky prenikanej polymérnym materiálom  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min). Pri tomto spôsobe vyhodnocovania výsledkov bola aj rezistenčná doba vyhodnocovaná graficky.

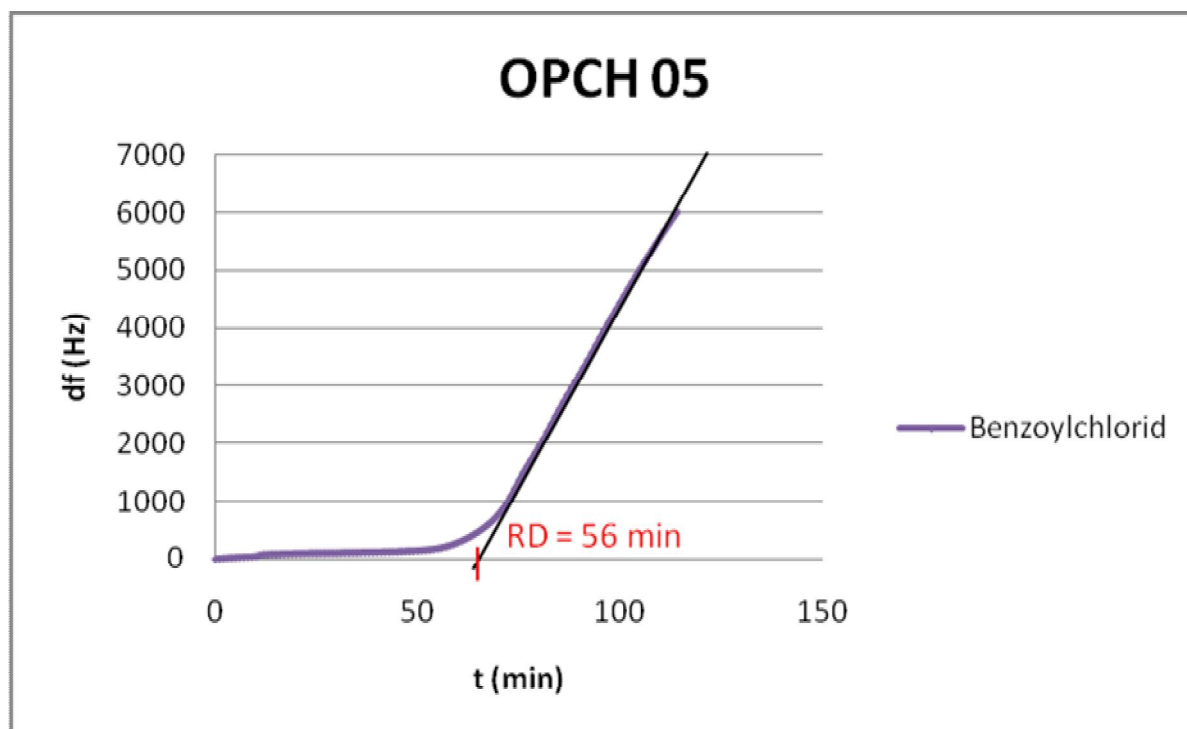
Druhým spôsobom vyhodnocovanie výsledkov bolo ich spracovanie pomocou permeačného kalkulátoru NIOSH v. 2.4.1.

Podrobnejším popisom vyhodnocovania aj ukázkami jednotlivých krokov sa venujú nasledujúce kapitoly.

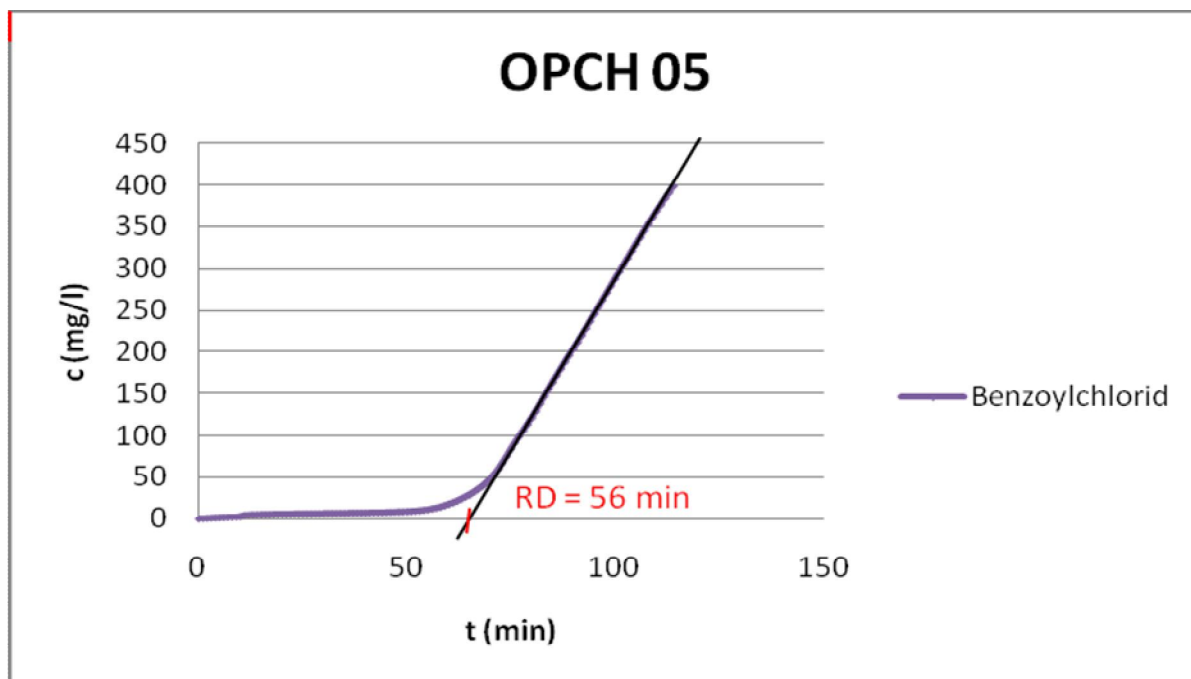
### 5.1 Grafické spracovanie

Z nameraných hodnôt boli zostavené jednotlivé grafy závislostí prírastku frekvencie na čase a koncentrácie na čase. Najjednoduchší spôsob vyhodnotenia rezistenčnej doby materiálu je zostrojenie dotýčnice k lineárnej časti grafu. Doba, v ktorej dotýčnica pretne časovú osu je hľadaná rezistenčná doba materiálu.

Ukážky takto vyhodnotených oboch typov grafov sú znázornené na obrázku 40 a 41.



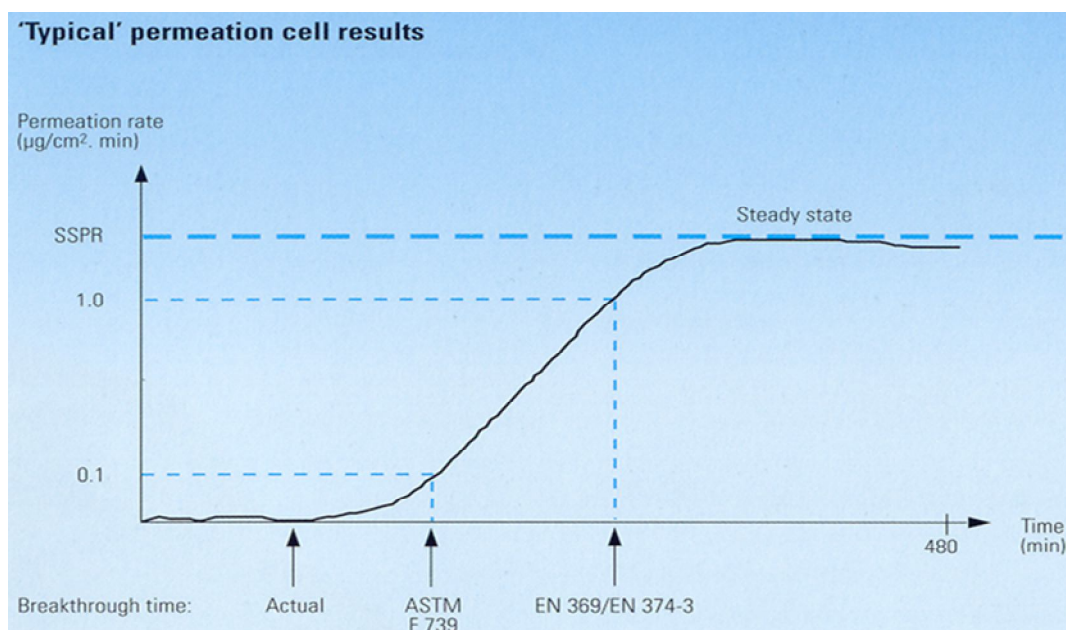
Obrázok 40 Permeačná krivka benzoylchloridu materiálom OPCH 05



Obrázok 41 Permeačná krivka benzoylchloridu materiálom OPCH 05

## 5.2 Spracovanie pomocou permeačného kalkulátoru NIOSH v. 2.4.1

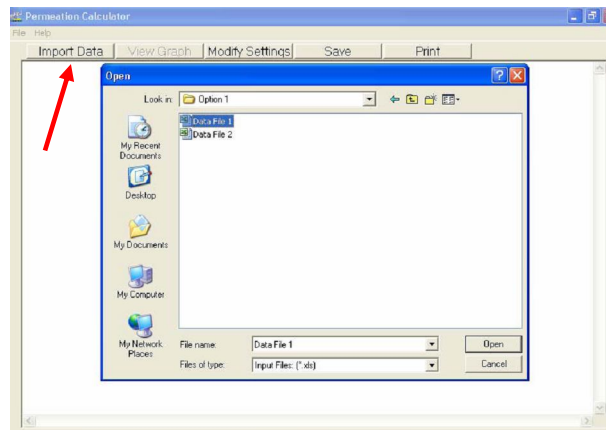
Permeačný kalkulátor NIOSH v. 2.4.1 je určený pre výpočet permeačných parametrov z experimentálnych dát. Program vychádza zo štandardov ASTM F739, ASTM D6978, ISO 6529 a ČSN EN ISO 6529. Tieto normy popisujú RD na typickej permeačnej krivke (obrázok 42).



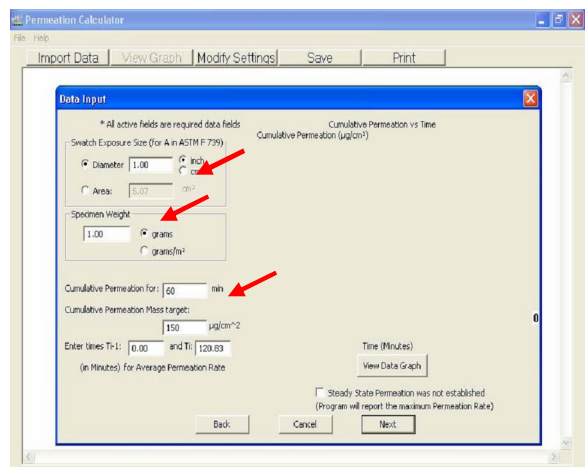
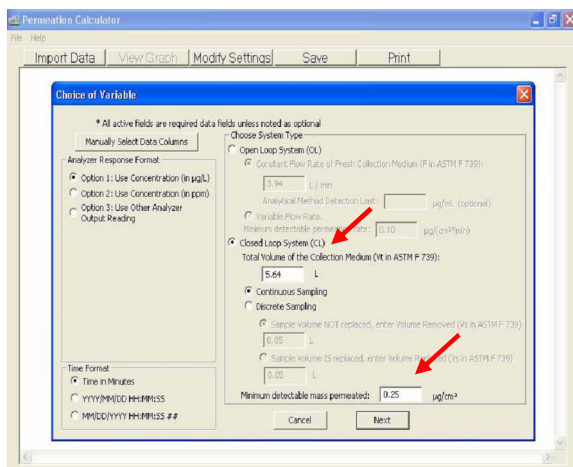
Obrázok 42 Typická permeačná krivka

Norma zahŕňa stanovenie okamžitého prieniku limitného množstva toxickej látky bariérovým materiálom v podobe minimálnej, štandardnej a normalizovanej rezistenčnej doby a permeačnej rýchlosti v ustálenom stave v podobe maximálnej, kumulatívnej a priemernej rýchlosti permeácie.

Po spustení permeačného kalkulatéra NIOSH v. 2.4.1 a zvolení možnosti importovať namerané hodnoty (obrázok 43) je nutné nastaviť parametre kalkulatéra (obrázok 44).

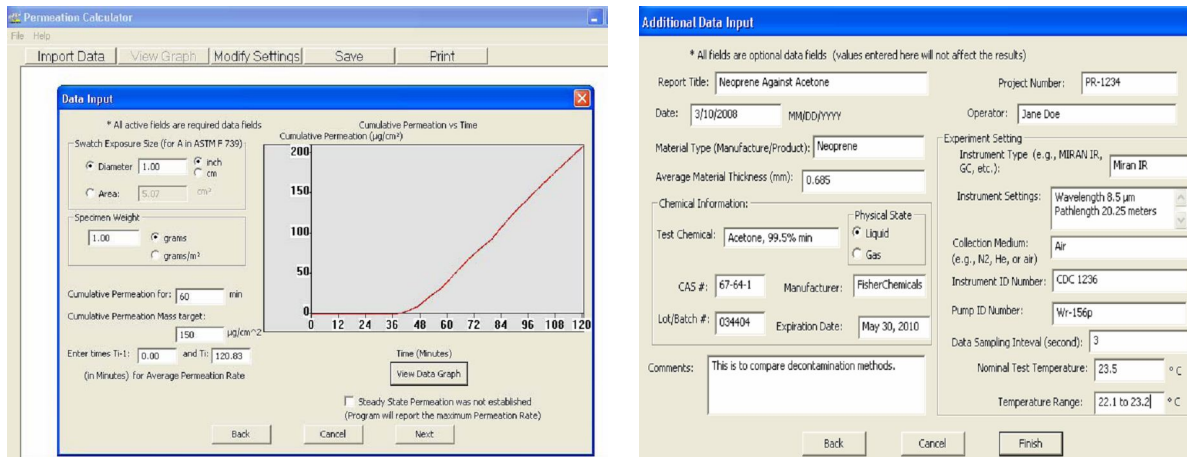


Obrázok 43 Spustenie kalkulatéra, voľba importu nameraných hodnôt



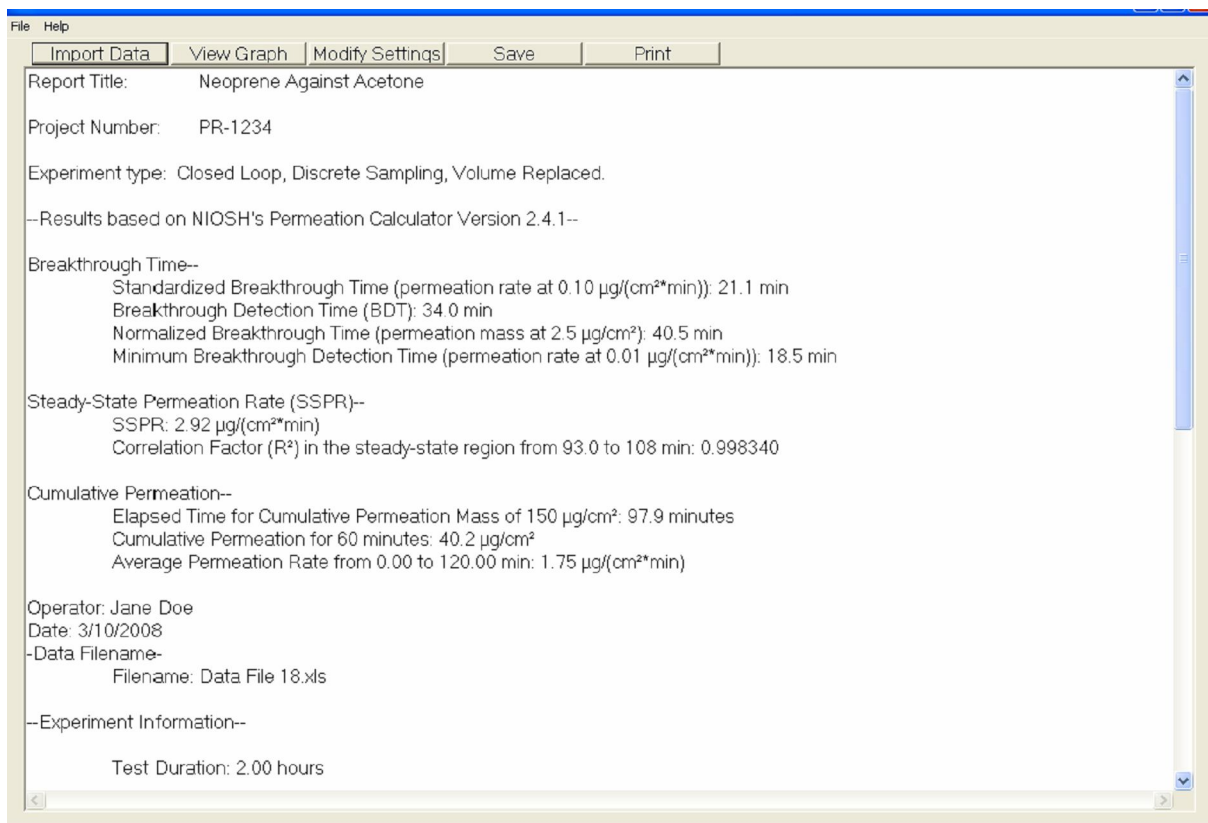
Obrázok 44 Nastavenie parametrov kalkulatéra

Kalkulatér vykreslí permeačnú krivku a v následnom kroku umožní zadanie popisných parametrov pre vytvorenie protokolu s výsledkami (obrázok 45).



**Obrázok 45** *Vykreslená permeačná krivka a formulár pre vytvorenie protokolu*

Na obrázku 46 je zobrazený výsledný protokol permeácie. Tento protokol je možné uložiť vo forme textového súboru alebo listu excel.



**Obrázok 46** *Výsledný permeačný protokol*

## 6 VÝSLEDKY

Smerodajné vyhodnotenie rezistenčnej doby je pomocou kalkulátora NIOSH. Grafické vyhodnotenie RD nespĺňa požiadavky noriem ASTM F739, ASTM D6978, ISO 6529 a ČSN EN ISO 6529 preto nie je určené na vyhodnocovanie RD. V tejto práci slúži na porovnanie so získanými výsledkami z kalkulátora NIOSH a nadviazanie na predošlé diplomové práce, pri ktorých ešte nebol k dispozícii kalkulátor NIOSH.

Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) a závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) je uvedené pre jednotlivé testované materiály v prílohách.

### *Prepočty použité v rámci vyhodnocovania výsledkov diplomovej práce*

Prepočet nameraných hodnôt frekvencie  $f$  (Hz) na prírastok frekvencie  $df$  (Hz) pre permeáciu dichlórmetánu materiálom Kr 121:

$$f_0 = 14626 \text{ Hz}$$

$$df = f - f_0 \quad \text{Za hodnotu } f_0 \text{ je braná vždy prvá nameraná hodnota } f.$$

$$df = 14628 - 14628 = 0 \text{ Hz}$$

Prepočet prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na koncentráciu  $c$  (mg/l) pre permeáciu dichlórmetánu materiálom Kr 121 nameranú QCM 3:

Prepočet je možný pomocou kalibračnej krivky a príslušnej rovnice regresie, ktorá v tomto prípade bola:

$$y = 0,0004 \cdot x^2 + 0,8284 \cdot x$$

Kde po dosadení  $df$  za  $x$  bude  $y = c$  (mg/l)

$$c = 0,0004 \cdot df^2 + 0,8284 \cdot df$$

$$c = 0,0004 \cdot 0^2 + 0,8284 \cdot 0 = 0 \text{ mg/l}$$

Ukážku vypočítaných dát je možné vidieť v tabuľke 27.

**Tabuľka 27** Príklady permeačných hodnôt pre permeáciu dichlórmetánu materiálom Kr 121

Príklad nameraných a vypočítaných hodnôt permeácie dichlórmetánu materiálom Kr 121			
t (min)	f (Hz)	df (Hz)	c (mg/l)
0	14628	0	0,0000
1	14629	1	0,8284
2	14628	0	0,0000
3	14629	1	0,8284
4	14629	1	0,8284
5	14631	3	2,4856
6	14649	21	17,4140
7	14708	80	66,5280
8	14815	187	156,3096



**Tabuľka 28** Rezistenčné doby PE

<b>PE</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Benzén	1	1
Benzoylchlorid	2	3
Butylamín	2	2
Cyklohexán	7	0
Cyklohexylamín	7	8
Dichlórmetán	0	0
Hexán	1,5	1
Metylaslicylát	1	2
Pyridín	4	2
Tetrahydrofuran	1	-
Tetrachlórcarbón	2,5	1
Toluén	1	-

Komerčne dostupný materiál PE (tabuľka 28) je voči testovacím látkam (ďalej len TL) vo všeobecnosti neodolný. Keď testovacej látke odoláva je to iba veľmi krátky čas. Navyše, v štyroch prípadoch TL je prienik prakticky okamžitý. Pri porovnaní vyhodnotenia grafického a pomocou kalkulatoru je možné vidieť malé rozdiely až na cyklohexán. Grafické závislosti pre PE sú uvedené v prílohe 2 a 3.

**Tabuľka 29** Rezistenčné doby PE + AT

<b>PE + AT</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Benzén	10	20
Benzoylchlorid	57	3
Butylamín	0,45	9
Cyklohexán	0	8
Cyklohexylamín	53	20
Dichlórmetán	0	-
Hexán	0	10
Metylaslicylát	330	200
Pyridín	-	-
Tetrahydrofuran	0	9
Tetrachlórcarbón	10	8
Toluén	5	-

Kombinácia PE fólie s adsorpčnou textíliou (tabuľka 29) v šiestich prípadoch dosiahla odolnosť voči TL do desať minút. V prípade troch TL nebolo možné pomocou kalkulatora NIOSH stanoviť rezistenčnú dobu. Táto kombinácia sa však javí ako dobre odolná voči

metylsalicylátu. Pri porovnaní grafických výsledkov a výsledkov získaných kalkúlatorm NIOSH je viditeľný značný rozdiel. Grafické závislosti PE + AT sú uvedené v prílohe 4 a 5.

**Tabuľka 30** Rezistenčné doby PE + SA

PE + SA		
Testovacia látka	RD - graficky (min)	RD - NIOSH (min)
Benzén	10	9
Benzoylchlorid	252	200
Butylamín	110	100
Cyklohexán	70	60
Cyklohexylamín	410	400
Dichlórmetán	36	10
Hexán	15	10
Metylsalicylát	-	-
Pyridin	439	100
Tetrahydrofuran	22	10
Tetrachlórcarbón	51	40
Toluén	13	10

V prípade kombinácie PE a adsorpčnej textílie Saratoga nebolo možné pomocou kalkúlatora NIOSH vyhodnotiť iba metylsalicylát. Oproti ostatným TL tento materiál vykazuje rezistenčné doby v rozsahu desiatok až stoviek minút, čo dokazuje tabuľka 30. Najlepšie odoláva cyklohexylamínu a benzoylchloridu. Grafické závislosti pre PE + SA sú uvedené v prílohe 6 a 7.

**Tabuľka 31** Rezistenčné doby JP 90

JP 90		
Testovacia látka	RD - graficky (min)	RD - NIOSH (min)
Benzén	4	2
Benzoylchlorid	11	0
Butylamín	2	-
Cyklohexán	16	10
Cyklohexylamín	25	-
Dichlórmetán	0, 40	-
Hexán	3	8
Metylsalicylát	16	0
Pyridin	11	8
Tetrahydrofuran	5	0
Tetrachlórcarbón	8	-
Toluén	3	2

Materiál JP 90 v siedmich prípadoch z dvanástich nemá dostatočné ochranné vlastnosti ani odolnosť. V týchto prípadoch bola rezistenčná doba nedetekovateľná alebo prakticky okamžitá. V ostatných prípadoch je rezistenčná doba relatívne nízka. Materiál najlepšie odolával cyklohexánu aj to iba desať minút (tabuľka 31). Grafické závislosti JP 90 sú uvedené v prílohe 8 a 9.

**Tabuľka 32** Rezistenčné doby JP 90 + SA

<b>JP 90 + SA</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Benzén	12	10
Benzoylchlorid	247	200
Butylamín	-	-
Cyklohexán	5	10
Cyklohexylamín	81	30
Dichlórmetán	1	9
Hexán	25	20
Metylaslicylát	23	20
Pyridín	200	200
Tetrahydrofuran	21	10
Tetrachlórcarbón	22	6
Toluén	16	20

Materiál má dobrú odolnosť voči TL. Len v dvoch prípadoch bola RD pod desať minút. V prípade benzoylchloridu a pyridínu dosiahla RD dvesto minút (tabuľka 32). Pri porovnaní grafických výsledkov a výsledkov kalkulátora je vidieť rozdiel. Grafické závislosti JP 90 + SA sú uvedené v prílohe 10 a 11.

**Tabuľka 33** Rezistenčné doby OPCH 05

<b>OPCH 05</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Benzén	12	8
Benzoylchlorid	56	30
Butylamín	10	5
Cyklohexán	22	10
Cyklohexylamín	42	20
Dichlórmetán	5	3
Hexán	11	6
Metylaslicylát	577	500
Pyridín	-	-
Tetrahydrofuran	8	6
Tetrachlórcarbón	19	20
Toluén	8	5

Materiál OPCH 05 (tabuľka 33) má rezistenčné doby TL v rozmedzí od troch do päťsto minút. Len pre pyridín nebolo možné stanoviť RD. Rozdiely možno vidieť v hodnotách určených grafickou metódou a kalkulátorom NIOSH. Grafické závislosti OPCH 05 sú uvedené v prílohe 12 a 13.

**Tabuľka 34** Rezistenčné doby K 0126

<b>K 0126</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Benzén	30	10
Benzoylchlorid	0	0
Butylamín	30	30
Cyklohexán	58	20
Cyklohexylamín	-	-
Dichlórmetán	13	-
Hexán	16	-
Metylaslicylát	-	-
Pyridín	232	200
Tetrahydrofuran	21	0
Tetrachlórcarbón	44	40
Toluén	26	20

Materiál je v piatich prípadoch pôsobenia TL odolný v rozmedzí desať až štyridsať minút. Pri vyhodnocovaní kalkulátorom NIOSH v štyroch prípadoch nebolo možné stanoviť rezistenčnú dobu. Pri grafickom vyhodnotení sa to u dvoch TL podarilo (tabuľka 34). Materiál najlepšie odoláva pyridínu. Grafické závislosti K 0126 sú uvedené v prílohe 14 a 15.

**Tabuľka 35** Rezistenčné doby Kr 121

<b>Kr 121</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Dichlórmetán	7	10
Hexán	14	8
Tetrahydrofuran	12	9
Toluén	11	9

Materiál Kr 121 (tabuľka 35) bol vystavený menšiemu počtu TL ako ostatné materiály. Odolnosť materiálu pre TL sa ukazuje v rozmedzí osem až desať minút. Grafické závislosti Kr 121 sú uvedené v prílohe 16 a 17.

**Tabuľka 36** Rezistenčné doby Kr 128

<b>Kr 128</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Hexán	0	9
Tetrahydrofuran	12	10
Toluén	14	4

V prípade materiálu Kr 128 (tabuľka 36) boli premeriavané len tri TL. Rezistenčné doby u všetkých troch TL sú do desať minút. Pri porovnaní grafického vyhodnotenia s vyhodnotením kalkulátorom je viditeľný rozdiel. Grafické závislosti Kr 128 sú uvedené v prílohe 18 a 19.

**Tabuľka 37** Rezistenčné doby L-V-B

<b>L-V-B</b>		
<b>Testovacia látka</b>	<b>RD - graficky (min)</b>	<b>RD - NIOSH (min)</b>
Benzén	65	20
Benzoylchlorid	210	200
Butylamín	5	1
Cyklohexán	62	-
Cyklohexylamín	-	-
Dichlórmetán	60	50
Hexán	68	30
Metylsalicylát	412	400
Pyridín	15	-
Tetrahydrofuran	3	-
Tetrachlórcarbón	38	30
Toluén	62	30

Experimentálne pripravený materiál L-V-B (tabuľka 37) má veľmi rozdielne rezistenčné doby pre jednotlivé TL. Pre butylamín je to len minúta, no v prípade metylsalicylátu je to až štyristo minút. V štyroch prípadoch nebolo možné pomocou kalkulátora určiť rezistenčnú dobu. Na rozdiel od grafickej metódy, kde nebolo možné vyhodnotiť iba cyklohexylamín. Grafické závislosti L-V-B sú uvedené v prílohe 20 a 21.

## 7 DISKUSIA

U všetkých testovacích materiálov bola čo najpresnejšie vyhodnotená rezistenčná doba pomocou grafickej metódy. Rozdiely medzi grafickým vyhodnotením a pomocou kalkulátora NIOSH sú výrazné, čo ukazujú tabuľky 28 až 33. Menšie rozdiely sú pri nižších hodnotách rezistenčných dôb. Rozdiel bol zaznamenaný v prípade, keď pomocou grafickej metódy bolo možné vyhodnotenie RD, no pri použití kalkulátora NIOSH je táto doba nedetekovateľná. To naznačuje, že grafickú metódu je možné použiť iba ako orientačnú, pre stanovovanie rezistenčných dôb materiálu a nie ako smerodajnú. Na tento účel je nutné použiť kalkulátor NIOSH, tak ako predpisuje norma.

Komerčne najjednoduchšie dostupný materiál PE odoláva testovacím látkam len v rozsahu nula až tri minúty. Iba v jednom prípade bola jeho odolnosť vyššia. Ako samostatný ochranný materiál je nevyhovujúci. V prípade nutnosti je možné jeho samostatné použitie ako improvizovaného ochranného materiálu. Musí sa však brať do úvahy jeho mimoriadne krátky čas schopnosti ochrany. Zlepšiť ochranné vlastnosti PE je možné kombináciou materiálu s adsorpčnou textíliou. Z dvoch textílií, ktoré boli testované v kombinácii s PE, sa ako lepší variant ukazuje kombinácia PE a textílie Saratoga. Tento variant výrazne zvyšuje ochranné vlastnosti oproti pôvodnému samostatnému PE.

Ďalším testovaným materiálom bol JP 90, ktorého odolnosť pre jednotlivé testovacie látky je od nuly do desať minút. Jeho odolnosť je podobná ako v prípade materiálu PE. Aj v tomto prípade sa javí ako možnosť zvýšenia ochranných vlastností materiálu jeho kombinácia s adsorpčnou textíliou Saratoga. U väčšiny testovacích látok sa odolnosť materiálu zväčší približne desaťnásobne. Z pohľadu vhodnosti materiálu ako ochranného je jeho použiteľnosť podobná PE. Jeho použitie je možné ako krátkodobého ochranného materiálu, nie je však vhodný na dlhodobejšie použitie.

Materiál OPCH 05 vykazuje vo väčšine prípadov rezistenčných dôb vyrovnané hodnoty. Odolnosť na jednotlivé testovacie látky sa pohybuje v rozmedzí päť až dvadsať minút. Len v prípade metylsalicylátu je jeho odolnosť prekvapivo vysoká. Ako materiál ochrany tela sa javí ako vhodný v prípadoch krátkodobého použitia. Jeho odolnosť by mala postačovať na čas evakuácie či do príchodu záchranných zložiek.

Odolnosť materiálu K 0126 je na polovicu testovacích látok nedostačujúca. U ostatných látok je rezistenčný čas v rozpätí desať až štyridsať minút. Iba pyridín dosiahol odolnosť dvesto minút. Materiál vykazuje dobré bariérové vlastnosti proti určitým látkam. Jeho použitie by mohlo byť vhodné v prípade správnej voľby prostredia, v ktorom by mal byť použitý. Na porovnanie vplyvu zmeny nosnej tkaniny, ktorá bola u materiálu K 0126 polyamidová, bola zisťovaná odolnosť materiálov Kr 121 a Kr 128. U týchto materiálov bola nosná tkanina polyesterová. U všetkých troch typoch materiálu je na nosnej tkanine rovnaký obojstranný brómbutylkaučukový náter. U materiálov Kr 121 a Kr 128 nebola premeriavaná celá skupina dvanástich testovacích látok. Zvolené testovacie látky slúžia na porovnanie zmien v odolnosti materiálu. V oboch prípadoch (Kr 121, Kr 128) je odolnosť materiálu lepšia než v prípade K 0126. Z tohto vyplýva že z brómbutylkaučukovým náterom je pravdepodobne lepšie kombinovateľná polyesterová tkanina z pohľadu jeho následných bariérových vlastností. V našom prípade však boli premerané len niektoré testovacie látky. Na

spoľahlivé určenie kombinácie s vhodnejším bariérovým materiálom je nutné uskutočniť rozsiahlejšie testovanie odolnosti materiálov.

Experimentálne pripravený materiál L-V-B neodoláva štyrom testovacím látkam a jednej len veľmi krátku dobu. Inak je jeho odolnosť veľmi dobrá. Ako ochranný materiál má dobré bariérové vlastnosti, jeho použitie je vhodné aj ako špeciálny ochranný materiál pri voľbe vhodných podmienok.

Vo výsledkoch diplomovej práce sú vidieť prípady, keď pri vyhodnotení výsledkov či už graficky alebo pomocou kalkulátora NIOSH, nebolo možné určenie rezistenčnej doby. Tento fakt je možné zhodnotiť z dvoch hľadísk. Jedna možnosť je, že materiál nie je voči testovacej látke odolný a prienik nastal prakticky okamžite. Druhou možnosťou je, že pri meraní bol na QCM detektore použitý len jeden druh polymérnej vrstvy. Bol zvolený z dôvodu jeho najčastejšieho použitia a z dôvodu zámeru prebiehajúceho na VTÚO v Brne. Je možné, že pri použití inej polymérnej vrstvy na QCM detektore by určité testovacie látky boli detegované s inou citlivosťou a následne by bolo možné vyhodnotenie ich transportných parametrov. Toto však nebolo cieľom diplomovej práce, preto sme túto možnosť neskúmali.

V rámci diplomovej práce boli všetky merania uskutočňované pri laboratórnych podmienkach. Podmienky, v ktorých sa ochranné materiály budú používať, sú špecifické. Z tohto dôvodu by mohlo dôjsť k rozdielom v bariérových vlastnostiach materiálov pri praktickom použití.

## 8 ZÁVER

V diplomovej práci bol vypracovaný literárny prehľad týkajúci sa ochranných vlastností bariérových materiálov používaných na ochranu povrchu tela a materiálov. Na základe získaných informácií boli vybrané vhodné polymérne materiály pre štúdium ich ochranných vlastností. Vybrané materiály sa navzájom líšia dostupnosťou a zložením.

Experimentálna časť práce vykonaná na VTÚO Brno sa zaoberala štúdiom permeácie vybraných testovacích látok cez zvolené polymérne materiály. Permeácia bola sledovaná pomocou experimentálne vyvíjaného zariadenia BARIERTEST. Meranie prebiehalo v statických podmienkach a bol použitý QCM detektor. Výsledkom meraní boli získané hodnoty frekvencie  $f$  (Hz) v závislosti na čase  $t$  (min).

Súčasťou experimentálnej časti práce bola kalibrácia prístroja, ktorá umožňuje automatický prepočet nameranej frekvencie  $f$  (Hz) na koncentráciu  $c$  (mg/l).

Získané výsledky boli vyhodnotené graficky v dvoch formách. Prvou formou bola grafická závislosť prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min). Druhou formou bola grafická závislosť koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min). Z grafického vyhodnotenia boli pomocou dotyčnice odčítané hodnoty rezistenčnej doby (RD). Jednotlivé RD boli pre všetky testovacie látky a každý materiál prepočítané pomocou kalkulátora NIOSH. Spôsob vyhodnocovania kalkulátorom NIOSH vyplýva z noriem a odporúčaní ASTM F739, ASTM D6978, ISO 6529 a ČSN EN ISO 6529.

Z výsledkov a zistených rezistenčných dôb materiálov boli posúdené jednotlivé polymérne materiály a ich vhodnosť použitia ako konštrukčného materiálu improvizovaných ochranných prostriedkov.

Z vybraných bariérových materiálov má najhoršie ochranné vlastnosti materiál PE a materiál JP 90. Oba tieto materiály sú síce komerčne dobre dostupné vo forme pršiplášťov a rôznych predmetov dennej potreby, ale ich ochranné vlastnosti sú len krátkodobé. V prípade ich použitia aj iba ako improvizovaného ochranného prostriedku by nemuseli byť dostatočné. Zvýšenie ich odolnosti je možné doceliť ich kombináciou s vhodnou adsorpčným sorbentom. Boli testované dva druhy, a to adsorpčná textília AT a Saratoga. Lepšie bariérové vlastnosti vykazuje kombinácia so Saratogou. Ďalšou možnosťou ochrany povrchu tela je použitie špeciálnych bariérových materiálov. Tieto však nie sú komerčne bežne dostupné a sú finančne náročnejšie. V diplomovej práci boli testované K 0126, Kr 121, Kr 128, OPCH 05 a experimentálne pripravený L-V-B. Všetky materiály vykazujú väčšiu odolnosť ako materiál PE alebo JP 90. Najodolnejším z testovaných materiálov bol experimentálne pripravený ochranný materiál L-V-B.

Z výsledkov diplomovej práce vyplýva, že komerčne dostupné polymérne materiály a výrobky z nich zhotovené je možné použiť ako improvizovaný ochranný prostriedok. Jeho účinnosť bude však len minimálna a ochrana pravdepodobne nedostatočná. Pre improvizované ochranné prostriedky by bolo lepšie použitie špeciálnych bariérových materiálov určených na ochranu tela alebo materiálu. Tieto materiály by zabezpečovali dostatočnú ochranu potrebnú k evakuácii prípadne k zotrvaní v nebezpečnom prostredí do príchodu zložiek záchranného systému.



## 9 ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] Nálepka K.: *Stručné základy chemie a fyziky polymerů*. 1. vyd. Olomouc: Vydavatelství Univerzity Palackého, 1990. 163 s.
- [2] *Polymery* [online], posledná aktualizácia 21. 9. 2007 [cit. 16. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://vyuka.z-moravec.net/>
- [3] MatNet: *Polyméry* [online], posledná aktualizácia 2006 [cit. 16. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.matnet.sav.sk/data/files/688.doc>
- [4] Gowariker, V. R., Viswanathan, N. V., Spreadhar, J.: *Polymer science*. New York: John Wiley & Sons, 1986. 505 s. ISBN: 0-470-20322-6
- [5] Holzmüller, W.: *Fyzika polymerů*. Praha, 1966.
- [6] U.S Department of Labor: *OSHA Technical Manual* [online], posledná aktualizácia 20. 6. 2008 [cit. 20. 10. 2008]. Dostupné na www: [http://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm\\_viii/otm\\_viii\\_1.html](http://www.osha.gov/dts/osta/otm/otm_viii/otm_viii_1.html)
- [7] Massey, Liesl K.: *Permeability properties of plastics and elastomers: a guide to packaging and barrier materials*. 2<sup>nd</sup> ed. William Andrew, 2003. 601p. ISBN: 1-884-20797-9
- [8] Duncan, B., Urquhart, J., Roberts, S.: *Review of Measurement and Modelling of Permeation and Diffusion in Polymers*, National Physical Laboratory, January 2005. 73p. ISSN 1744-0270
- [9] The Plastics Web: *Polyolefin* [online], [cit. 20. 10. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ides.com/generics/Polyolefin/Polyolefin\\_overview.htm](http://www.ides.com/generics/Polyolefin/Polyolefin_overview.htm)
- [10] The Plastics Web: *Polyethylen* [online], [cit. 20. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.ides.com/generics/PE.htm>
- [11] *Polyethylen PE* [online], last revision 7. 5. 2009 [cit. 13. 5. 2009]. Dostupné na www: <http://www.formteile.ch/stoffe/polyethylen.php>
- [12] Polymer Science Learning Center: *Polypropylene* [online], [cit. 20. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.pslc.ws/mactest/pp.htm>
- [13] The Plastics Web: *Polypropylene* [online], [cit. 20. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.ides.com/generics/PP.htm>
- [14] *Chemicals-technology.com* [online], [cit. 28. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.chemicals-technology.com/projects/rabigh/rabigh4.html>
- [15] MatNet: *Polyvinylchlorid* [online], posledná aktualizácia 2006 [cit. 16. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=483>
- [16] EJnet.org: *Web Resources for Environmental Justice Activists* [online], last revision 4. 12. 2004 [cit. 29. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.ejnet.org/plastics/pvc/>
- [17] Polymer Science Learning Center: *Polystyrene* [online], [cit. 20. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.pslc.ws/mactest/styrene.htm>
- [18] MatNet: *Polystyrén* [online], posledná aktualizácia 2006 [cit. 18. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=508>
- [19] MatNet: *Polytetrafluóretylén* [online], posledná aktualizácia 2006 [cit. 18. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=551>

- [20] Wikipedia: *Polyvinylacetat* [online], letzte Aktualisation 1. 5. 2009 [cit. 3. 5. 2009]. Dostupné na www: <http://de.wikipedia.org/wiki/Polyvinylacetat>
- [21] Ducháček, V.: *Polymery : výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2 vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. 278 s. ISBN: 80-7080-617-6
- [22] Johann Heinrich von Thünen-Institut: *Bundesforschungsinstitut für Ländliche Räume, Wald und Fischerei* [online], [cit. 18. 10. 2008]. Dostupné na www: [http://www.vti.bund.de/de/institute/ab/forschung/arbeitsgebiete\\_jarzombek\\_verkapselung.htm](http://www.vti.bund.de/de/institute/ab/forschung/arbeitsgebiete_jarzombek_verkapselung.htm)
- [23] LTA: *Dem Labors für Toxikologie und Analytik* [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.ppai.de/Polyvinylalkohol.html>
- [24] OMNI PLAST [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.omniplast.eu/produkty.php?kategorie=11&produkt=8>
- [25] Sumitomo Chemical Singapore [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.scs-chem.com.sg/products\\_mma.html](http://www.scs-chem.com.sg/products_mma.html)
- [26] MatNet: *Polyetyléntereftalát* [online], posledná aktualizácia 2006 [cit. 18. 10. 2008]. Dostupné na www: <http://www.matnet.sav.sk/index.php?ID=181>
- [27] Sledgesk.com [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.sledge.sk/pet.html>
- [28] Chemguide: *Polyamides* [online], [cit. 16.1. 2009]. Dostupné na www: <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/amides/polyamides.html>
- [29] *Polyamid* [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: <http://resinchem.ecvv.com/products/123946.html>
- [30] Wikipedie: *Polyamidová vlákna* [online], posledná aktualizácia 23.4. 2009 [cit. 3. 5. 2009]. Dostupné na www: [http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyamidov%C3%A1\\_vl%C3%A1kna](http://cs.wikipedia.org/wiki/Polyamidov%C3%A1_vl%C3%A1kna)
- [31] *Center for the polyurethanes industry* [online], [cit. 8.11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.polyurethane.org/s\\_api/index.asp](http://www.polyurethane.org/s_api/index.asp)
- [32] *Polyurethane* [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.elmhurst.edu/%7Echm/onlcourse/chm110/outlines/images/polyurethane.GIF>
- [33] *Polyuretan* [online], [cit. 5.11. 2008]. Dostupné na www: <http://abbeyextrusions.com/images/uploads/polyurethane.jpg>
- [34] Parmová, H.: *Studium ochranných vlastností textilních adsorbentů*. Brno, 2006. 98s. Diplomová práce na Vysoké učení technické v Brně, na Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí diplomové práce RNDr. Vladimír Obšel, CSc.
- [35] Slabotinský, J.: *Studium difuzních pochodů otravných látek vrstvenými polymerními materiály prostředků ochrany kůže*. Brno, 1981. 149s. Kandidátská disertační práce na Vojenská akademie Antonína Zápotockého. Vedoucí disertační práce Doc. Ing. Vladimír Rozsival, CSc.
- [36] Bartovská, L., Šišková, M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. 5.vyd. Praha : Vysoká škola chemicko-technologická, 2005. 244s. ISBN: 80-7080-579-X

- [37] Bartovská, L., Šišková, M.: *Co je co v povrchvé a koloidní chemii – výkladový slovník* [CD-ROM], VŠCHT Praha, 2005. 229s. 180 obrázkov.
- [38] Komers, K.: *Základy koloidní chemie*. 1.vyd. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1996. 64 s. ISBN: 80-7194-045-3.
- [39] Bartovská, L.: *Chemická kinetika*. [CD-ROM], VŠCHT Praha, 2008. 253s. 81 obrázkov
- [40] Pouchlý, J.: *Fyzikální chemie makromolekulárních a koloidních soustav*. 3.vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. 205 s. ISBN: 978-80-7080-674-6
- [41] Dhingra, S.S., Marand, E.: Mixed gas transport study through polymeric membranes. *Journal of Membrane Science*, 1988, vol. 141, pp. 45-63.
- [42] Masaro, L., Zhu, X, X.: Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids. *Progree in Polymer Science*, 1999, vol. 24, pp 731-775.
- [43] Crank, J.: *The mathematics of diffusion*. 2<sup>nd</sup> ed. Oxford University Press, 1979. 414p. ISBN 0198534116, 9780198534112
- [44] Novák, J., a kol.: *Fyzikální chemie : bakalářský a magisterský kurz*. 1.vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2008. 2 sv. (260 s., s. 264-506). ISBN: 978-80-7080-675-3
- [45] Michaels, A. S., Parker Jr.,.: Sorption and flow of gases in polyethylene. *Journal of Polymer Science*, 1959, vol. 41, no. 138, pp. 53-71.
- [46] Oshima, R., Biswas, M., Wada, T., Uryu, T.: Hole transport property of poly(2-*N*-carbazolyethyl methacrylate). *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1985, vol. 23, no. 3, pp. 151-154.
- [47] Nobelprize.org: *The Nobel Prize in Physics 1903* [online], [cit 14. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1903/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1903/)
- [48] Scran: *Pierre Curie's piezoelectric chemical balance* [online], [cit 14. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.scran.ac.uk/database/record.php?usi=000-000-529-653-C>
- [49] America Institute of Physics: *Pierre Curie* [online], [cit 14. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.aip.org/history/curie/pierre.htm>
- [50] Atomicarchive.com: *Pierre Curie* [online], [cit 14. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.atomicarchive.com/Bios/PierreCurie.shtml>
- [51] Smith, A. L., Shirazi, H. M.: Principles of quartz crystal microbalance/heat conduction calorimetry : Measurement of the sorption enthalpy of hydrogen in palladium. *Termochimica acta*, 2005, vol. 432, pp. 202-211. ISSN: 0040-6031
- [52] Viitala, t.: *What is a Quartz Crystal Microbalance-QCM* [online], [cit 15. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.pharmaceutical-int.com/categories/qcm-technology/quartz-crystal-microbalance-qcm.asp>
- [53] Wikipedia: *Sauerbrey equation* [online], last revision 27. 3. 2009 [cit. 3. 5. 2009]. Dostupné na www: [http://en.wikipedia.org/wiki/Sauerbrey\\_equation](http://en.wikipedia.org/wiki/Sauerbrey_equation)

- [54] Surface Science and Technology: *Quartz Crystal Microbalance Technique (QCM) with Dissipation Monitoring Changes of both Adsorbed Mass and of Viscoelastic Properties of Adlayer* [online], last revision 28. 12. 2009 [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.surface.mat.ethz.ch/research/biointerfaces/instrumental\\_developments/quartz\\_crystal/](http://www.surface.mat.ethz.ch/research/biointerfaces/instrumental_developments/quartz_crystal/)
- [55] Buck, R. P., Lindner, E., Kutner, W., Incelt, G.: Piezoelectric Chemical Sensors – IUPAC Technical Report, *IUPAC*, 2004, vol. 76, no. 6, pp. 1139-1160.
- [56] *What is a Quartz Crystal Microbalance-QCM*, Technical Note KSV Instruments Ltd., October 2004 Helsinki, Finland.
- [57] Rajković, L.V.: *A New Application of Piezoelectric Crystals for Chemical Analysis Testing of Activated Carbon Materials in a Glas Flow System*. Sixth International Symposium Nikola Tesla, October 18-20, 2006, SASA, Serbia. Dostupné na www: [http://www.tesla-symp06.org/papers/Tesla-Symp06\\_Ljubinka.pdf](http://www.tesla-symp06.org/papers/Tesla-Symp06_Ljubinka.pdf)
- [58] Slovenská agentúra životného prostredia: *Benzén* [online], [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt\\_2004\\_01/informacne\\_listy/62.pdf](http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/62.pdf)
- [59] MERCK: *Benzen* [online], [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/benzen/MDA\\_CHEM-101782/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=benzen&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/benzen/MDA_CHEM-101782/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=benzen&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [60] International Labour Organization: *Benzoyl chloride* [online], last revision April 2000 [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc10/icsc1015.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc10/icsc1015.htm)
- [61] Wikipedia: *Benzoyl chloride* [online], last revision 24. 4. 2009 [cit. 3. 5. 2009]. Dostupné na www: [http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoyl\\_chloride](http://en.wikipedia.org/wiki/Benzoyl_chloride)
- [62] MERCK: *Benzoylchloride* [online], [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/benzoylchlorid/MDA\\_CHEM-801804/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=benzoyl+chlorid&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/benzoylchlorid/MDA_CHEM-801804/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=benzoyl+chlorid&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [63] Chemikalien-Lexikon: *n-Butylamin* [online], letzte Aktualisation 21. 3. 2001 [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.omikron-online.de/cyberchem/cheminfo/0603-lex.htm>
- [64] Piskač, P.: *Butylamín* [online], posledná aktualizácia 2.5.1999 [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.piskac.cz/pavel/recenze/TIS/BUTYLAMIN.RTF>

- [65] MERCK: *Butylamin* [online], [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/butylamin/MDA\\_CHEM-801539/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=butylamin&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/butylamin/MDA_CHEM-801539/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=butylamin&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [66] MERCK: *Cyklohexan* [online], [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/cyklohexan/MDA\\_CHEM-102832/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=cyklohexan&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/cyklohexan/MDA_CHEM-102832/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=cyklohexan&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [67] International Labour Organization: *Cyclohexane* [online], last revision April 1994 [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc02/icsc0242.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc02/icsc0242.htm)
- [68] BC-MCHZ: *Cyklohexylamin technicky* [online], [cit. 15. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.bc-mchz.cz/site/mchz/web.nsf/pages/JMAA-6H5AT3>
- [69] International Chemical Safety Cards: *Cyklohexylamine* [online], last revision 22. 9. 1993 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://www.cdc.gov/niosh/ipcsndut/ndut0245.html>
- [70] MERCK: *Cyklohexylamin* [online], [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/cyklohexylamin/MDA\\_CHEM-802885/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=cyklohexylamin&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/cyklohexylamin/MDA_CHEM-802885/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=cyklohexylamin&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [71] International Labour Organization: *Dichlormethane* [online], last revision April 2000 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc00/icsc0058.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc00/icsc0058.htm)
- [72] MERCK: *Dichlormethan* [online], [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/dichlormethan/MDA\\_CHEM-106044/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=dichlormethan&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/dichlormethan/MDA_CHEM-106044/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=dichlormethan&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [73] International Labour Organisation: *n-Hexane* [online], last revision April 2000 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc02/icsc0279.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc02/icsc0279.htm)
- [74] The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University: *Safety data for hexane* [online], last revision 4.7.2005 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://msds.chem.ox.ac.uk/HE/hexane.html>
- [75] Wikipedia: *Hexane* [online], last revision 17. 4. 2009 [cit. 26. 4. 2009]. Dostupné na www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hexane>

- [76] The Physical and Theoretical Chemistry Laboratory Oxford University: *Safety data for methyl salicylate* [online], last revision 17.6.2005 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://msds.chem.ox.ac.uk/ME/methyl\\_salicylate.html](http://msds.chem.ox.ac.uk/ME/methyl_salicylate.html)
- [77] Wikipedia: *Methyl salicylate* [online], [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: ] <http://en.wikipedia.org/wiki/Methylsalicylate>
- [78] MERCK: *Methylsalicylát* [online], [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/methylsalicylat/MDA\\_CHEM-106070/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=methyl+salicylat&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/methylsalicylat/MDA_CHEM-106070/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=methyl+salicylat&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [79] International Labour Organization: *Pyridine* [online], last revision December 2000 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc03/icsc0323.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc03/icsc0323.htm)
- [80] MERCK: *Pyridin* [online], [cit. 25. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/methylsalicylat/MDA\\_CHEM-106070/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=methyl+salicylat&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/methylsalicylat/MDA_CHEM-106070/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=methyl+salicylat&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [81] International Labour Organization: *Tetrahydrofuran* [online], last revision October 1997 [cit. 20. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc05/icsc0578.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc05/icsc0578.htm)
- [82] MERCK: *Tetrahydrofuran* [online], [cit. 26. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/tetrahydrofuran/MDA\\_CHEM-108114/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=tetrahydrofuran&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/tetrahydrofuran/MDA_CHEM-108114/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=tetrahydrofuran&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [83] International Labour Organization: *Carbon Tetrachloride* [online], last revision April 2000 [cit. 25. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/\\_icsc00/icsc0024.htm](http://www.ilo.org/public/english/protection/safework/cis/products/icsc/dtasht/_icsc00/icsc0024.htm)
- [84] MERCK: *Tetrachlormethan* [online], [cit. 26. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/tetrachlormethan/MDA\\_CHEM-102222/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch\\_NameOrID=tetrachlor+methane&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/tetrachlormethan/MDA_CHEM-102222/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhTl?WFSimpleSearch_NameOrID=tetrachlor+methane&PortalCatalogUUID=MLmb.s1LAPoAAAEWr9gfVhTl&BackButtonText=search+results)
- [85] Wikiperie: *Tetrachlormethan* [online], [cit. 24. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Tetrachlormetan>
- [86] Wikipedia: *Toluene* [online], [cit. 24. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
- [87] Documentatio on monitoring and evaluating environmental impact: *Toluene* [online], [cit. 24. 11. 2008]. Dostupné na www: <http://144.16.93.203/energy/HC270799/HDL/ENV/enven/vol364.htm>

- [88] MERCK: *Toluen* [online], [cit. 26. 11. 2008]. Dostupné na www: [http://www.merck-chemicals.cz/toluen/MDA\\_CHEM-108323/p\\_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhT1?WFSimpleSearch\\_NameOrID=toluen&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhT1&BackButtonText=search+results](http://www.merck-chemicals.cz/toluen/MDA_CHEM-108323/p_jBWb.s1LX0QAAAEWc9UfVhT1?WFSimpleSearch_NameOrID=toluen&PortalCatalogUUID=t02b.s1LX0MAAAEWc9UfVhT1&BackButtonText=search+results)

## 10 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

$A$	plocha materiálu vystavená pôsobeniu penetrantu
$A$	frekvenčný faktor
$A$	plocha
$a$	adsorbované množstvo látky
$a_B$	aktivita adsorbujúcej látky B
$a_m$	množstvo plynu
ASTM D6978	predpis
ASTM F739	predpis
AT	adsorpčná textília
$a_{m1}, b_1, a_{m2}, b_2$	konštanty Langmuirovej rovnice
BARIERTEST	meracie zariadenie
$b$	konštanta
BET	Brunauer, Emmet a Teller
BAW	(Bulk Acoustic Wave sensor ) objemovo akustický vlnový oscilátor
$C$	konštanta
$C$	koncentrácia penetrantu
$c$	koncentrácia
$C_1, C_2$	koncentrácia
$\Delta c$	rozdiel koncentrácií na vstupnej a výstupnej strane materiálu
$^{\circ}C$	jednotka teploty
$c_B$	povrchová koncentrácia už adsorbovanej látky B
$CED$	hustota kohéznej energie polyméru
$C'_H$	úroveň nasýtenia
$cm^3$	jednotka objemu
$c_n$	koncentrácia neobsadených aktívnych centier
$CO_2$	oxid uhličitý
CSN	centrálny nervový systém
ČOV	čističička odpadových vôd
ČSN EN ISO 6529	norma
$C_6H_6$	Benzén
$C_7H_5ClO$	Benzoylchlorid



$C_6H_5COCl$	Benzoylchlorid
$C_4H_{11}N$	Butylamín
$C_6H_{12}$	Cyklohexán
$C_6H_{13}N$	Cyklohexylamín
$C_6H_{11}NH_2$	Cyklohexylamín
$CH_2Cl_2$	Dichlórmetán
$C_6H_{14}$	Hexán
$C_8H_8O_3$	Metylsalicylát
$C_5H_5N$	Pyridín
$C_4H_8O$	Tetrahydrofuran
$CCl_4$	Tetrachlorcarbon
$C_7H_8$	Toluén
$D$	difúzny koeficient, koeficient permeability
$D_o$	frekvenčný faktor
$df$	prírastok frekvencie
$E_B$	aktivačná energia adsorbovanej látky B
$E_d$	aktivačná energia difúzie
$F$	rýchlosť toku penetrantu
$f$	frekvencia
$f_L$	frekvencia kryštálu
$f_U$	frekvencia vynaložená kryštálom
$\Delta f$	zmena frekvencie
$\Delta f_0$	rezonančná frekvencia
$g$	jednotka hmotnosti
$\Delta G_m$	Gibbsovej energie
HDPE	typy polyetylénu s vysokou hustotou
$-\Delta H_s$	zmena entalpie
Hz	jednotka frekvencie
ISO 6529	norma
JP 90	druh polymérneho materiálu
K 0126	druh polymérneho materiálu
$K_B$	rovnovážna koncentrácia adsorpcie
$k$	konštanta
KN	sklon ku korózií pri napätí

Kr 121	druh polymérneho materiálu
Kr 128	druh polymérneho materiálu
$l$	hrúbka materiálu
$\Delta l$	hrúbka polymérnej membrány
LDPE	typy polyetylénu s nízkou hustotou
LD <sub>50</sub>	množstvo (koncentrácia) látky pri ktorej dôjde k úhynu polovice testovaných jedincov
L-V-B	druh polymérneho materiálu
$\Delta m$	zmena hmotnosti
Magic XBC	vyhodnocovacie zariadenie
$m_{ads}$	množstvo adsorbovaného plynu pri rovnovážnom tlaku
$\Delta m_g / \Delta t$	transportná rýchlosť penetrantu,
min	jednotka času
$n$	konštanta
NIOSH v. 2.4.1	kalkulátor (vyhodnocovací program)
$N_q$	konštanta
OPCH 05	druh polymérneho materiálu
$P$	priepustnosť materiálu
$P$	koeficient permeability
$p$	tlak
P1, P2	tlak
$\Delta p$	rozdiel tlakov na vstupnej a výstupnej strane materiálu
$p$	rovnovážny tlak
$p^0$	tlak nasýtenej pary
PET	polyetyléntereftalát
PE	druh polymérneho materiálu
PIEZOTEST	meracie zariadenie
$p_{rel}$	relatívny tlak
$Q$	množstvo prenikajúcej látky (penetrantu)
QCM	(Quartz Crystal Microbalance) kremenný kryštál
$q_a$	adsorpčné teplo
$q_k$	kondenzačné teplo
$R$	plynová konštanta
RD	rezistenčná doba materiálu

$S$	koeficient rozpustnosti
SOKRATES	akrylátové spojivo
$t$	čas permeácie
$T$	absolútne teplo
$T_b$	teplota krehnutia
$T_g$	teplota skelného prechodu
TL	testovacia látka
TMS	(Thicknis Shear Mode ) rezonátor s hrúbkou strihnutím módom
$\Delta U$	aktivačná energia
ULFA	nosná textília
$V$	objem
$v_{ads}$	objem adsorbovanej fáze
VTÚO Brno	vojenský technický ústav ochrany Brno
$x$	priestorová súradnica kolmá k ploche.
$\beta$	faktor fixácie reťazca
$\delta$	parametru rozpustnosti
$\varphi_p$	objemový zlomok polyméru v zmesi s rozpúšťadlom
$\Phi$	adsorpčný potenciál
$\rho_l$	hustota kondenzovaného plynu
$\chi$	interakčný parameter, Hugginsova konštanta
$\mu_f$	strižný modul filmu
$\mu_g$	jednotka hmotnosti
$\mu_L$	viskozita kvapaliny
$\mu_l$	jednotka objemu
$\mu_q$	strižný modul kremeňa
$\tau$	faktor krivosti
$\rho_L$	hustota kvapaliny
$\rho_q$	hustota kremeňa (2,648 g/cm <sup>3</sup> )
$f_L$	frekvencia kryštálu
$f_U$	frekvencia vynaložená kryštálom



F – Vysoko horľavý



T – Toxický



C – Žieravý



N – Nebezpečný pre životné prostredie



Xn – Zdraviu škodlivý



Xi – Dráždivý

## 11 ZOZNAM TABULIEK

<b>Tabuľka 1</b>	Najdôležitejšie objavy v histórii chémie polymérov [1]	11
<b>Tabuľka 2</b>	Klasifikácia ochranných odevov [6]	14
<b>Tabuľka 3</b>	Chemická odolnosť polymérnych materiálov	16
<b>Tabuľka 4</b>	Benzén	41
<b>Tabuľka 5</b>	Benzoylchlorid	42
<b>Tabuľka 6</b>	Butylamín	43
<b>Tabuľka 7</b>	Cyklohexán	44
<b>Tabuľka 8</b>	Cyklohexylamín	45
<b>Tabuľka 9</b>	Dichlórmetán	46
<b>Tabuľka 10</b>	Hexán	47
<b>Tabuľka 11</b>	Metylsalicylát	48
<b>Tabuľka 12</b>	Pyridín	49
<b>Tabuľka 13</b>	Tetrahydrofuran	50
<b>Tabuľka 14</b>	Tetrachlórcarbón	51
<b>Tabuľka 15</b>	Toluén	52
<b>Tabuľka 16</b>	AT (príloha 1)	99
<b>Tabuľka 17</b>	Saratoga (príloha 1)	99
<b>Tabuľka 18</b>	JP 90 (príloha 1)	99
<b>Tabuľka 19</b>	K 0126 (príloha 1)	99
<b>Tabuľka 20</b>	Kr 121, Kr 128 (príloha 1)	99
<b>Tabuľka 21</b>	L-V-B (príloha 1)	99
<b>Tabuľka 22</b>	OPCH 05 (príloha 1)	100
<b>Tabuľka 23</b>	PE (príloha 1)	100
<b>Tabuľka 24</b>	Technické parametre GRYF XBC-8 Magic	63
<b>Tabuľka 25</b>	Kalibračné hodnoty cyklohexánu	65
<b>Tabuľka 26</b>	Rovnice regresie a faktory spoľahlivosti cyklohexánu pre jednotlivé QCM detektory	66
<b>Tabuľka 27</b>	Príklady permeačných hodnôt pre permeáciu dichlórmetánu materiálom Kr 121	71
<b>Tabuľka 28</b>	Rezistenčné doby PE	72
<b>Tabuľka 29</b>	Rezistenčné doby PE + AT	72

<b>Tabuľka 30</b> Rezistenčné doby PE + SA	73
<b>Tabuľka 31</b> Rezistenčné doby JP 90	73
<b>Tabuľka 32</b> Rezistenčné doby JP 90 + SA	74
<b>Tabuľka 33</b> Rezistenčné doby OPCH 05	74
<b>Tabuľka 34</b> Rezistenčné doby K 0126	75
<b>Tabuľka 35</b> Rezistenčné doby Kr 121	75
<b>Tabuľka 36</b> Rezistenčné doby Kr 128	76
<b>Tabuľka 37</b> Rezistenčné doby L-V-B	76

## 12 ZOZNAM OBRÁZKOV

<b>Obrázok 1</b> <i>Delenie polymérov</i> [1]	12
<b>Obrázok 2</b> <i>Polyetylén</i> [11]	15
<b>Obrázok 3</b> <i>Polypropylén</i> [12, 14]	16
<b>Obrázok 4</b> <i>Polyvinylchlorid</i> [15]	17
<b>Obrázok 5</b> <i>Polystyrén</i> [4, 18]	17
<b>Obrázok 6</b> <i>Polytetrafluóretylén</i> [19]	18
<b>Obrázok 7</b> <i>Polyvinylacetát</i> [20]	18
<b>Obrázok 8</b> <i>Polyvinylalkohol</i> [22, 23]	19
<b>Obrázok 9</b> <i>Polymetylmetakrylát</i> [24, 25]	19
<b>Obrázok 10</b> <i>Polyetylentereftalat</i> [26, 27]	19
<b>Obrázok 11</b> <i>Polyamidy</i> [29, 30]	20
<b>Obrázok 12</b> <i>Polyuretány</i> [32, 33]	20
<b>Obrázok 13</b> <i>Schéma permeačného a difúzneho procesu polymérnou membránou</i>	21
<b>Obrázok 14</b> <i>Priklady adsorpčných izoteriem, izobár a izostier</i> [37]	24
<b>Obrázok 15</b> <i>Freundlichova izoterma</i> [37]	25
<b>Obrázok 16</b> <i>Langmuirova izoterma</i> [37]	25
<b>Obrázok 17</b> <i>Adsorpčné izotermy pre viacvrstvovú adsorpciu</i> <i>(a) pre <math> q_a  &gt;  q_k </math> (<math>C &gt; 1</math>), (b) pre <math> q_a  &lt;  q_k </math> (<math>C &lt; 1</math>)</i> [40]	27
<b>Obrázok 18</b> <i>Ekvipotenciálne plochy (a) nad rovinným povrchom, (b) nad povrchom</i> <i>pórovitého materiálu, charakteristická krivka</i> [37, 40]	28
<b>Obrázok 19</b> <i>Izotermy pre adsorpciu s kapilárnou kondenzáciou (čiarkovaná časť</i> <i>ukazuje priebeh bez kondenzácie)</i> [40]	29
<b>Obrázok 20</b> <i>Curieho piezoelektrické chemické mikrováhy</i> [48]	39
<b>Obrázok 21</b> <i>Srdce QCM</i>	39
<b>Obrázok 22</b> <i>Adsorpčná textília AT</i>	53
<b>Obrázok 23</b> <i>Materiál Saratoga</i>	53
<b>Obrázok 24</b> <i>JP 90</i>	54
<b>Obrázok 25</b> <i>K 0126</i>	54
<b>Obrázok 26</b> <i>Kr 121, Kr 128</i>	55
<b>Obrázok 27</b> <i>L-V-B</i>	55
<b>Obrázok 28</b> <i>OPCH 05</i>	56

<b>Obrázok 29</b> <i>PE</i>	56
<b>Obrázok 30</b> <i>Schéma zariadenia PIEZOT. pre meranie v statických podmienkach</i>	58
<b>Obrázok 31</b> <i>Teflonová permeačná cela s QCM detektorom s polymérou vrstvou, určená na meranie v statických podmienkach</i>	59
<b>Obrázok 32</b> <i>Rôzne spôsoby kontaminácie materiálu pri meraní permeácie: A – kvapalinou na definovanej ploche, B – kvapkami, C – nasýtenými parami</i>	60
<b>Obrázok 33</b> <i>Jednotlivé časti permeačnej cely a zložená cela pripravená na meranie</i>	61
<b>Obrázok 34</b> <i>Vysekávač vzorky a hydraulický lis</i>	62
<b>Obrázok 35</b> <i>Kruhový držiak na vzorku</i>	62
<b>Obrázok 36</b> <i>Hlavný ovládací panel GRYF XBC-8 Magic</i>	64
<b>Obrázok 37</b> <i>Začiatok merania a popis skúšky</i>	64
<b>Obrázok 38</b> <i>Ukážka výslednej permeačnej krivky a záznam výsledkov</i>	65
<b>Obrázok 39</b> <i>Kalibrácia cyklohexán</i>	66
<b>Obrázok 40</b> <i>Permeačná krivka benzoylchloridu materiálom OPCH 05</i>	67
<b>Obrázok 41</b> <i>Permeačná krivka benzoylchloridu materiálom OPCH 05</i>	68
<b>Obrázok 42</b> <i>Typická permeačná krivka</i>	68
<b>Obrázok 43</b> <i>Spustenie kalkulátora, voľba importu nameraných hodnôt</i>	69
<b>Obrázok 44</b> <i>Nastavenie parametrov kalkulátora</i>	69
<b>Obrázok 45</b> <i>Vykreslená permeačná krivka a formulár pre vytvorenie protokolu</i>	70
<b>Obrázok 46</b> <i>Výsledný permeačný protokol</i>	70



## 13 ZOZNAM PRÍLOH

<b>Príloha 1</b> <i>Tabuľky s popisom reálnych vlastností testovaných polymérnych materiálov</i>	98
<b>Príloha 2</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre PE</i>	100
<b>Príloha 3</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre PE</i>	102
<b>Príloha 4</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre PE + AT</i>	105
<b>Príloha 5</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre PE + AT</i>	107
<b>Príloha 6</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre PE + SA</i>	109
<b>Príloha 7</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre PE + SA</i>	111
<b>Príloha 8</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre JP 90</i>	113
<b>Príloha 9</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre JP 90</i>	116
<b>Príloha 10</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre JP 90 + SA</i>	118
<b>Príloha 11</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre JP 90 + SA</i>	120
<b>Príloha 12</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre OPCH 05</i>	122
<b>Príloha 13</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre JP 90 + SA</i>	124
<b>Príloha 14</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre K 0126</i>	126
<b>Príloha 15</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre K 0126</i>	128
<b>Príloha 16</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre Kr 121</i>	130
<b>Príloha 17</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre Kr 121</i>	131
<b>Príloha 18</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre Kr 128</i>	132

<b>Príloha 19</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre Kr 128</i>	133
<b>Príloha 20</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie <math>df</math> (Hz) na čase <math>t</math> (min) pre L-V-B</i>	134
<b>Príloha 21</b> <i>Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie <math>c</math> (mg/l) na čase <math>t</math> (min) pre L-V-B</i>	136

**Príloha 1** *Tabuľky s popisom reálnych vlastností testovaných polymérnych materiálov*

**Tabuľka 16**

<b>AT</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	0,4448	1,67
<b>2</b>	0,3553	1,60
<b>3</b>	0,3586	1,69
<b>4</b>	0,3707	1,68
<b>5</b>	0,3776	1,61
<b>Priemer</b>	0,3814	1,65
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
194		

**Tabuľka 17**

<b>Saratoga</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	0,797	1,12
<b>2</b>	0,7838	1,10
<b>3</b>	0,7893	1,13
<b>4</b>	0,7655	1,10
<b>5</b>	0,7712	1,09
<b>Priemer</b>	0,7814	1,11
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
398		

**Tabuľka 18**

<b>JP 90</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	0,1981	0,12
<b>2</b>	0,1995	0,15
<b>3</b>	0,1982	0,18
<b>4</b>	0,1986	0,15
<b>5</b>	0,1971	0,15
<b>Priemer</b>	0,1983	0,15
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
101		

**Tabuľka 19**

<b>K 0126</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	1,0829	0,51
<b>2</b>	1,0841	0,52
<b>3</b>	1,0847	0,50
<b>4</b>	1,0880	0,51
<b>5</b>	1,0956	0,53
<b>Priemer</b>	1,0871	0,51
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
554		

**Tabuľka 20**

<b>Kr 121, Kr 128</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	0,7191	0,50
<b>2</b>	0,7282	0,52
<b>3</b>	0,7466	0,56
<b>4</b>	0,7194	0,63
<b>5</b>	0,7626	0,53
<b>Priemer</b>	0,7352	0,55
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
375		

**Tabuľka 21**

<b>L-V-B</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	0,6276	0,31
<b>2</b>	0,6283	0,30
<b>3</b>	0,6481	0,29
<b>4</b>	0,646	0,30
<b>5</b>	0,6486	0,30
<b>Priemer</b>	0,6397	0,30
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
326		

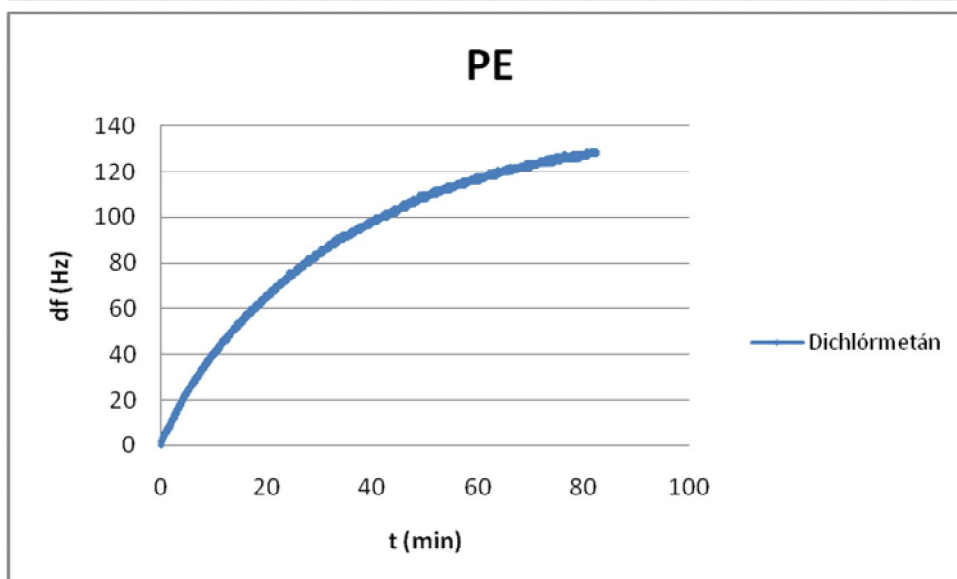
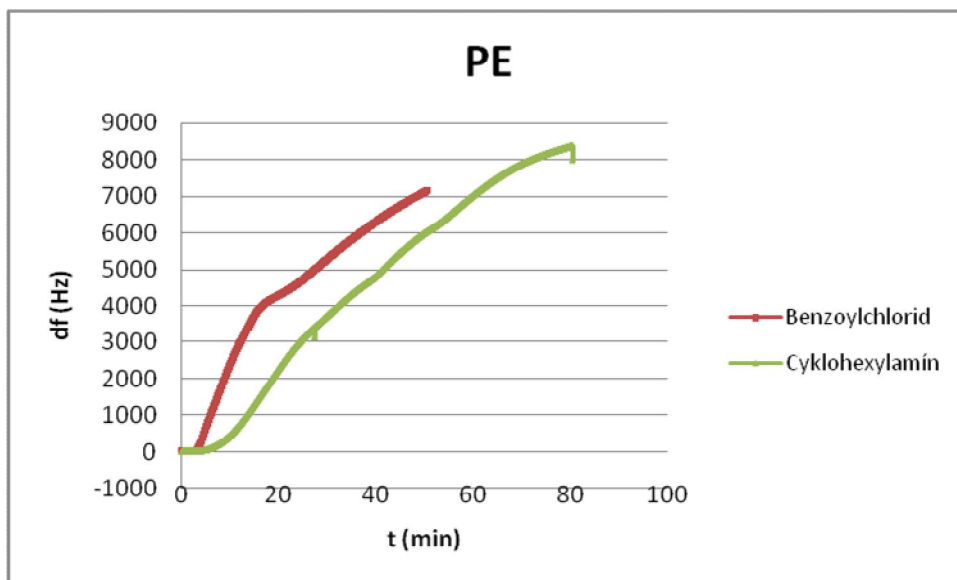
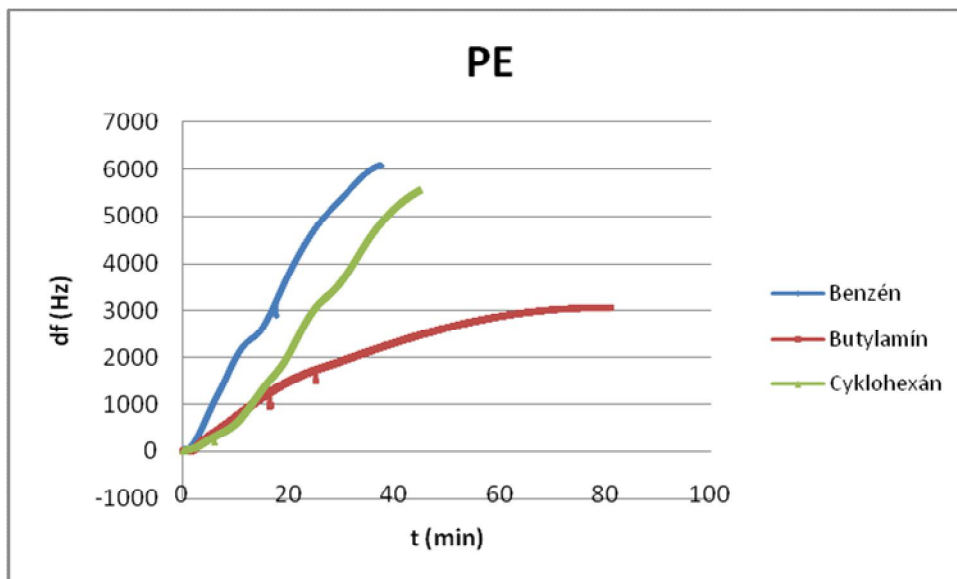
**Tabuľka 22**

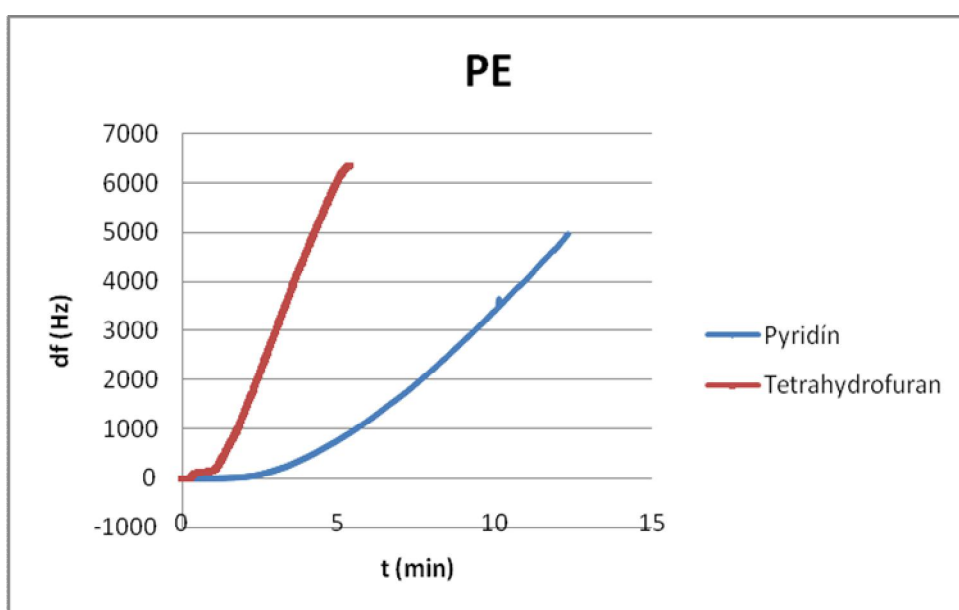
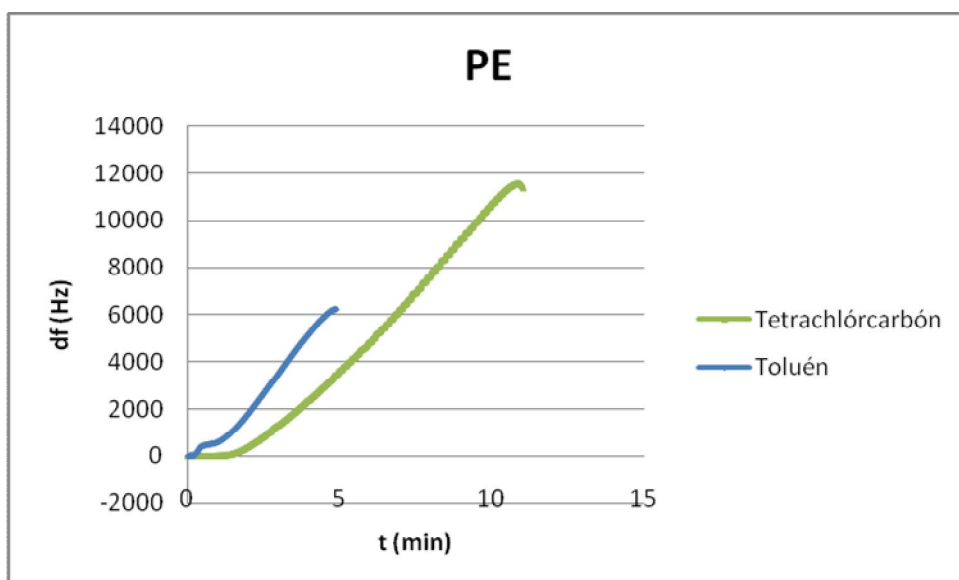
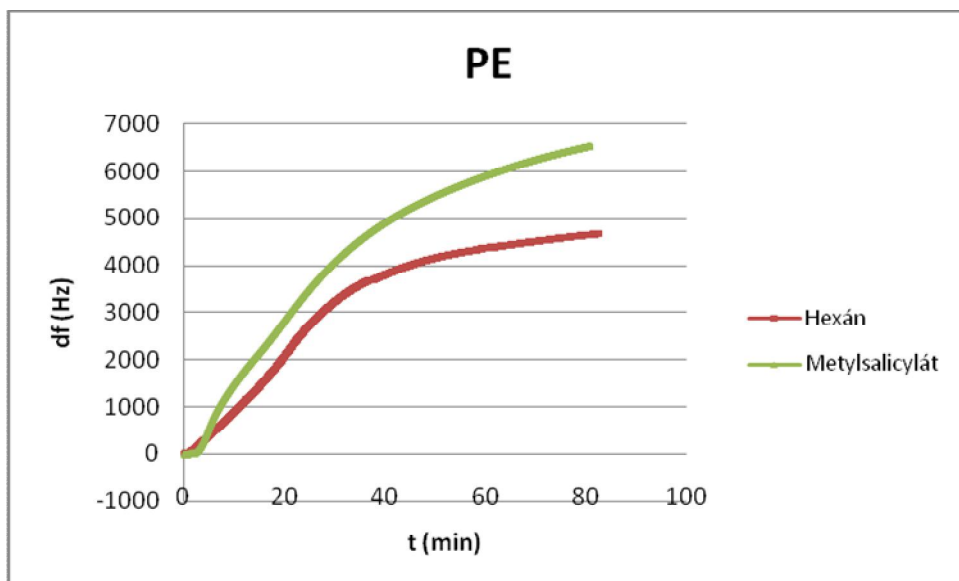
<b>OPCH 05</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
1	0,7091	0,38
2	0,7282	0,35
3	0,7066	0,38
4	0,7194	0,39
5	0,7126	0,37
<b>Priemer</b>	0,7152	0,37
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
364		

**Tabuľka 23**

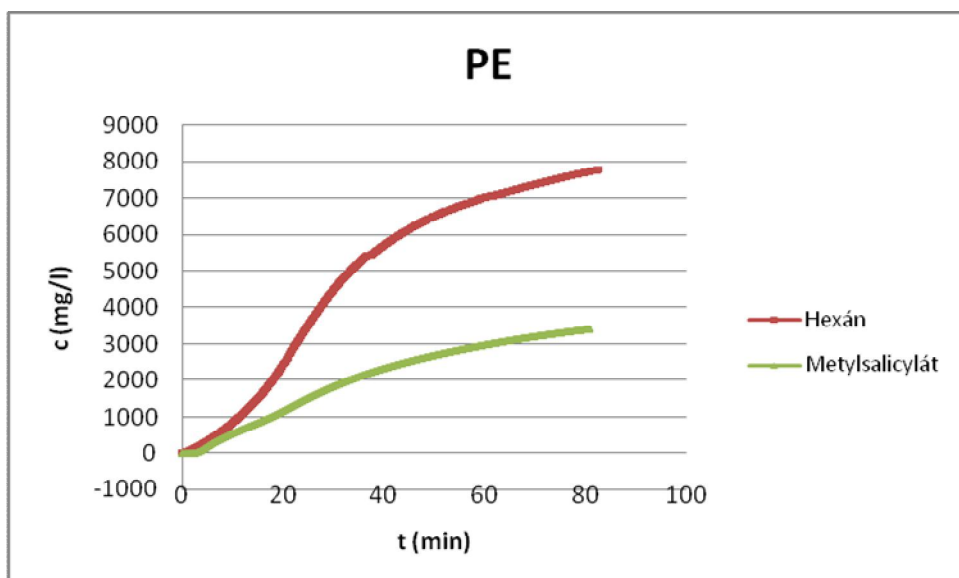
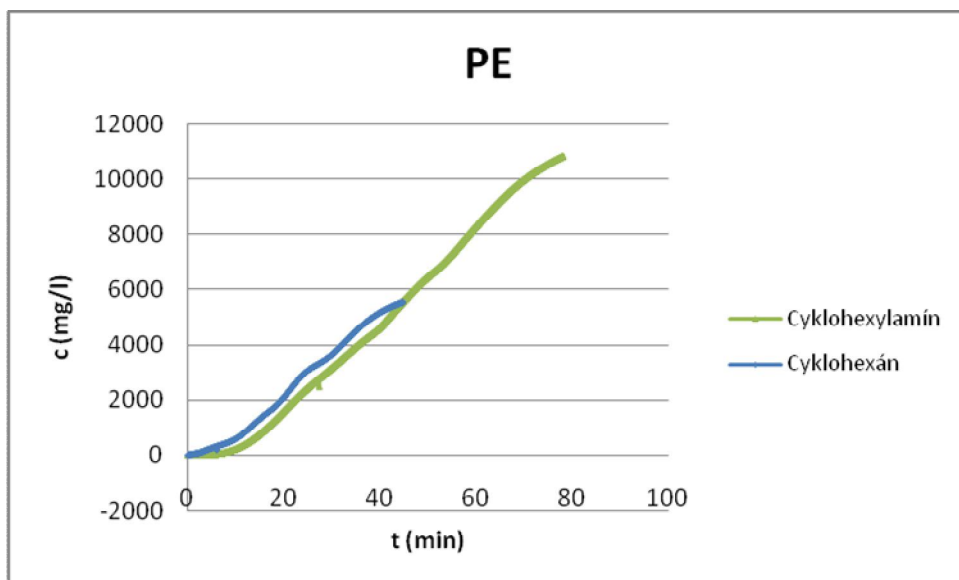
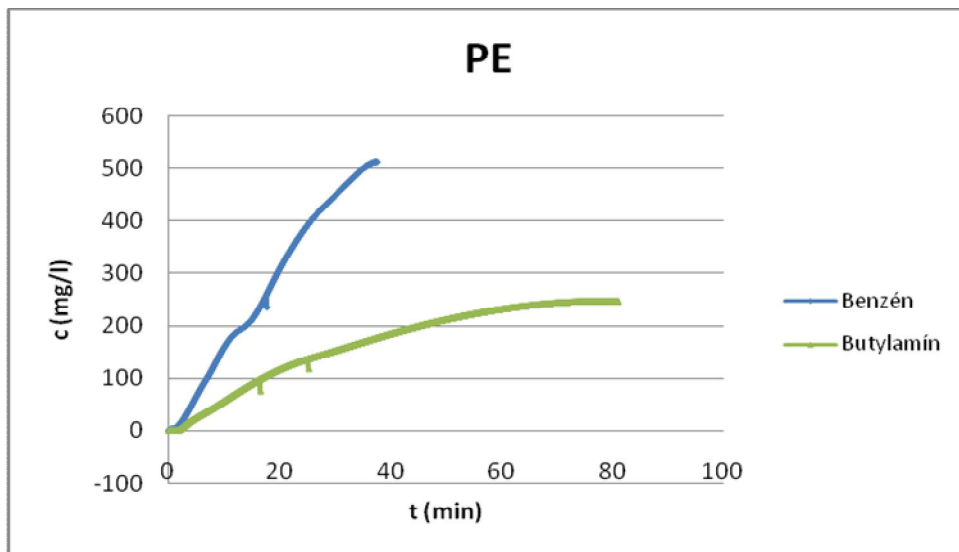
<b>PE</b>		
<b>Vzorka</b>	<b>m (g)</b>	<b>d (mm)</b>
<b>1</b>	0,1028	0,09
<b>2</b>	0,1004	0,10
<b>3</b>	0,1036	0,10
<b>4</b>	0,0996	0,09
<b>5</b>	0,0986	0,10
<b>Priemer</b>	0,1010	0,10
<b>Plošná hmotnosť vzorky (g/m<sup>2</sup>)</b>		
51		

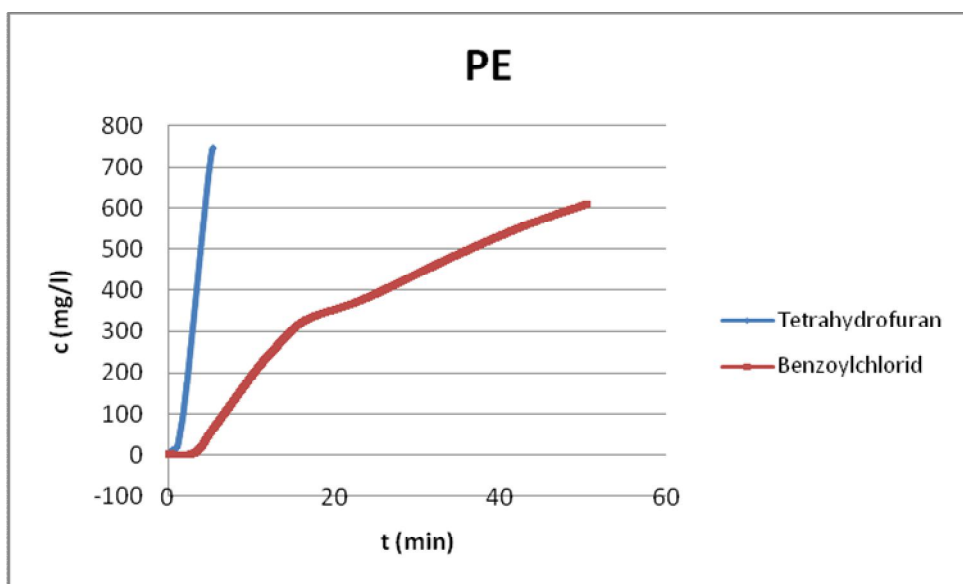
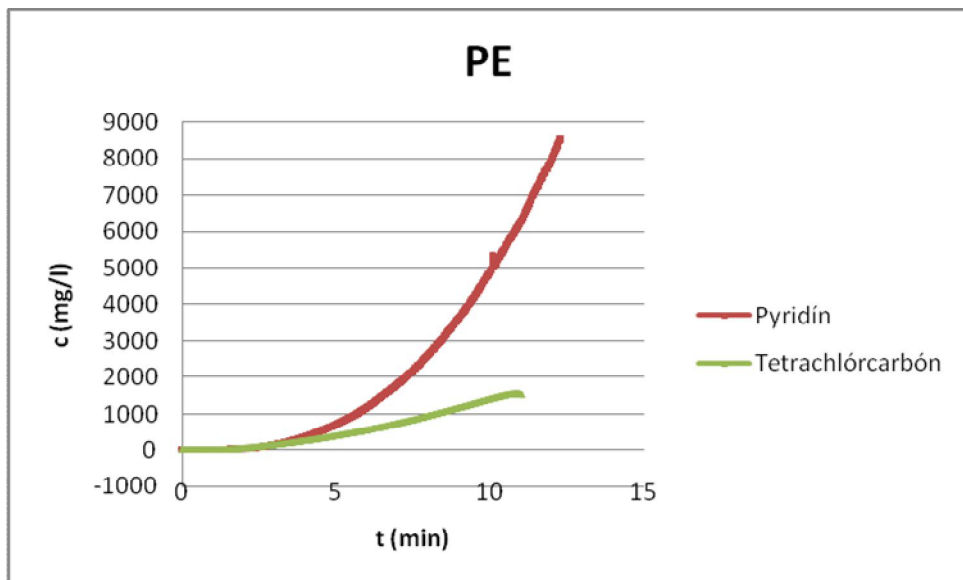
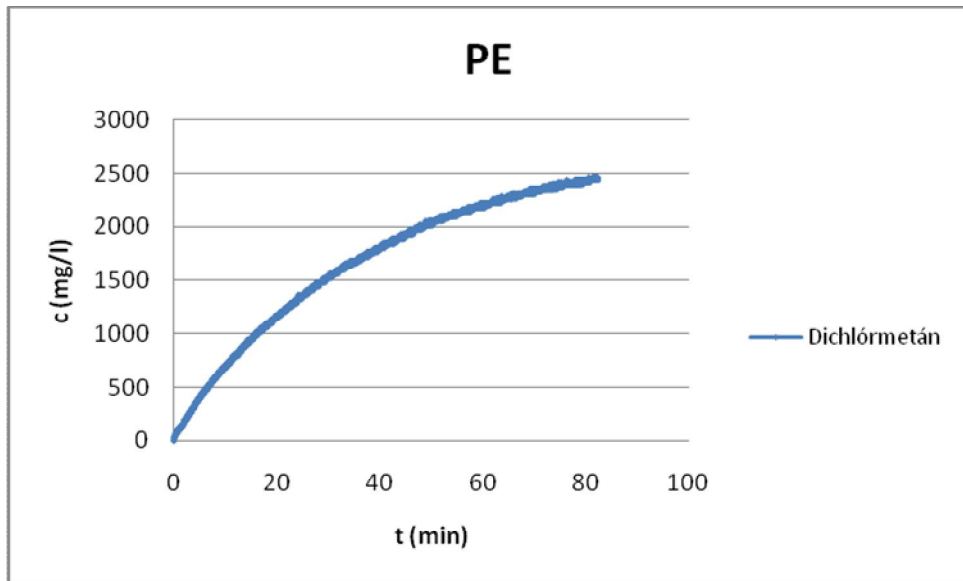
**Príloha 2** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre PE



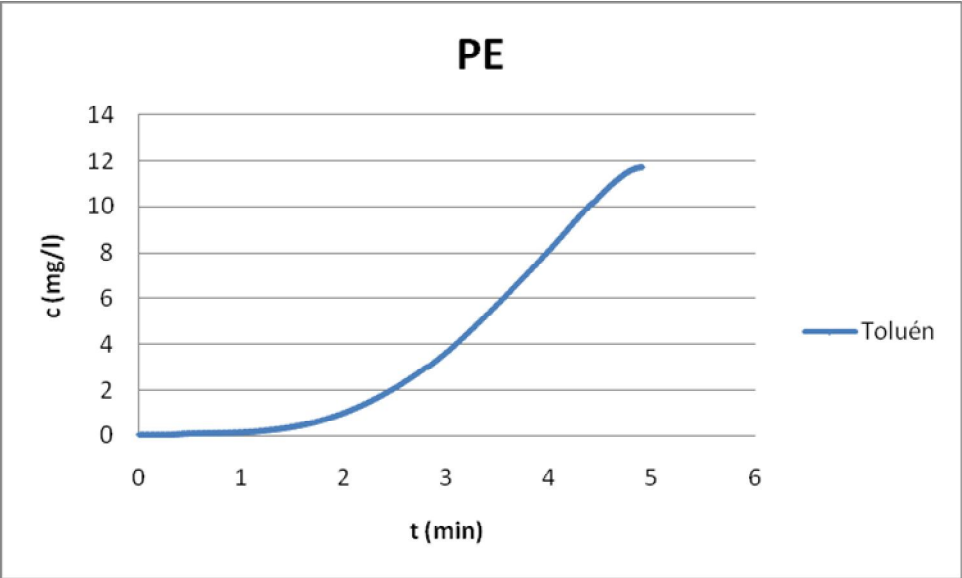


**Príloha 3** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre PE

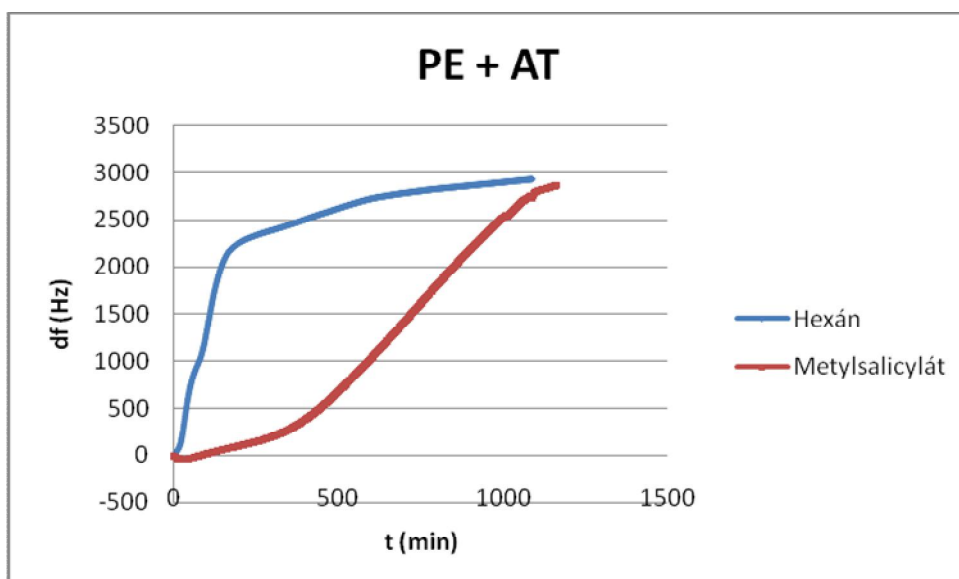
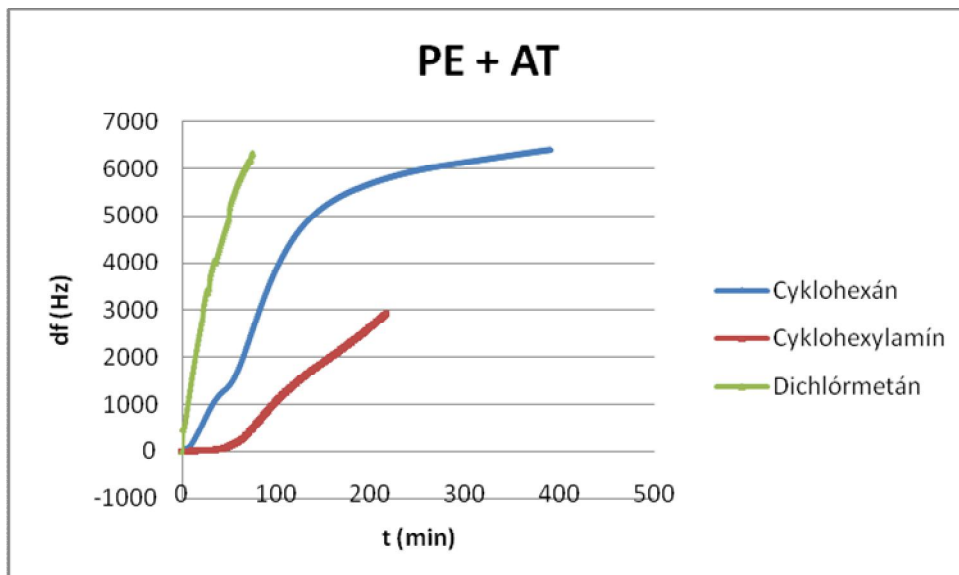
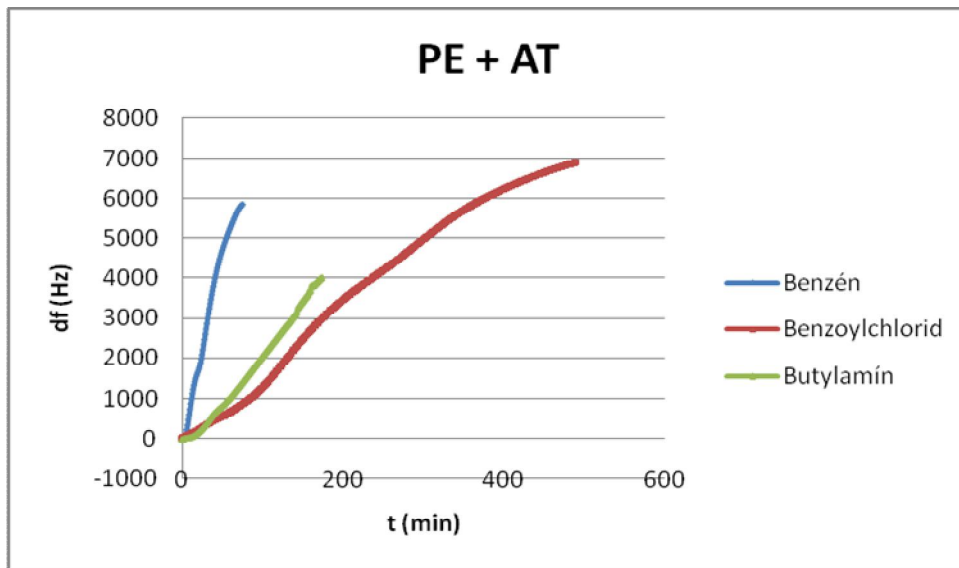


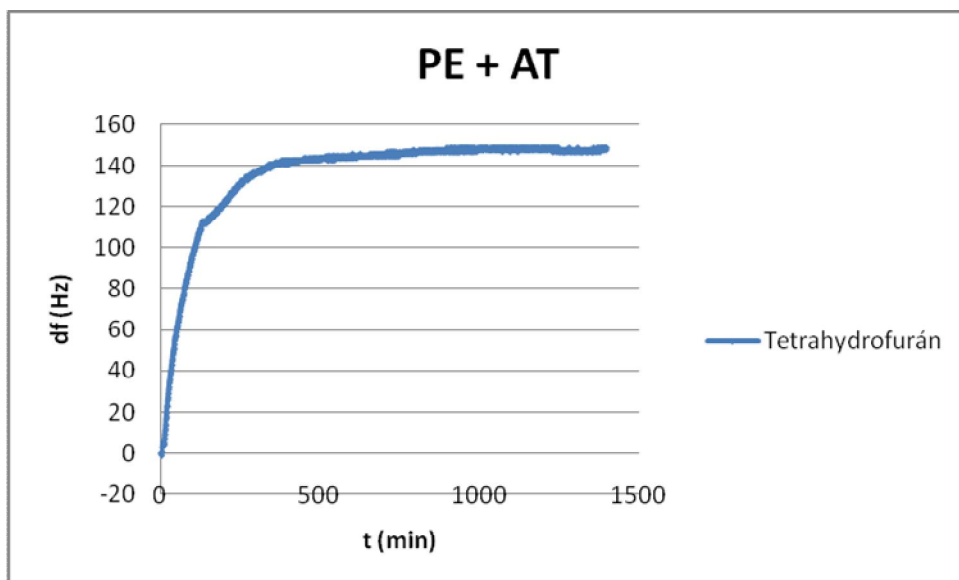
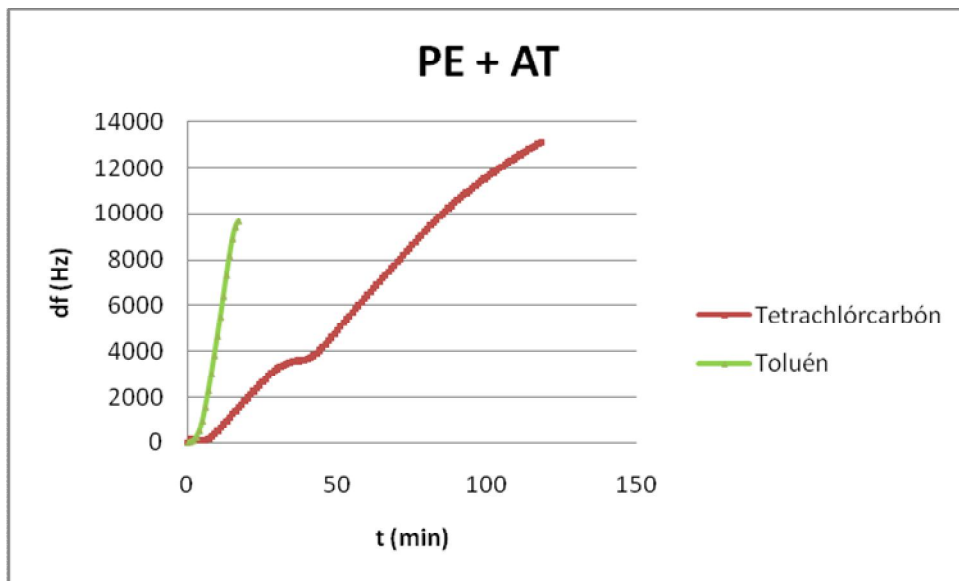




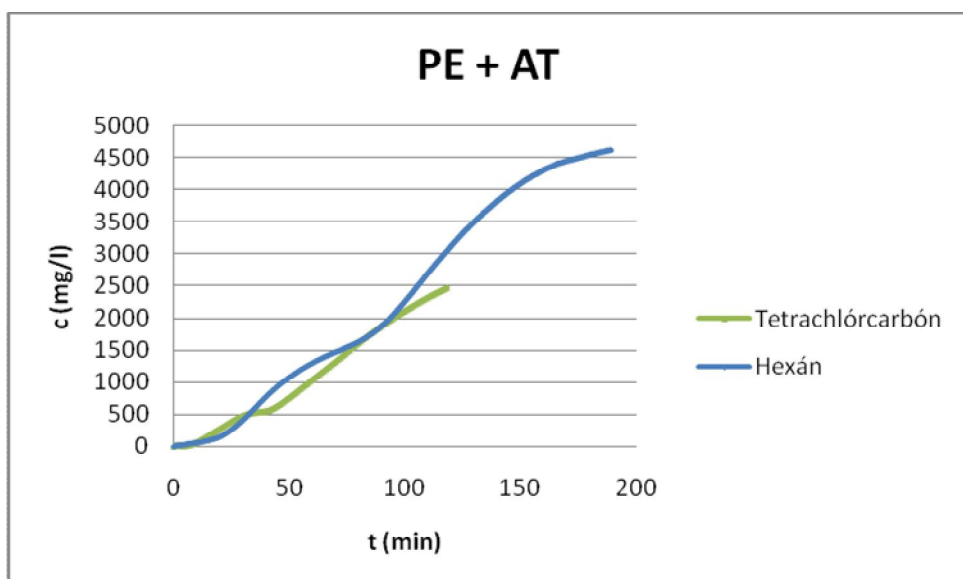
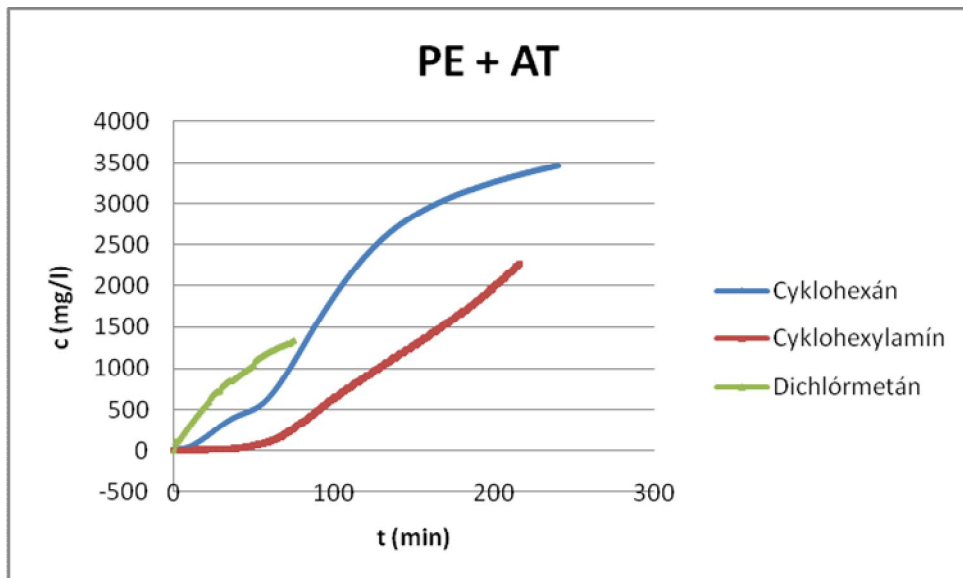
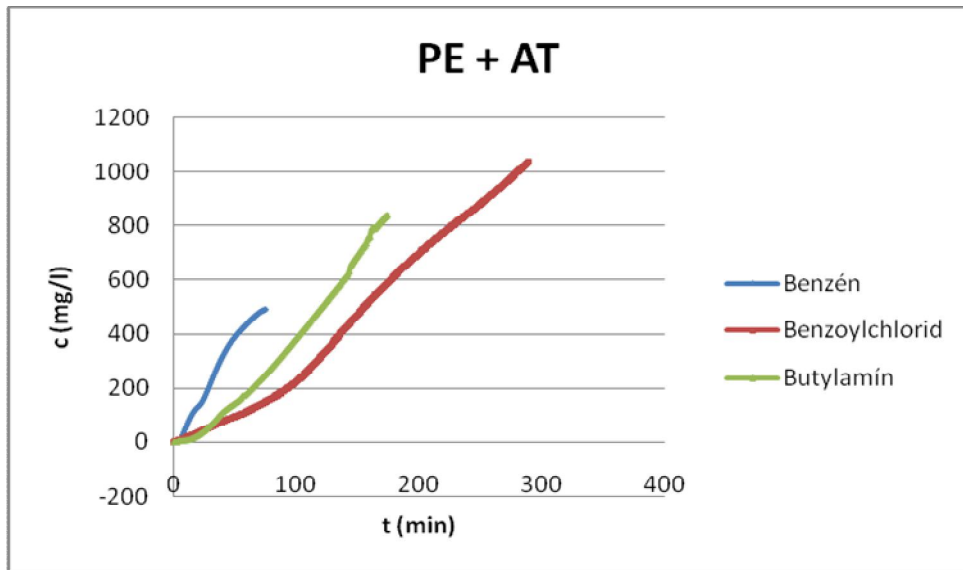


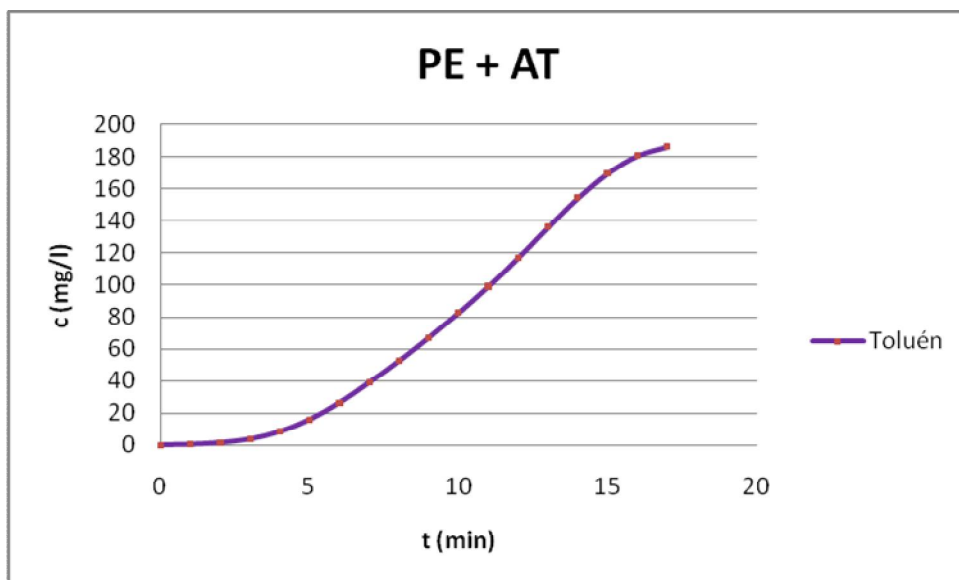
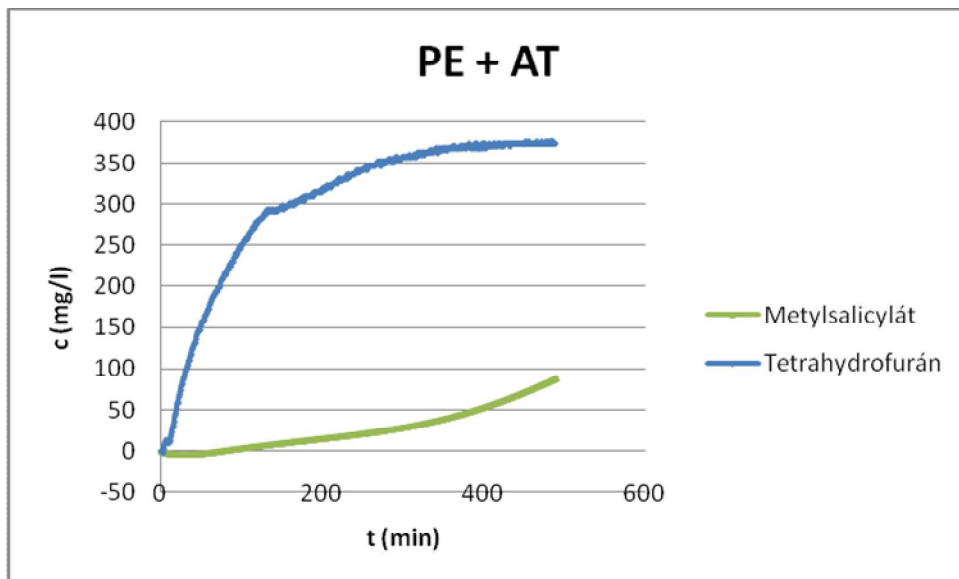
**Príloha 4** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre PE + AT



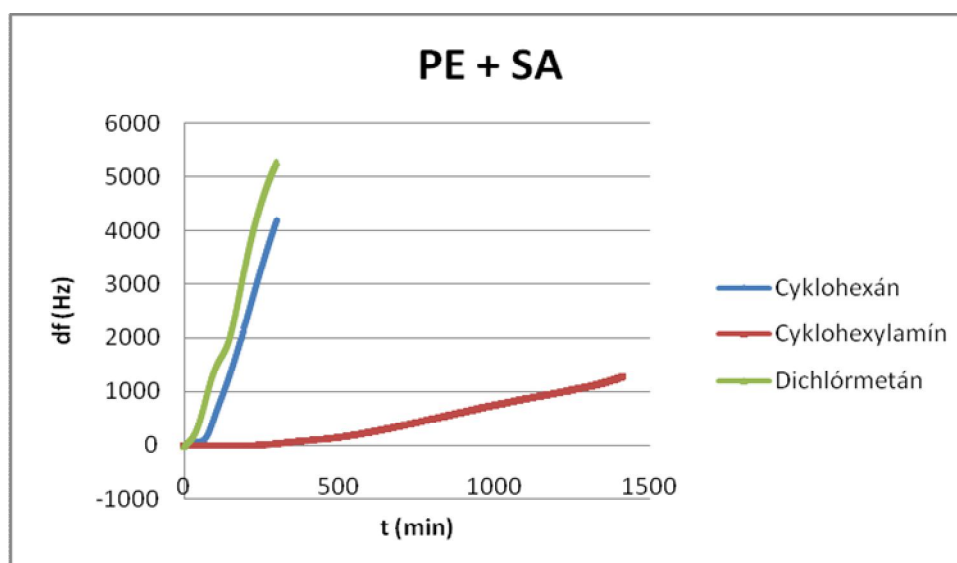
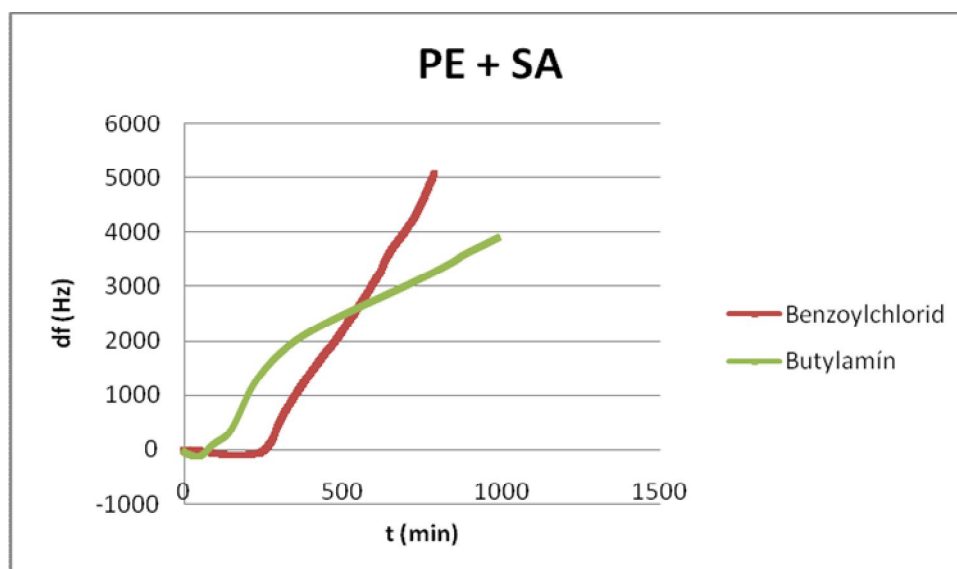
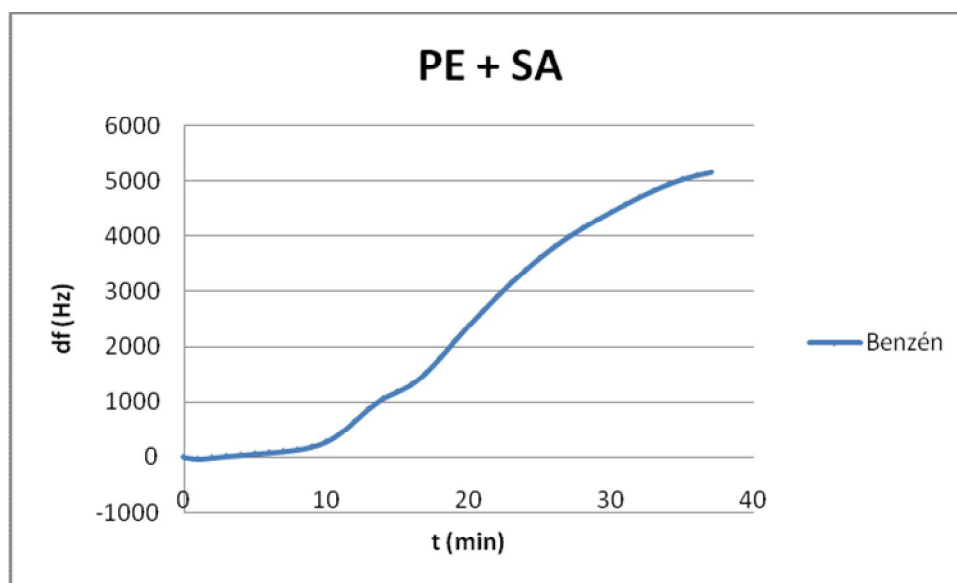


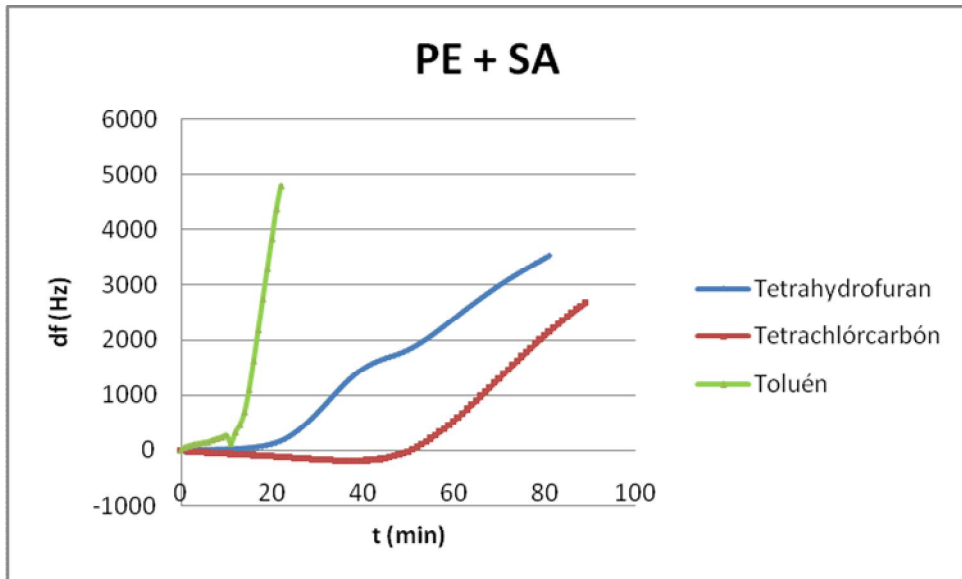
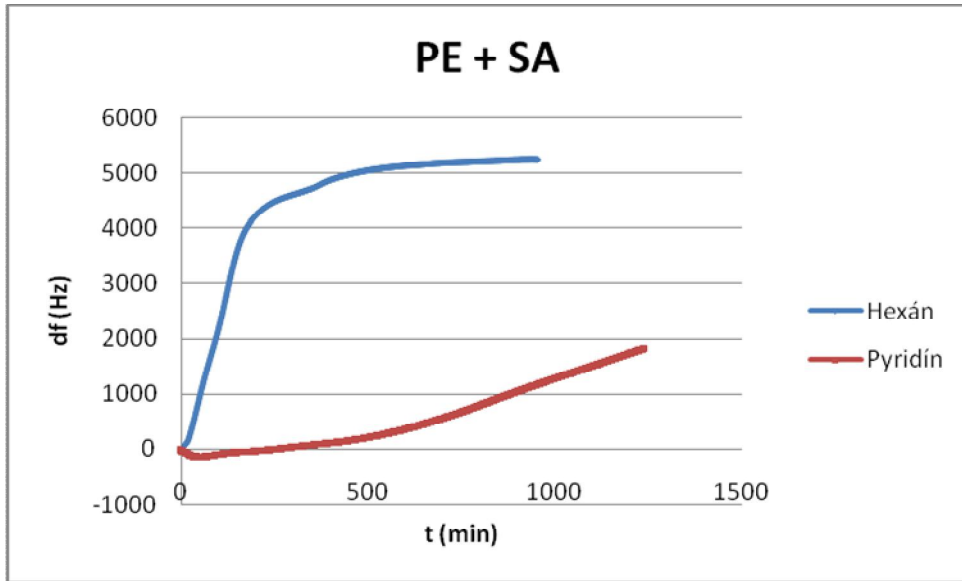
**Príloha 5** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre PE + AT



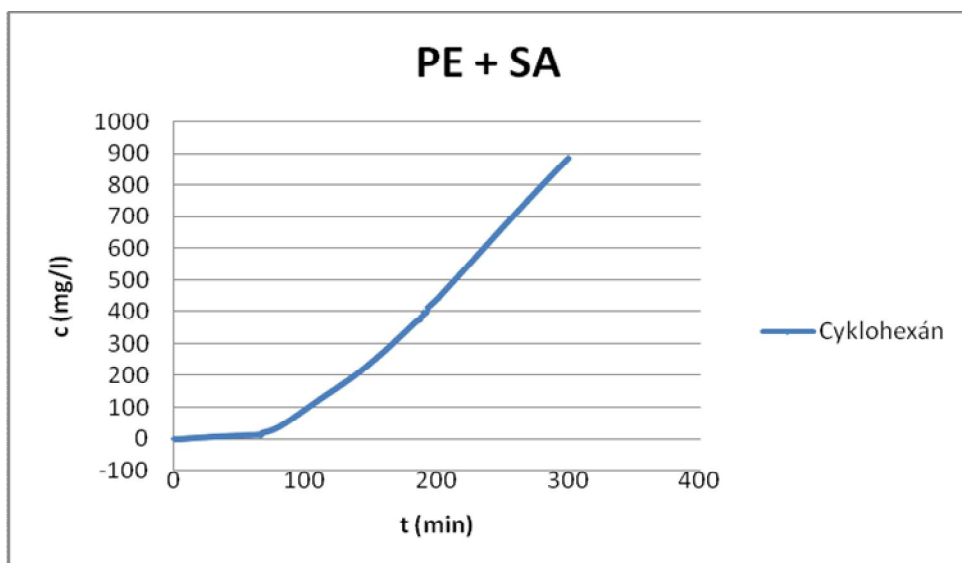
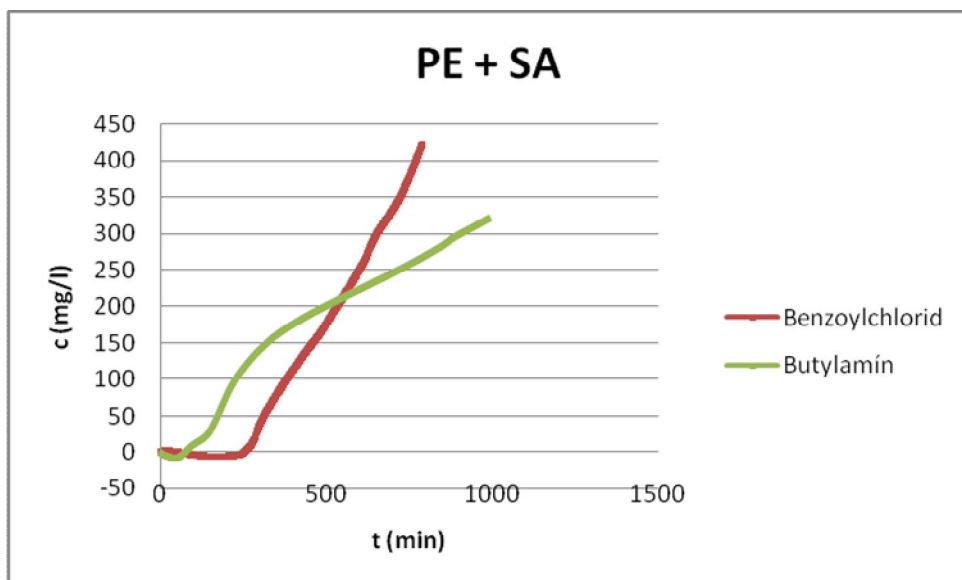
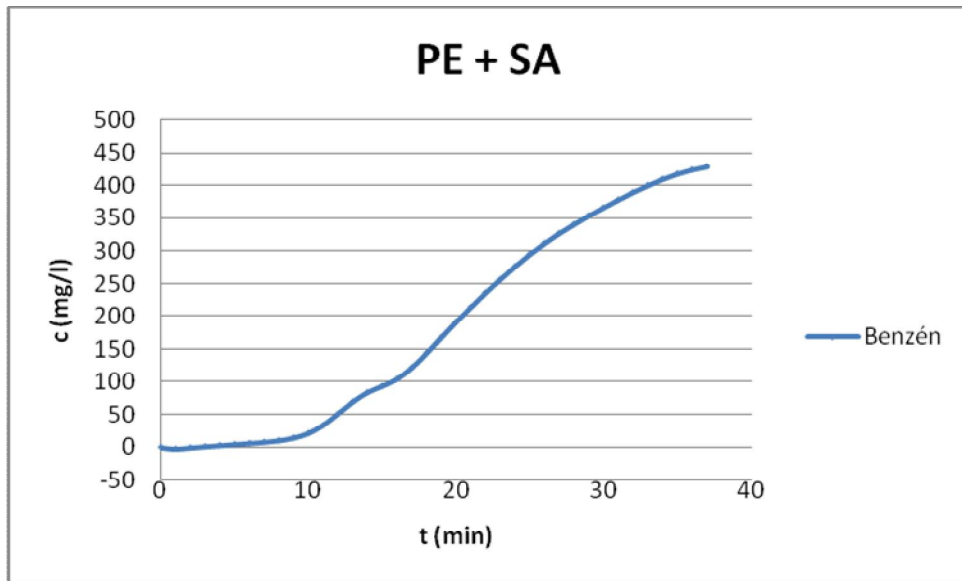


**Príloha 6** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre PE + SA

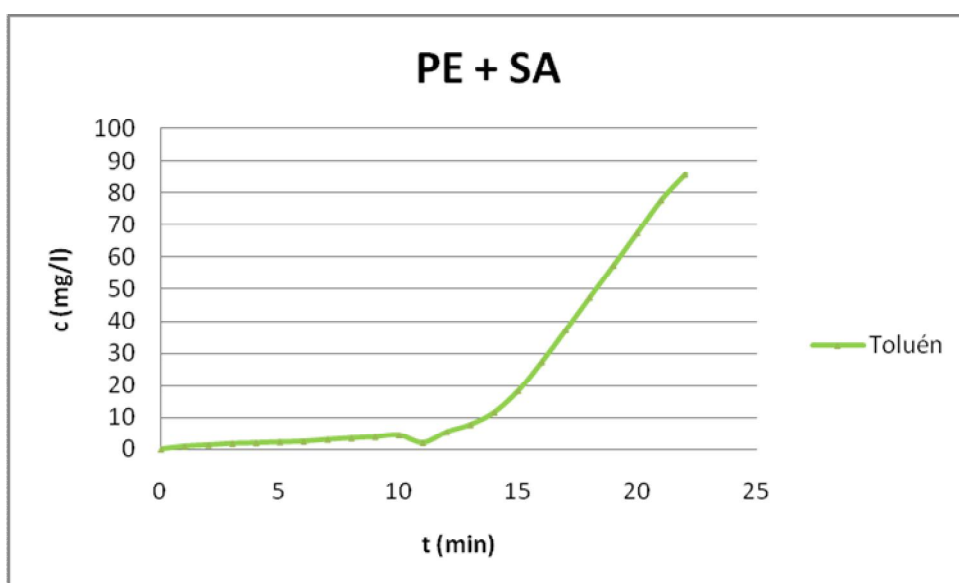
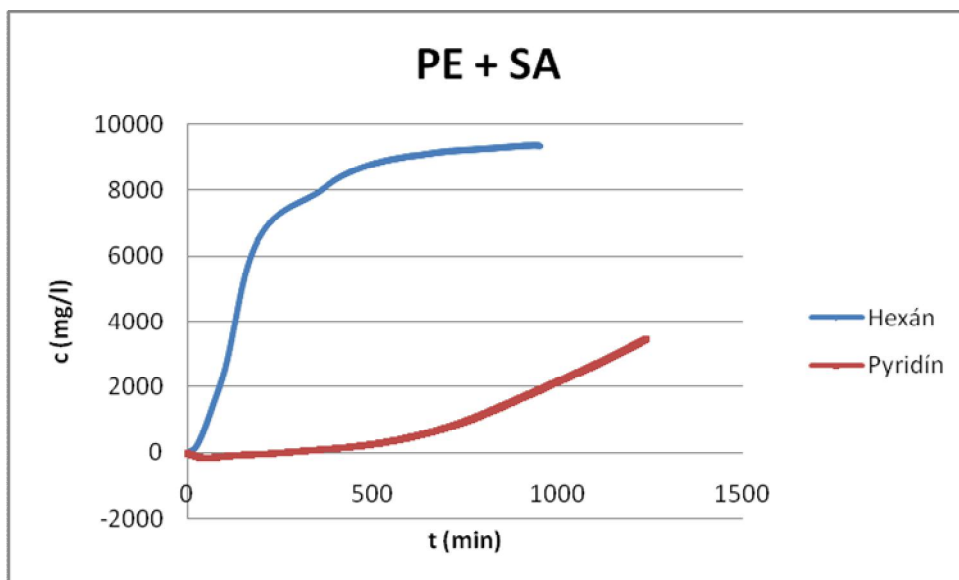
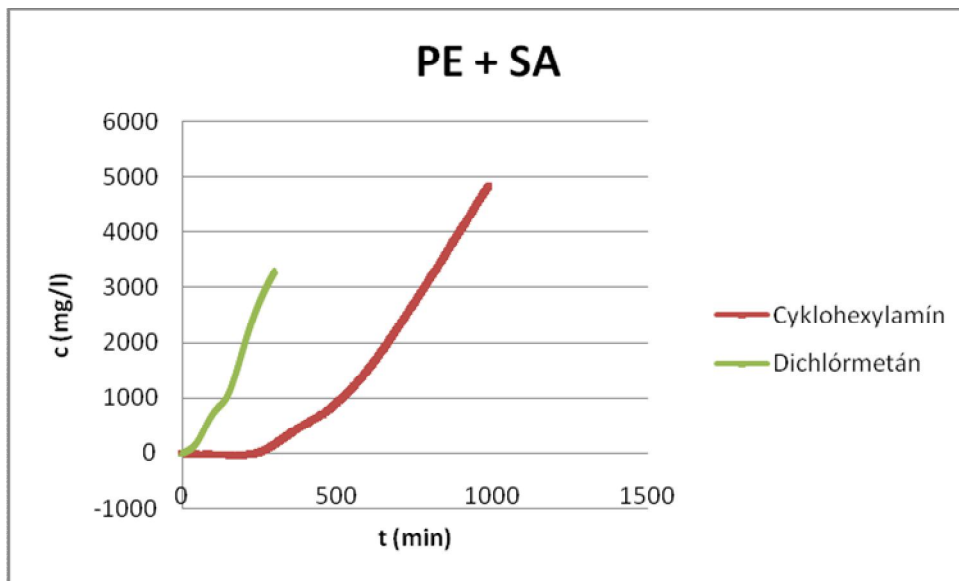




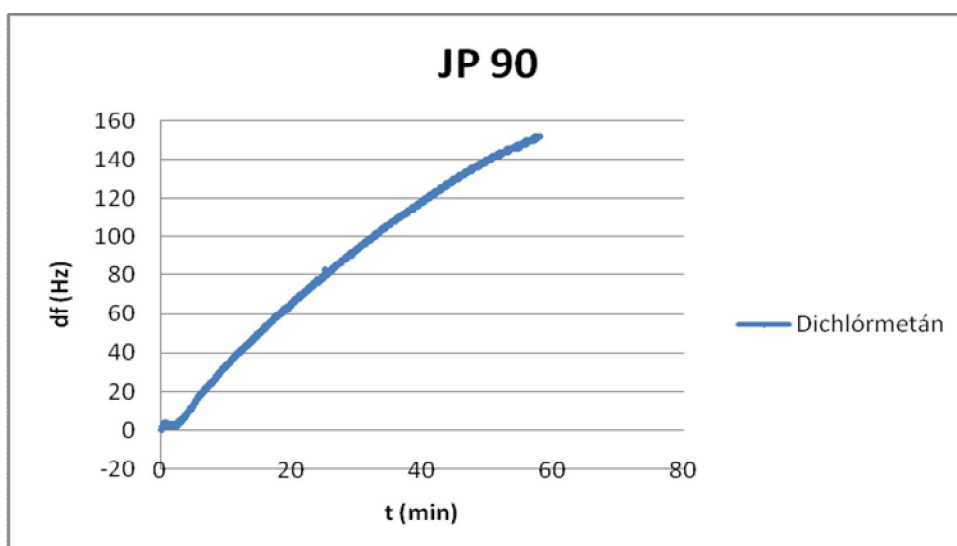
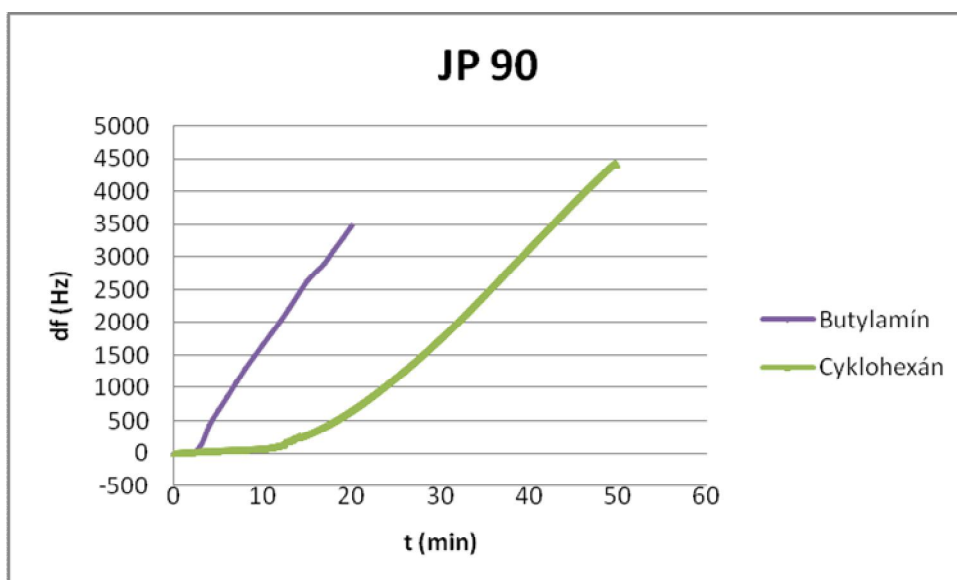
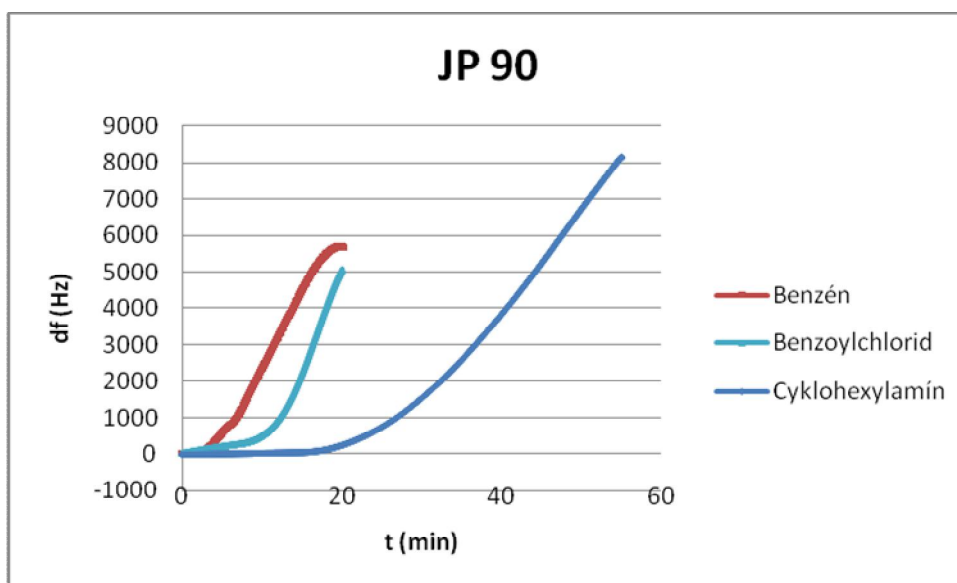
**Príloha 7** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre PE + SA

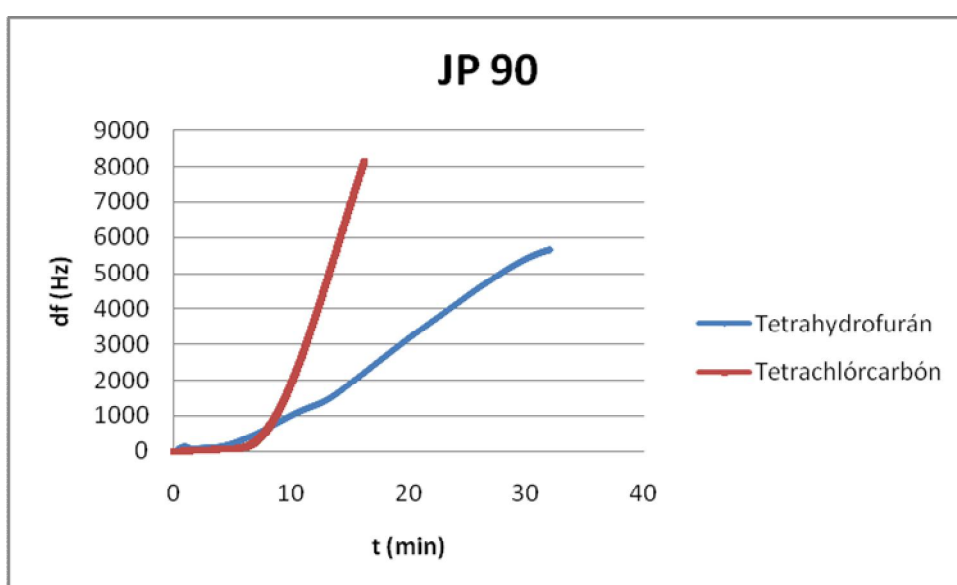
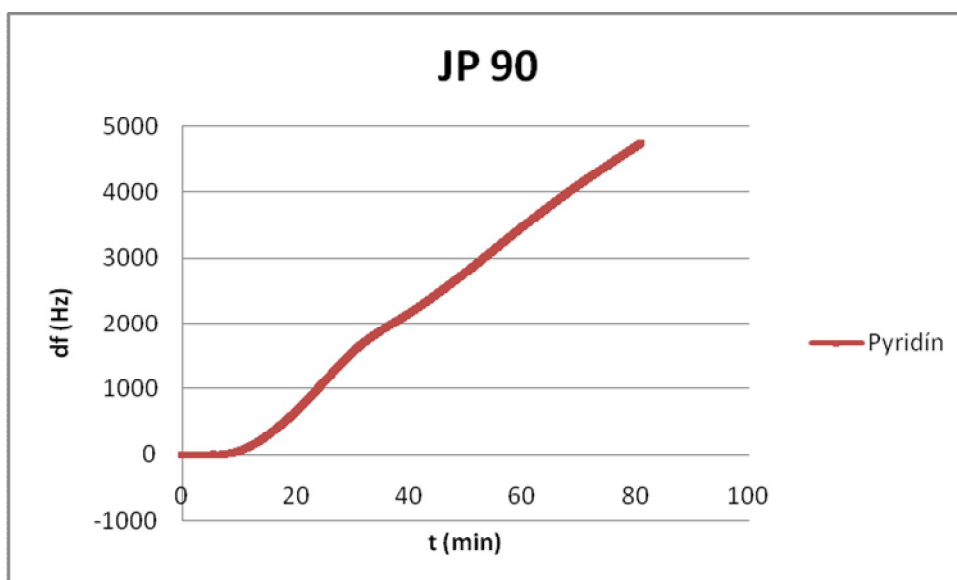
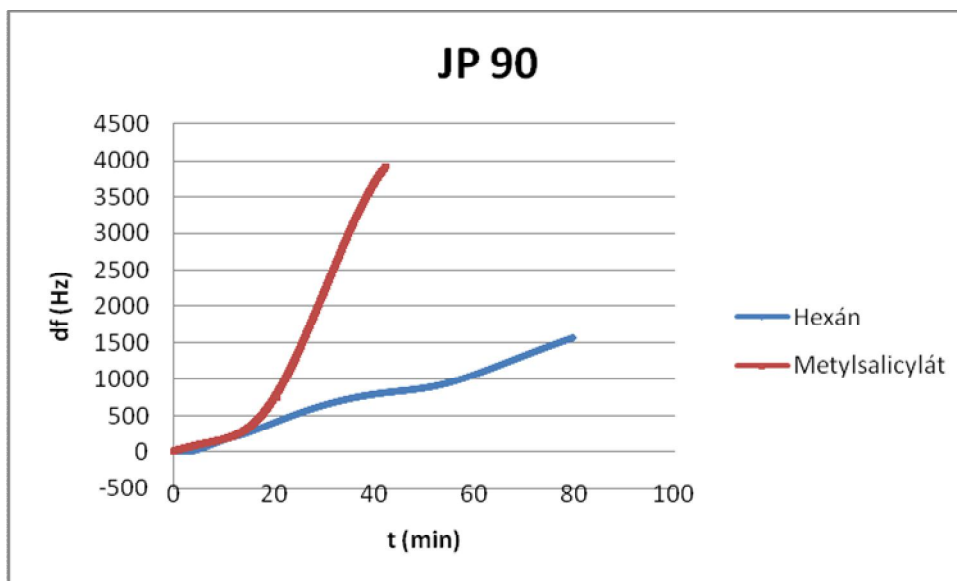


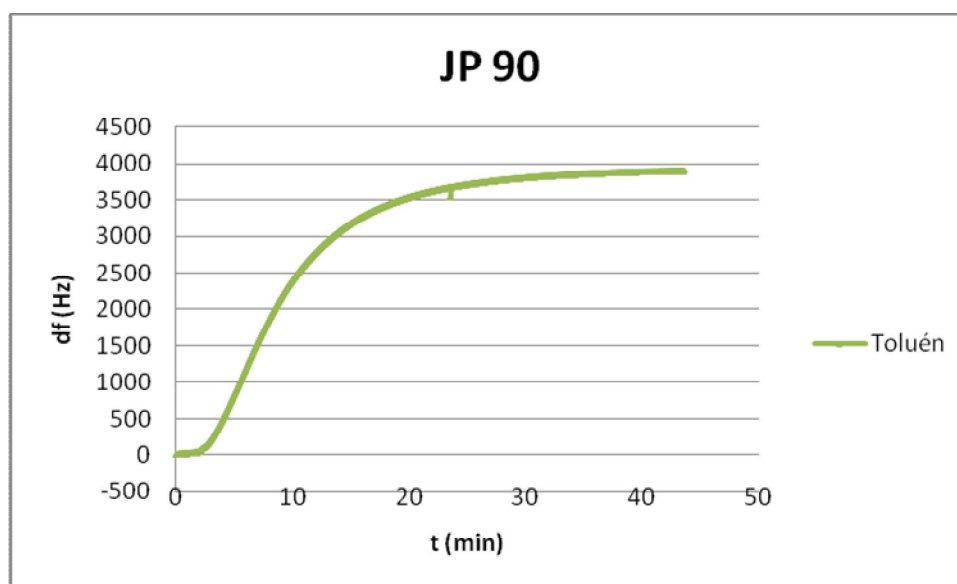




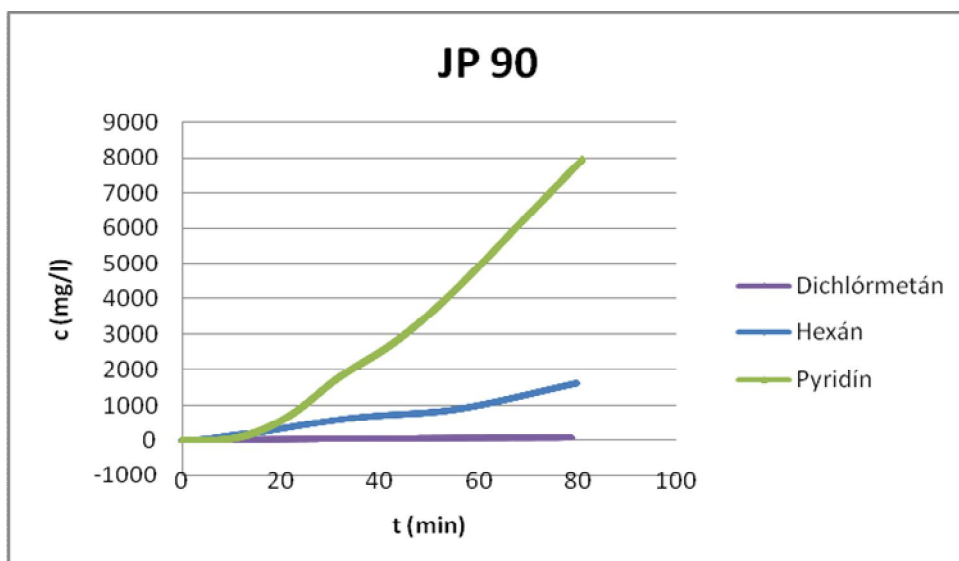
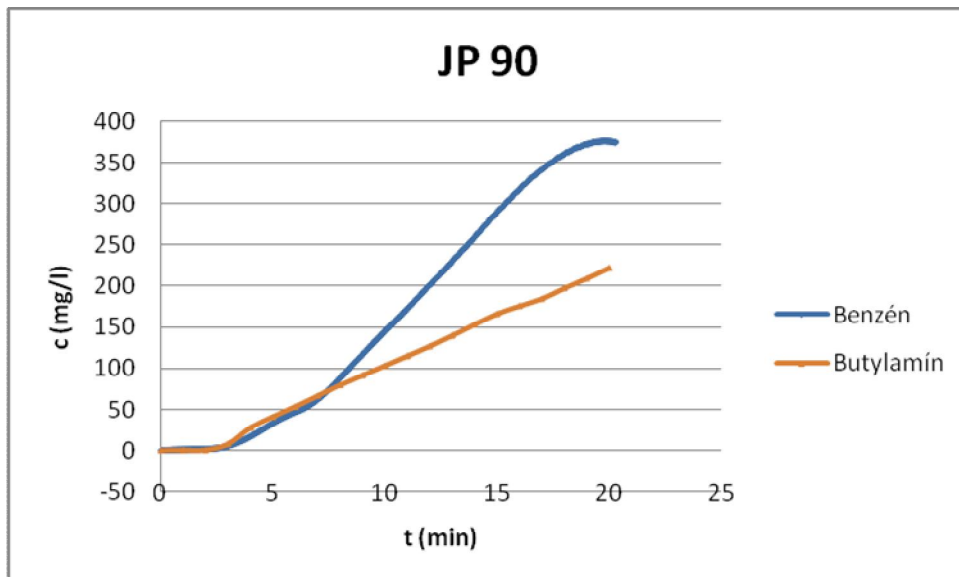
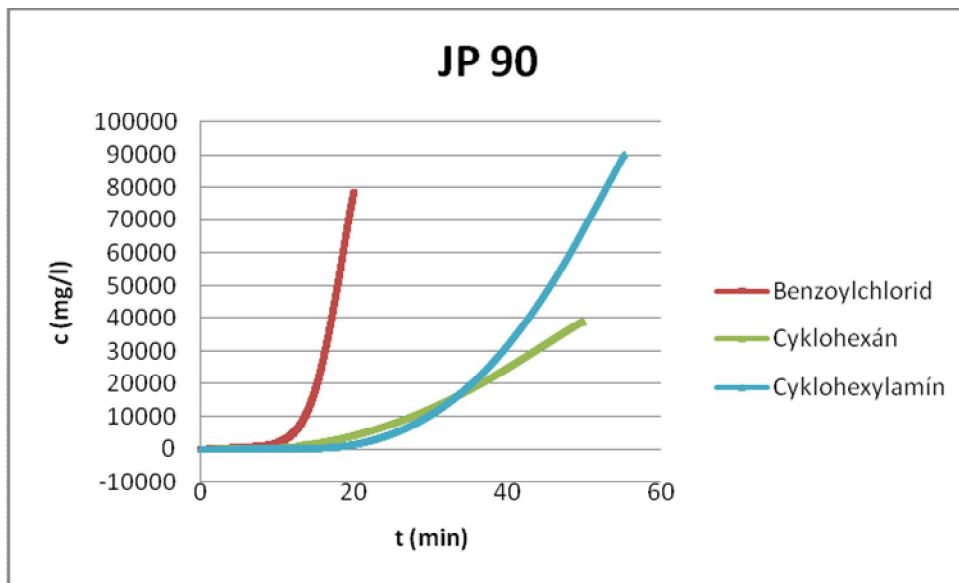
**Príloha 8** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre JP 90

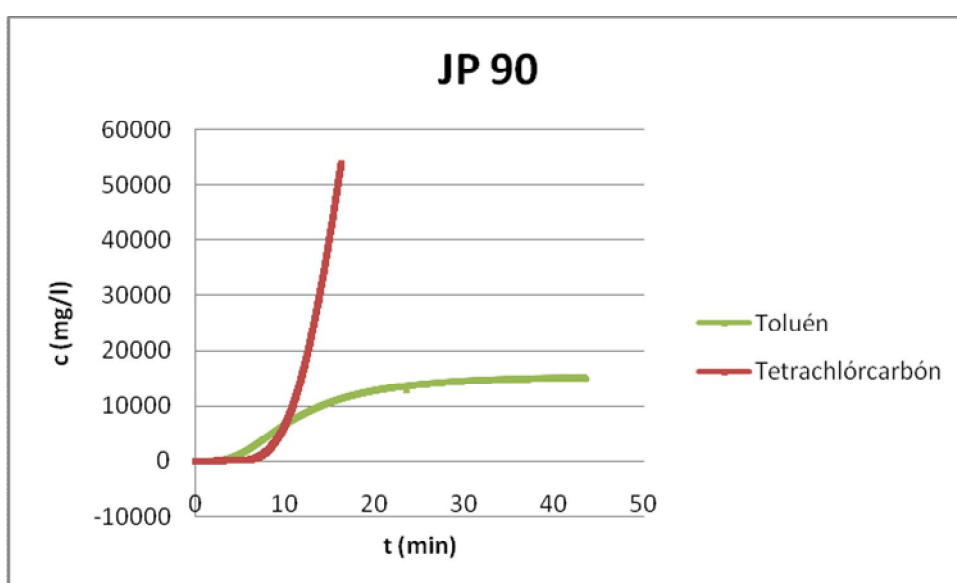
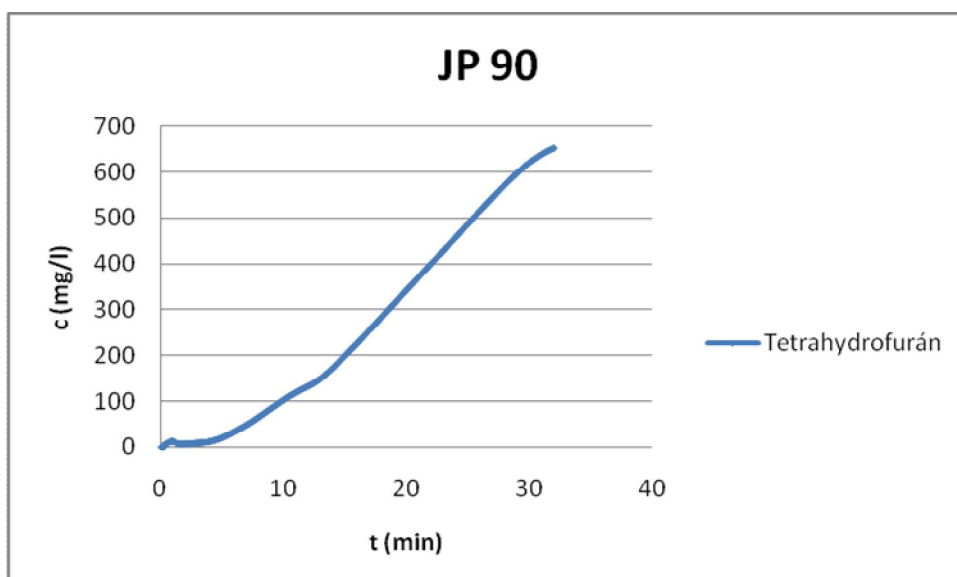
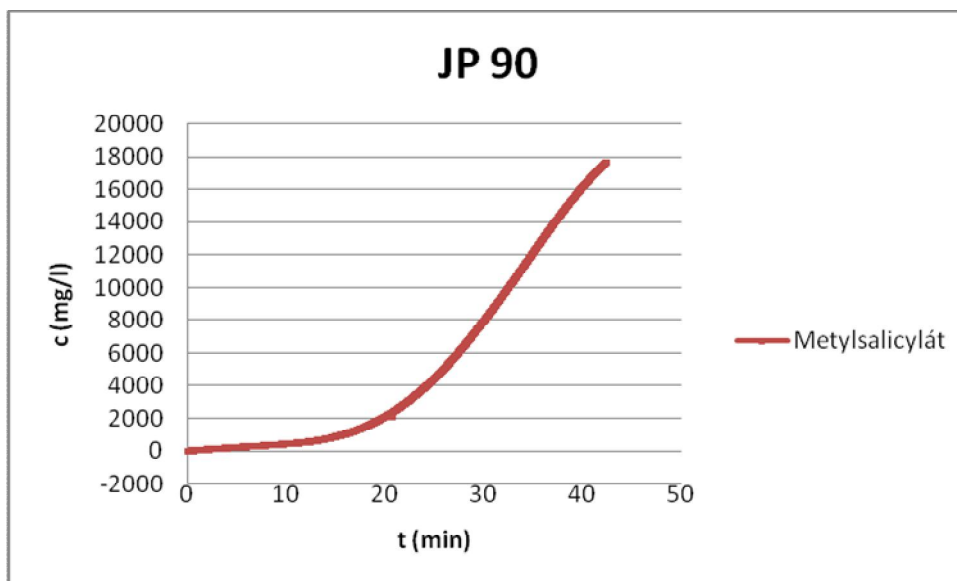




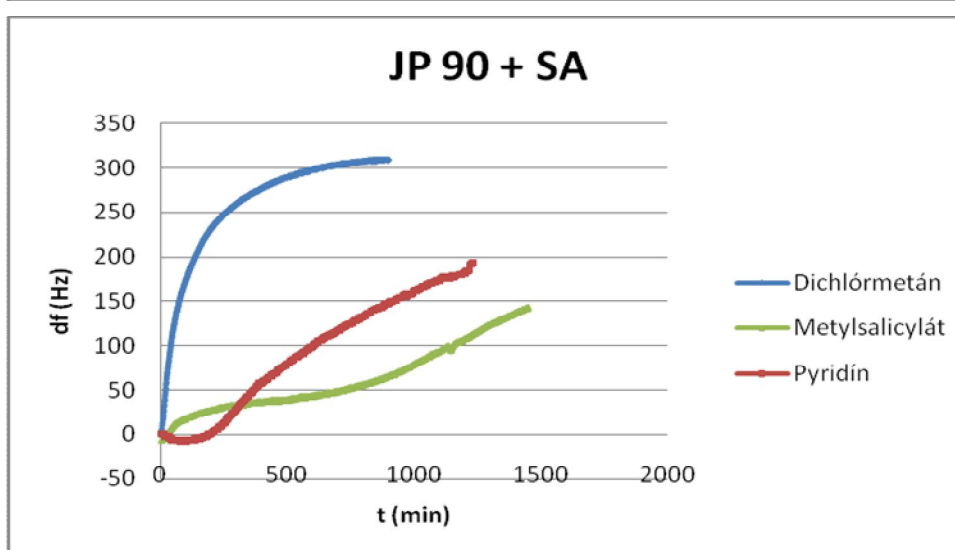
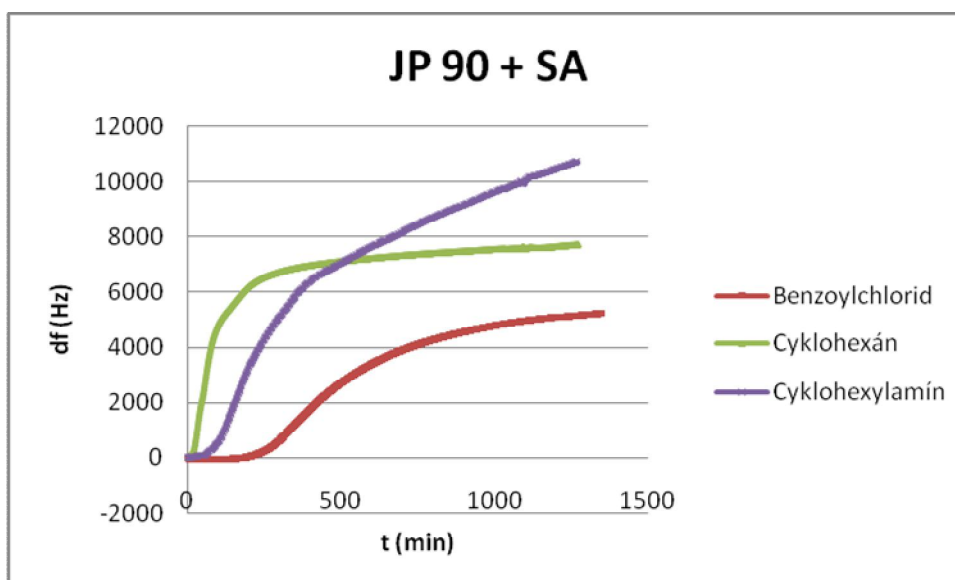
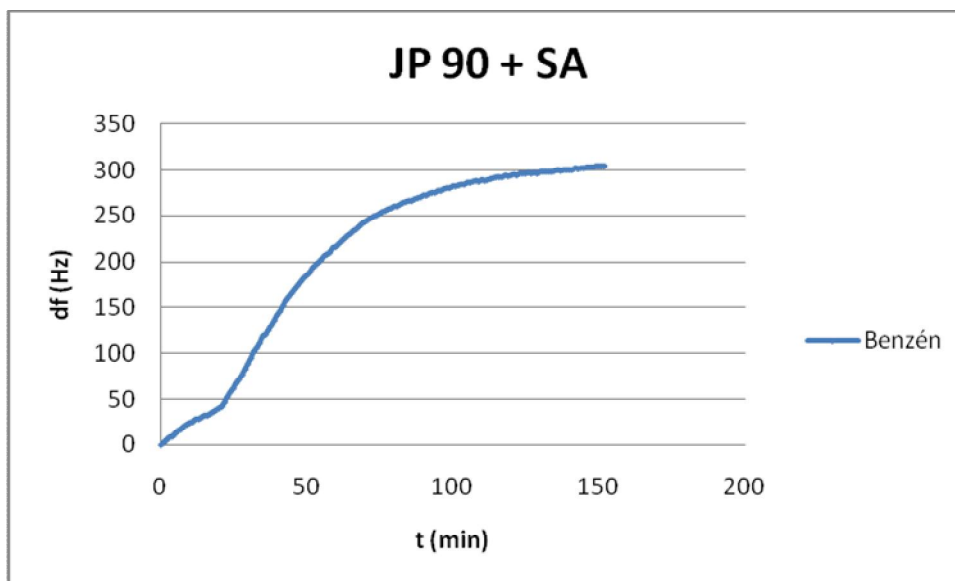


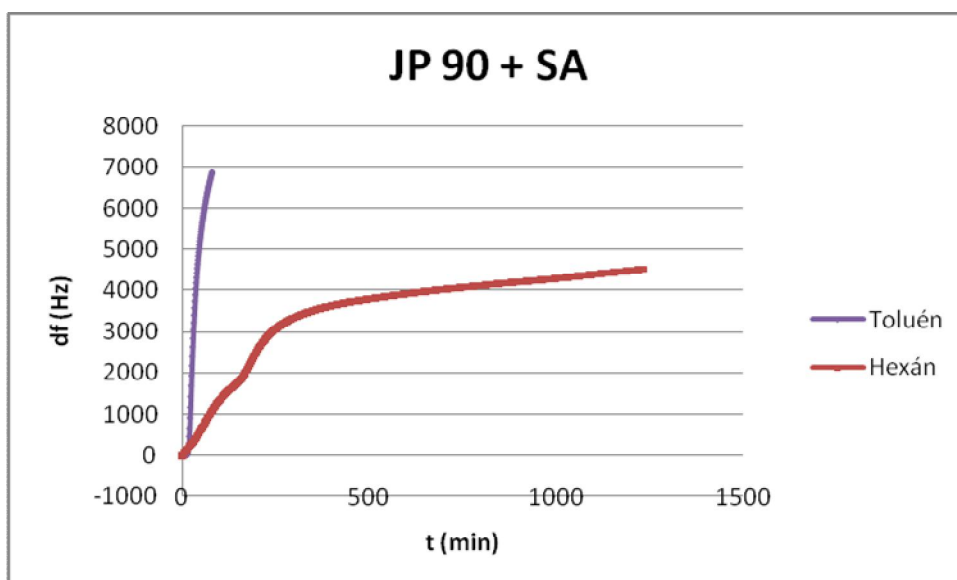
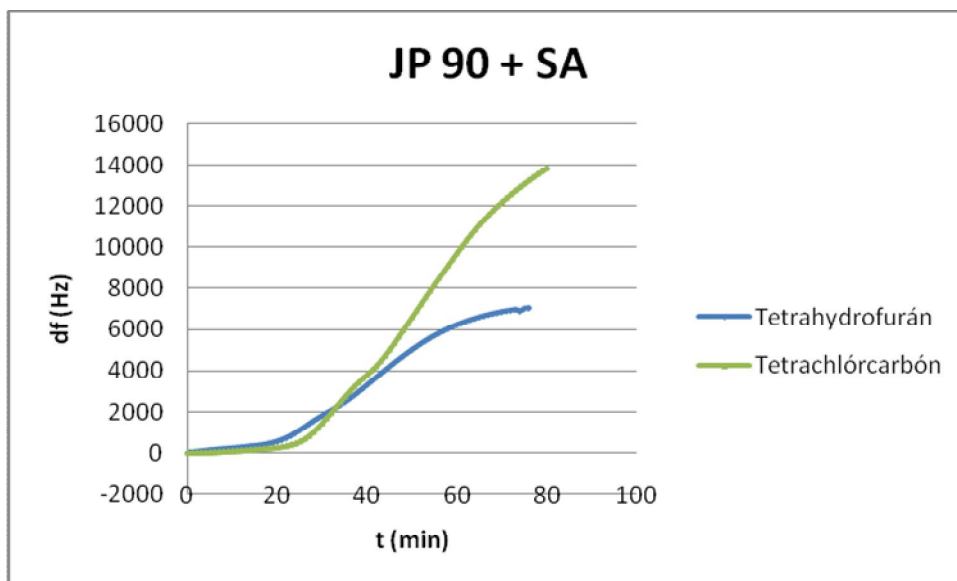
**Príloha 9** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre JP 90





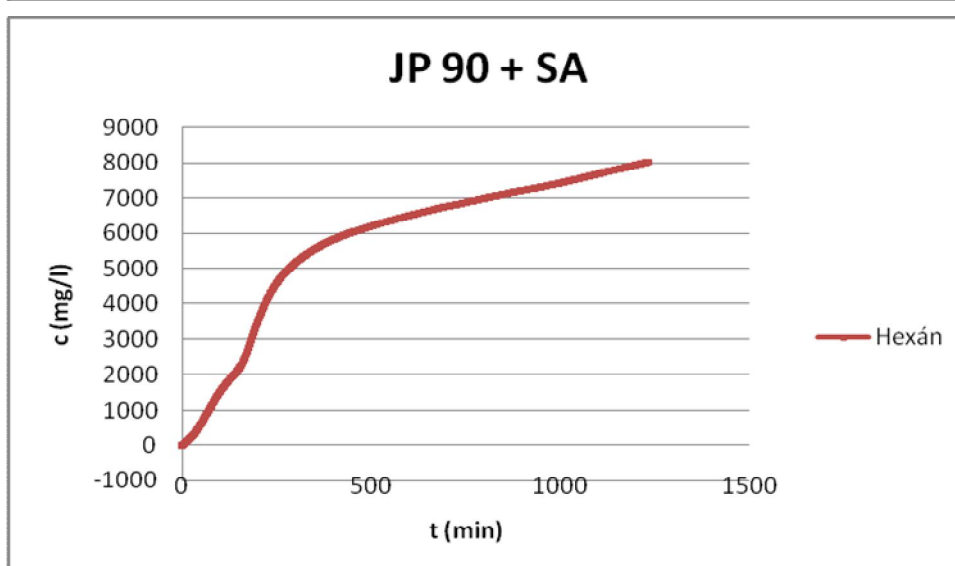
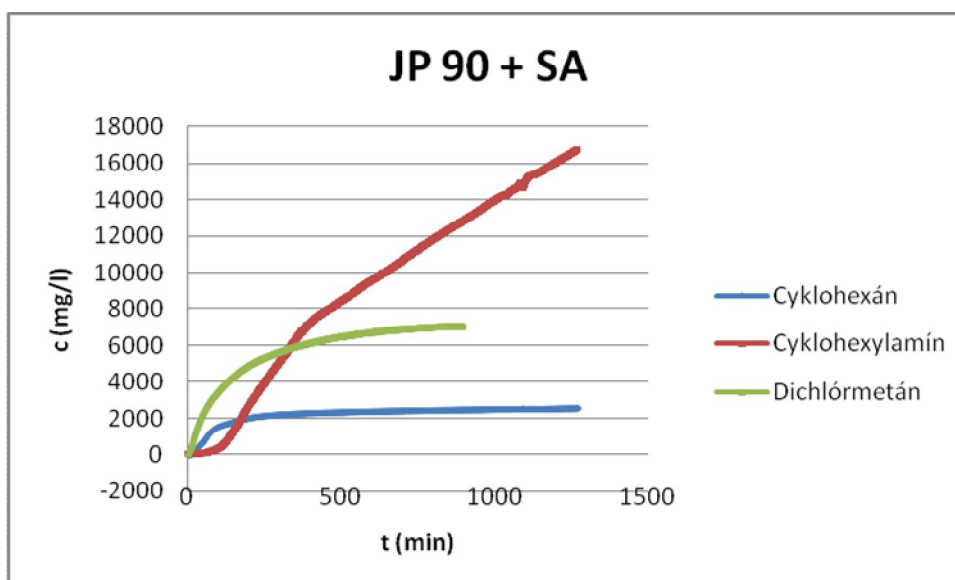
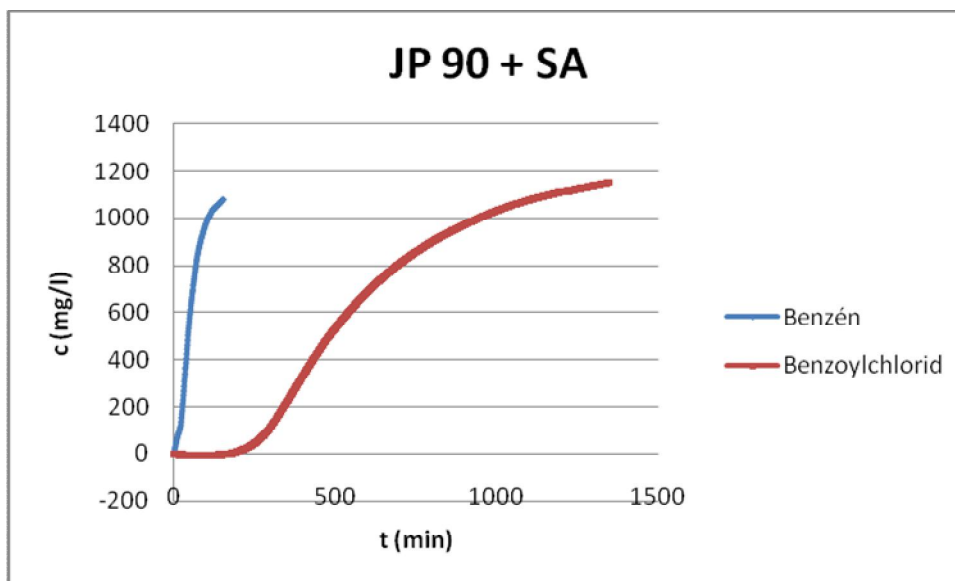
**Príloha 10** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre JP 90 + SA

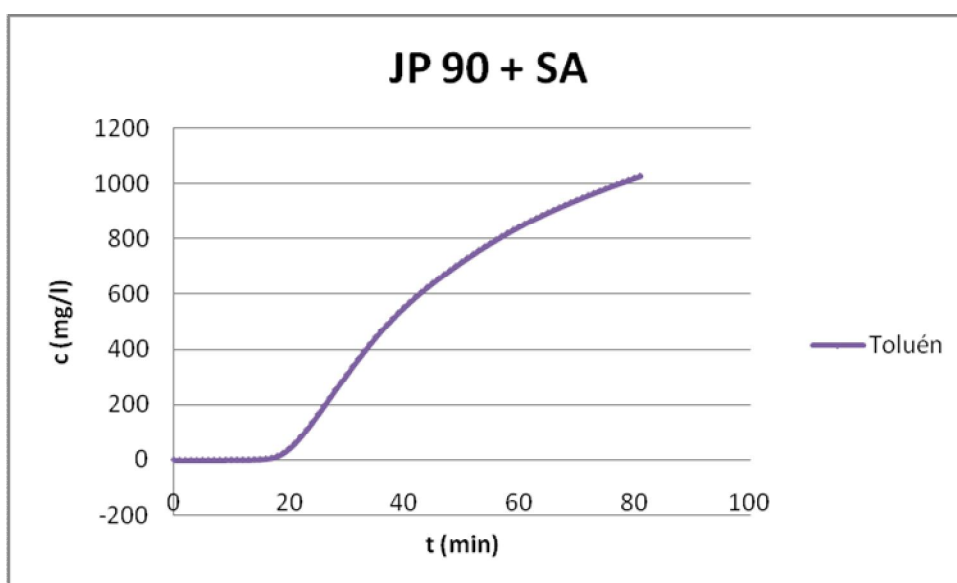
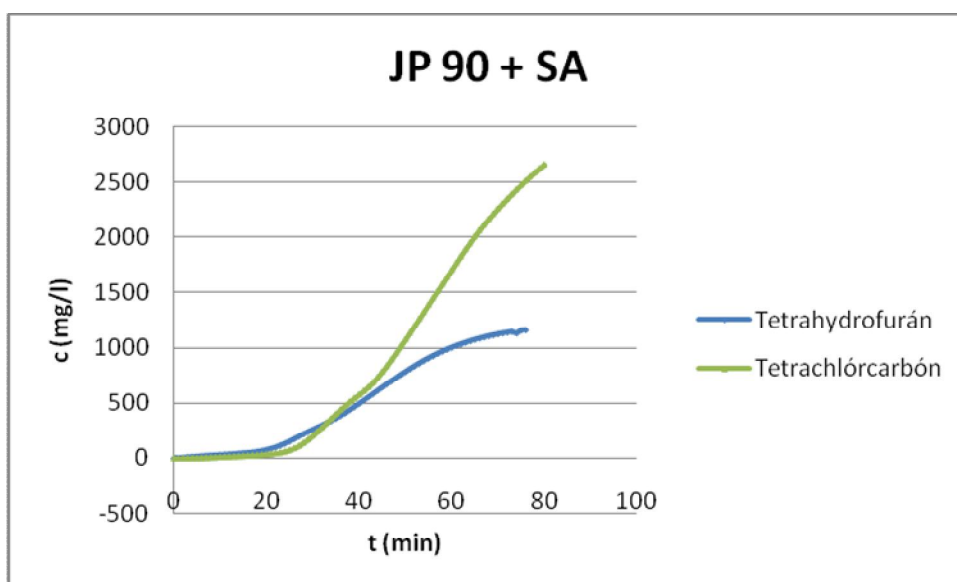
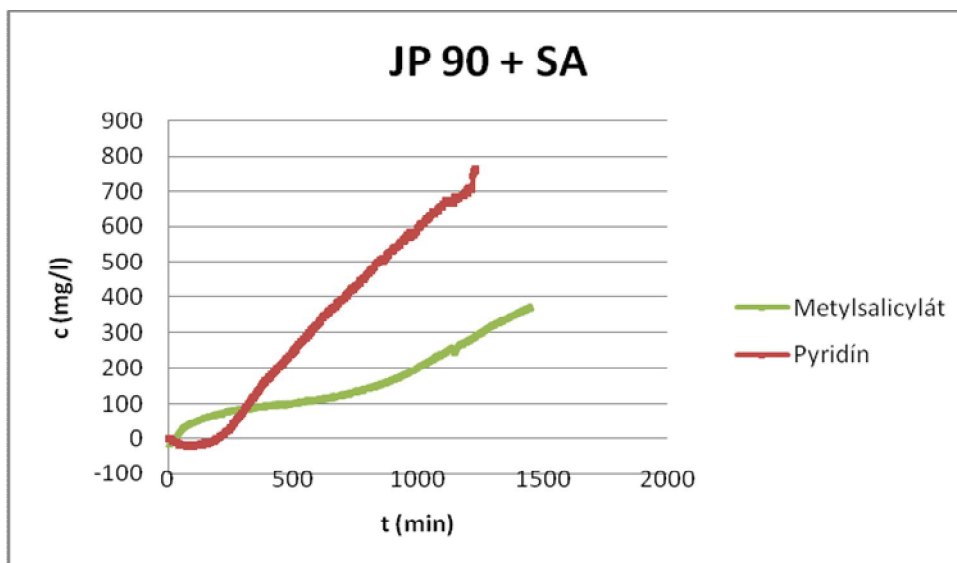




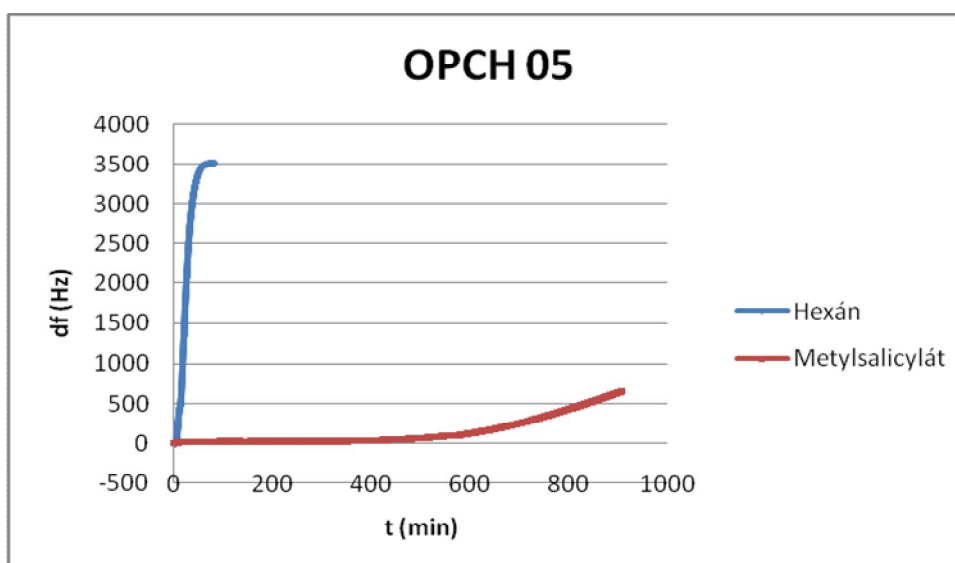
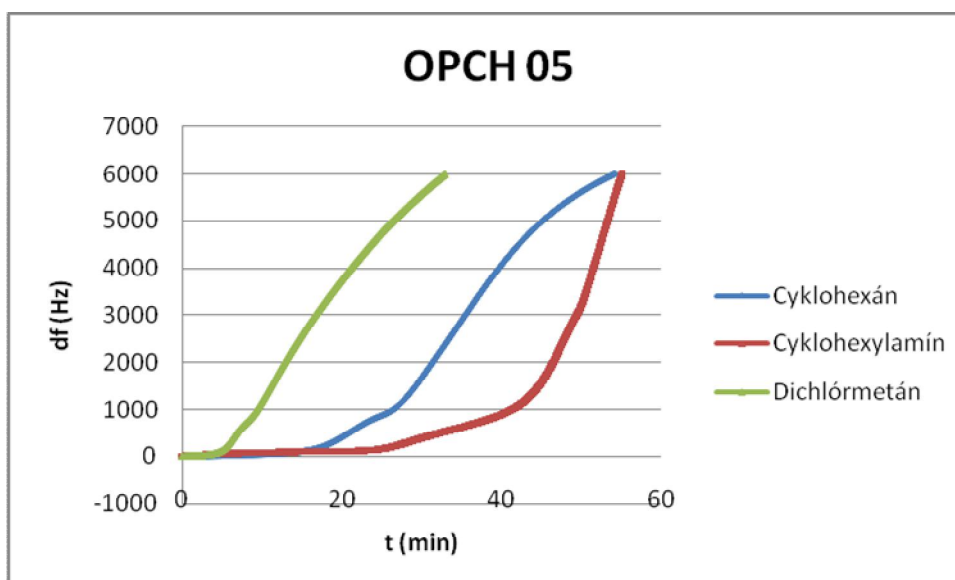
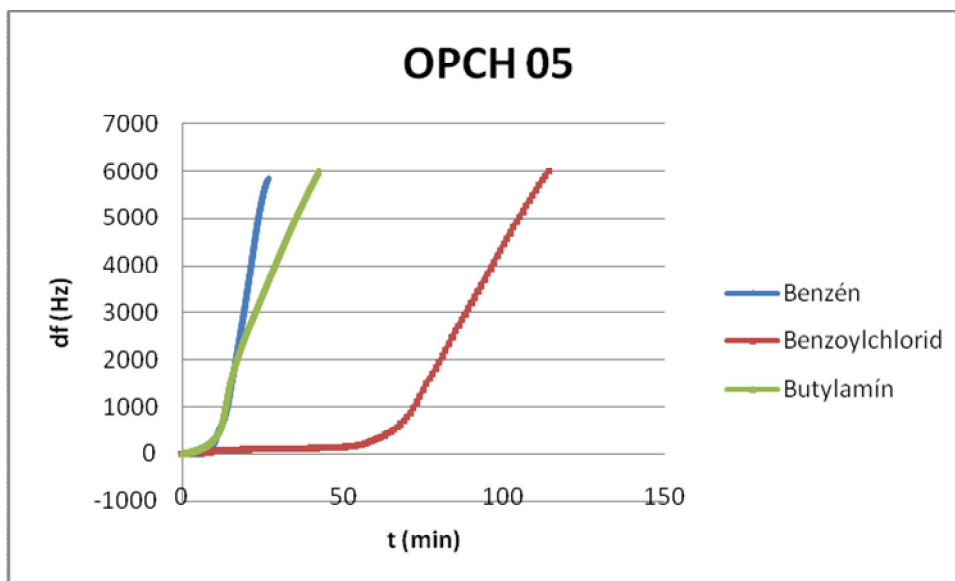


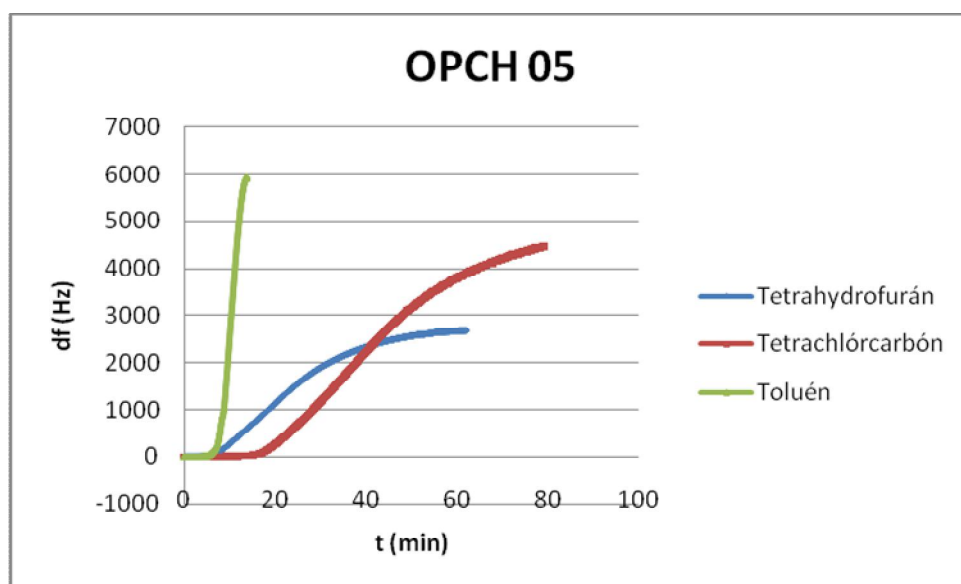
**Príloha 11** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre JP 90 + SA



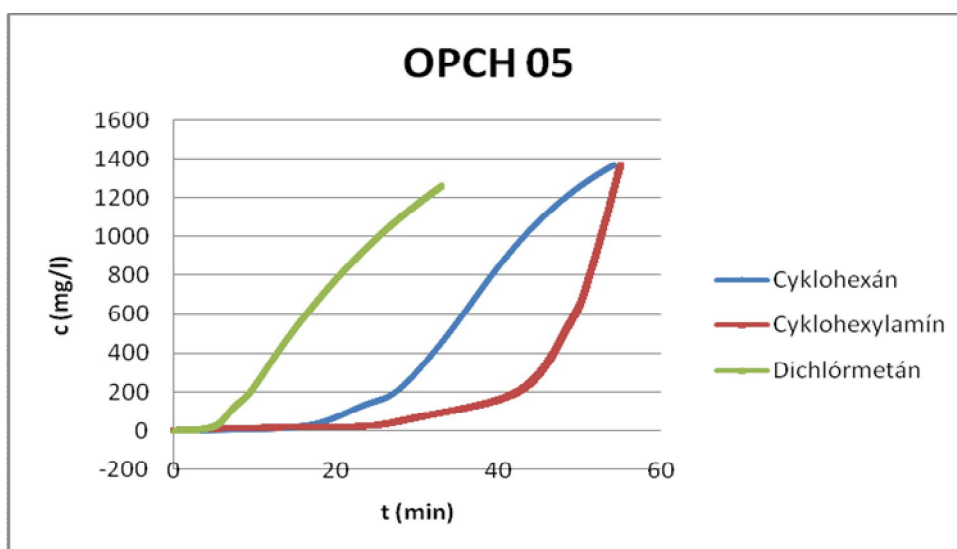
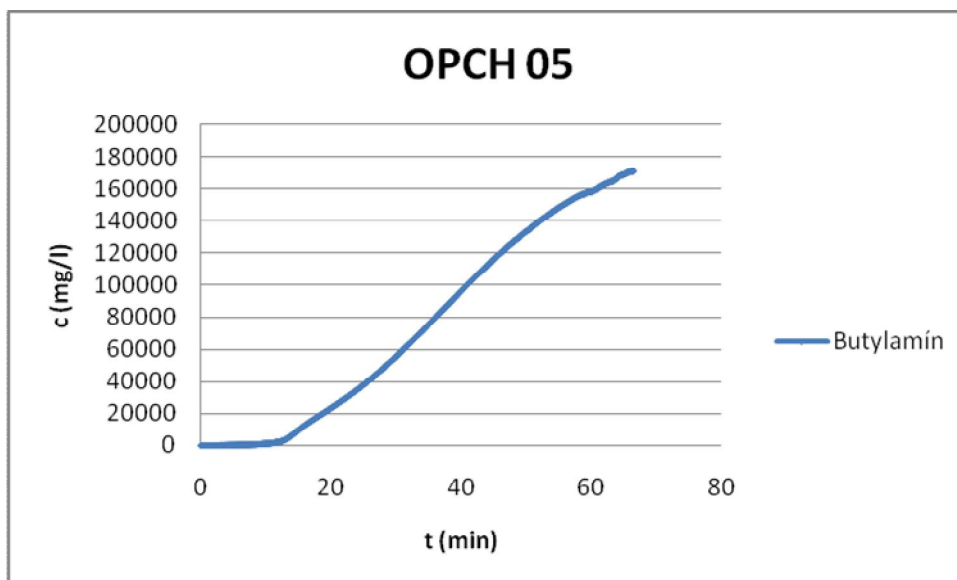
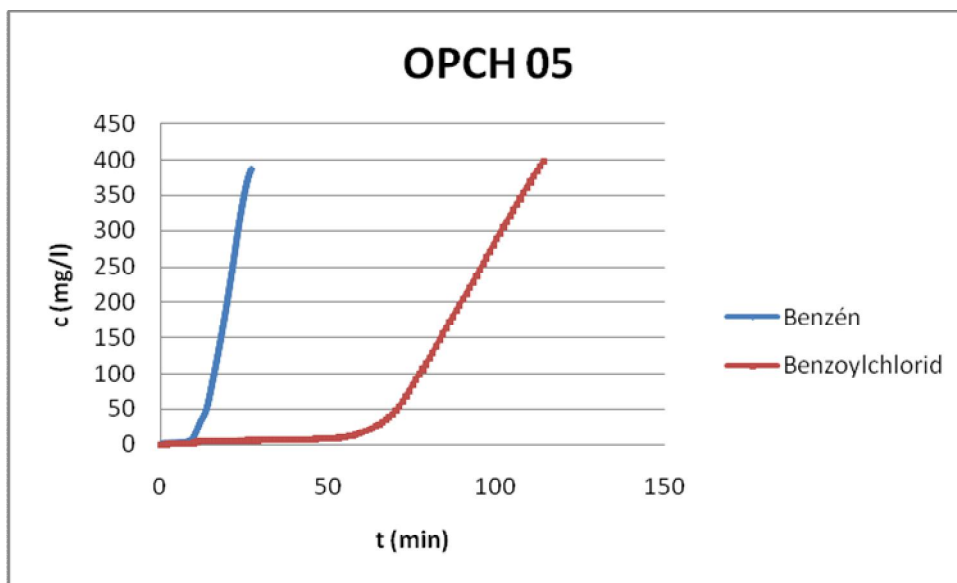


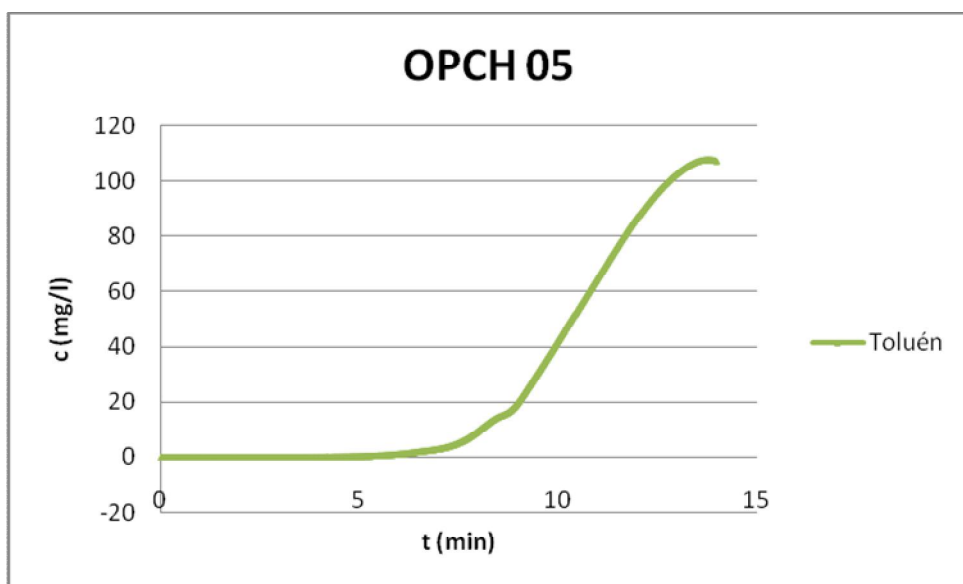
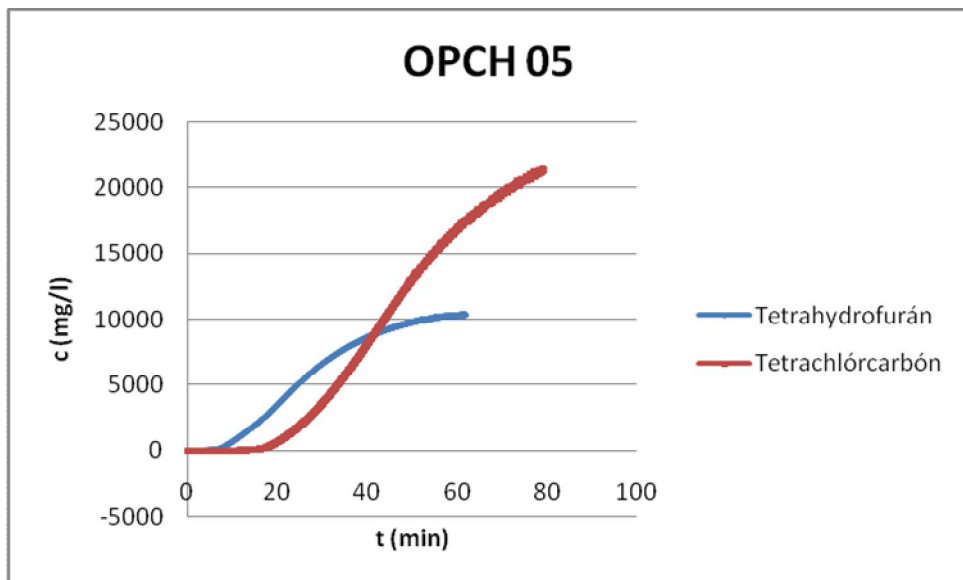
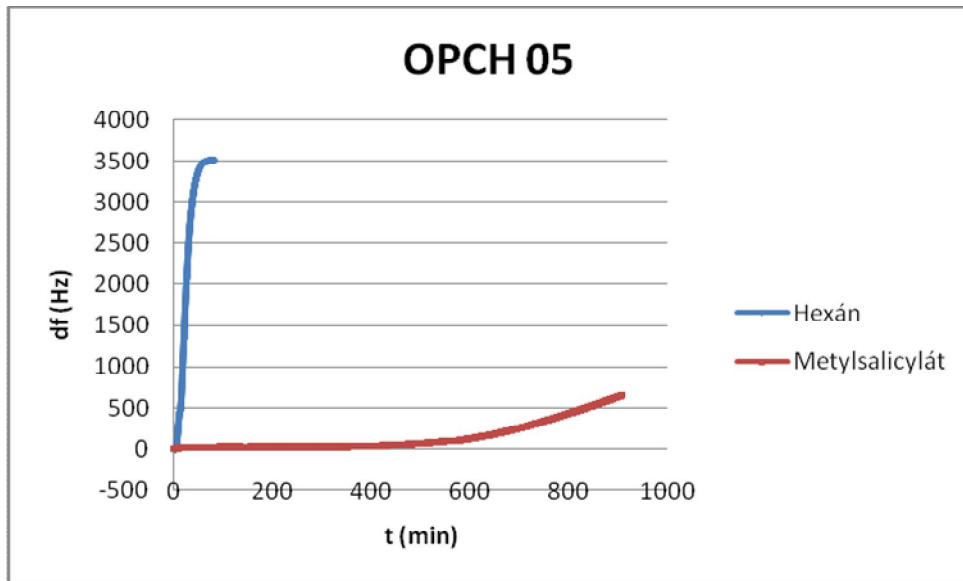
**Príloha 12** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre OPCH 05



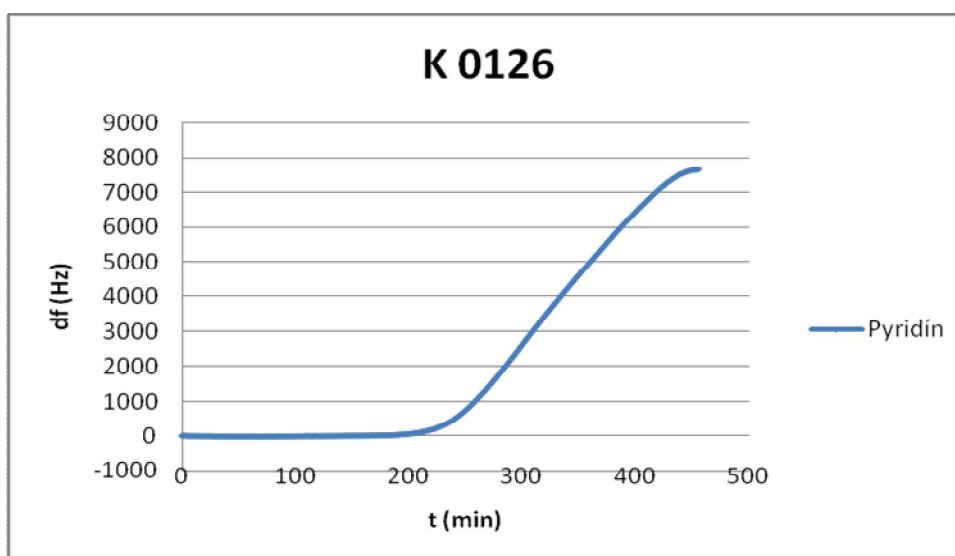
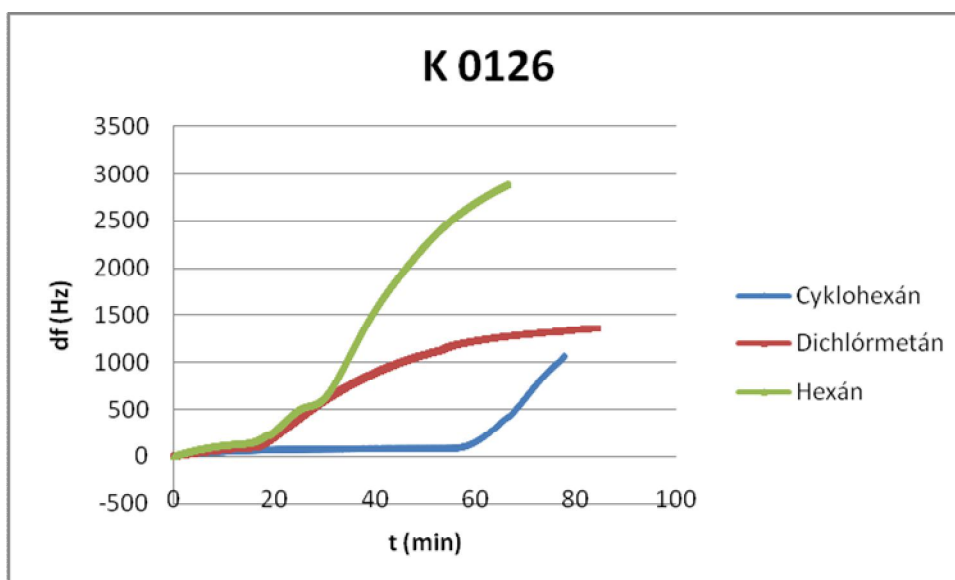
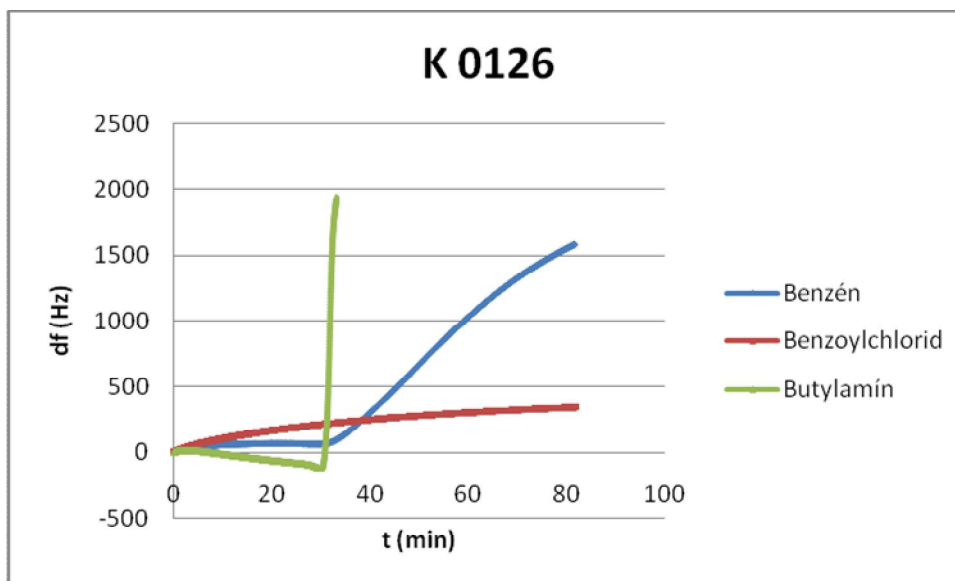


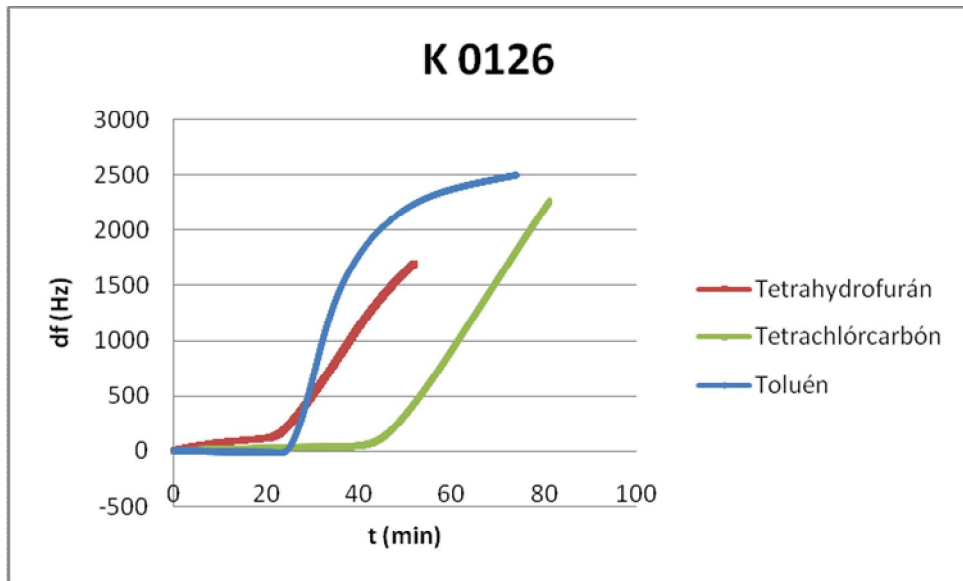
**Príloha 13** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre JP 90 + SA





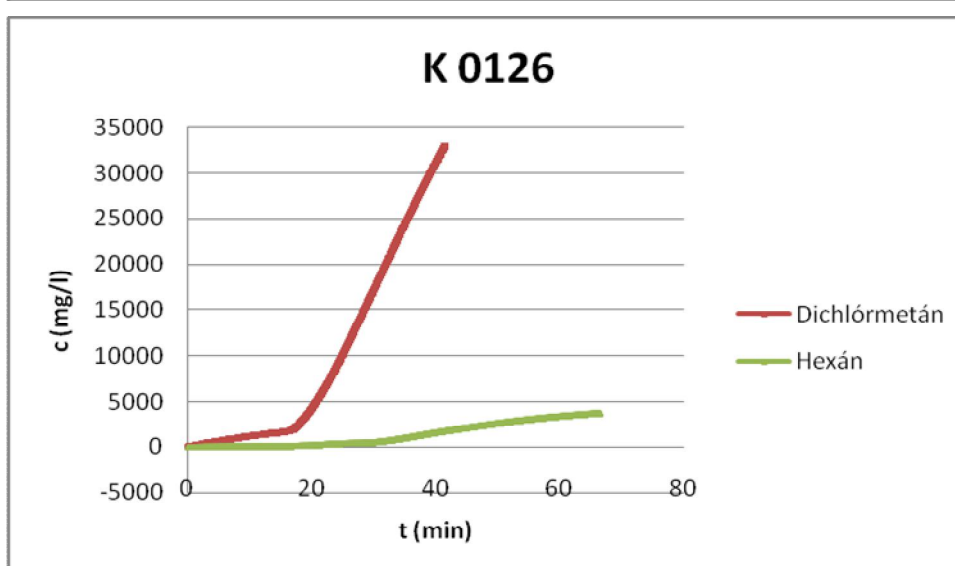
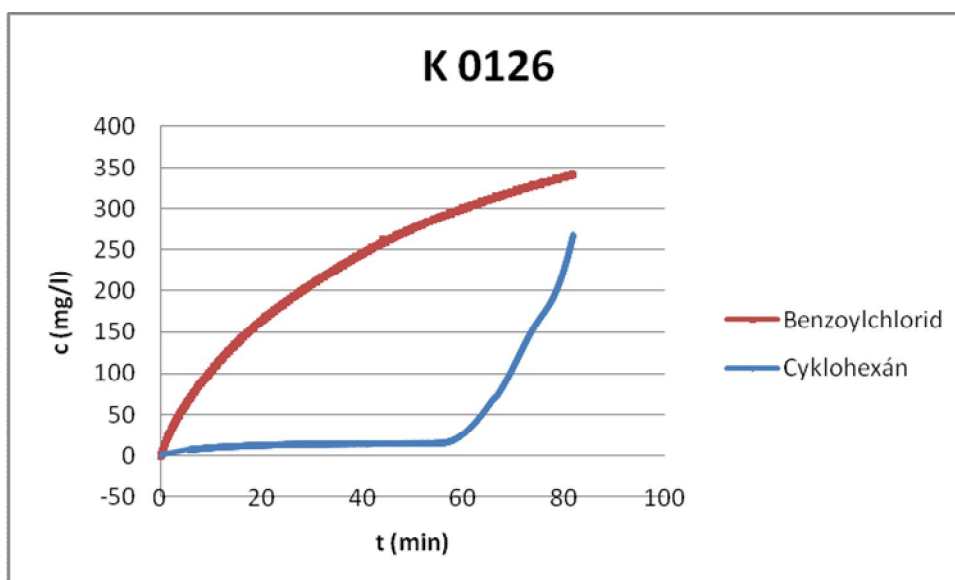
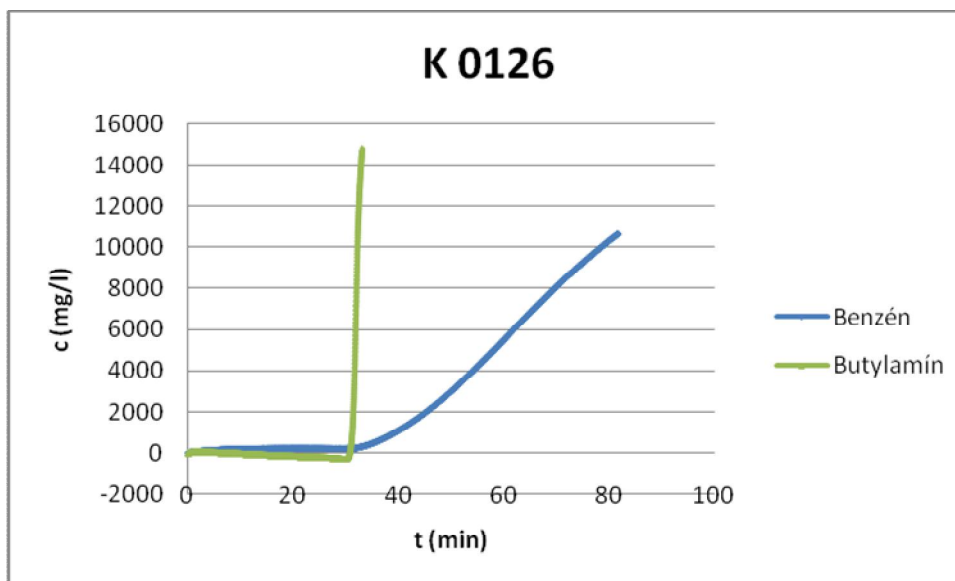
**Príloha 14** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre K 012.

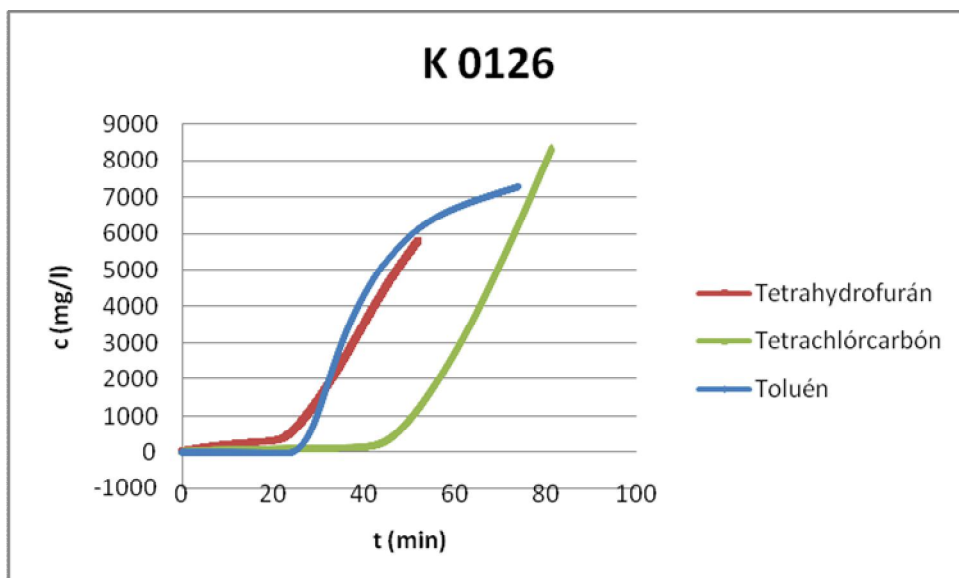
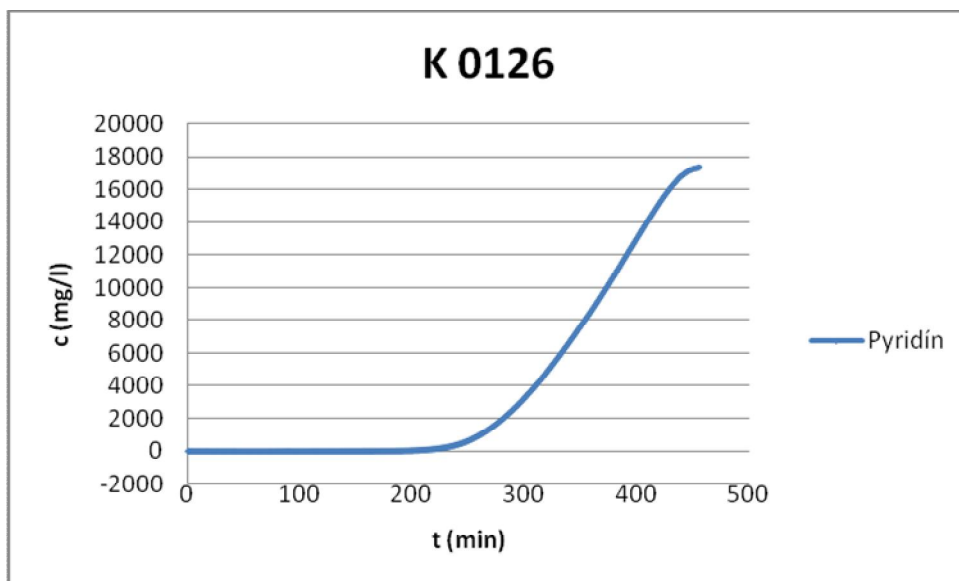




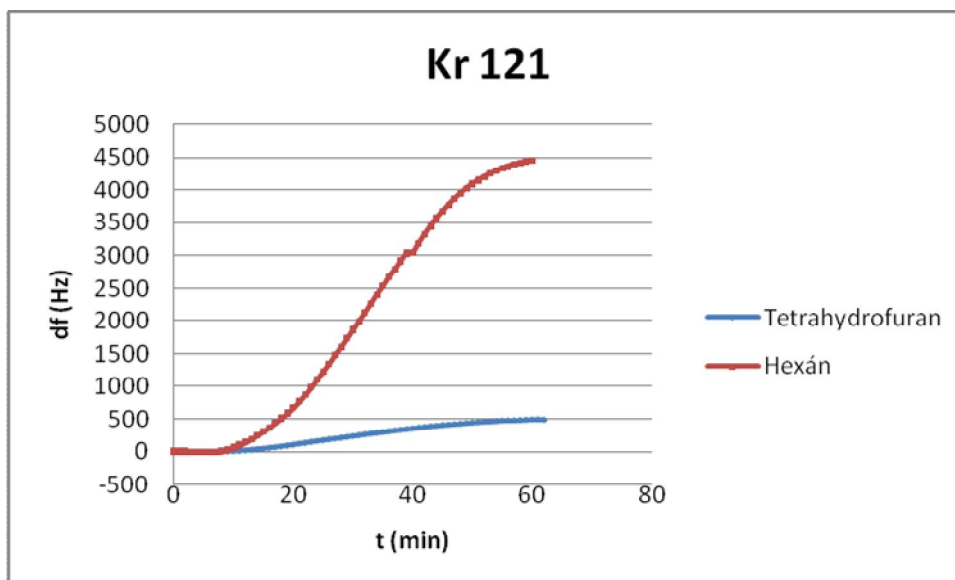
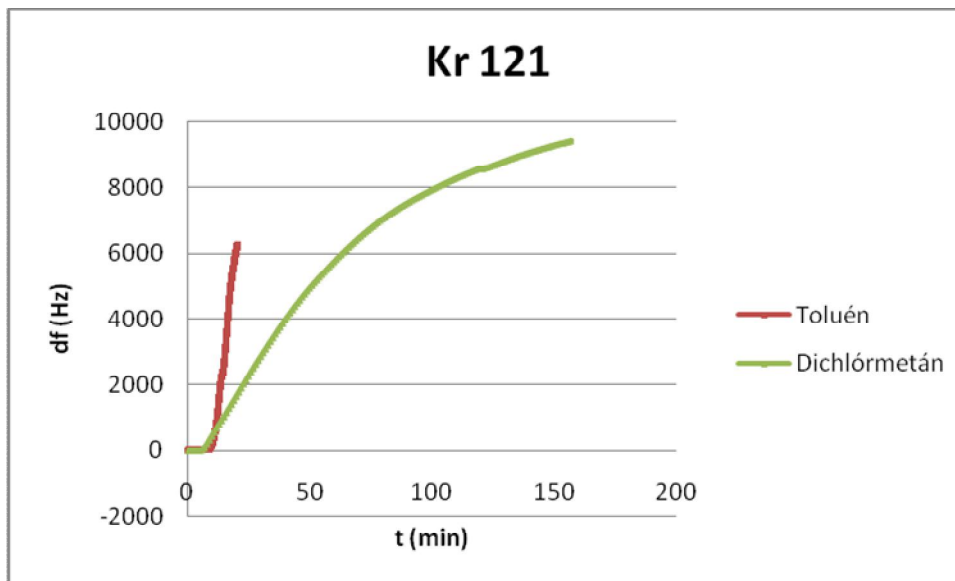


**Príloha 15** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre K 0126

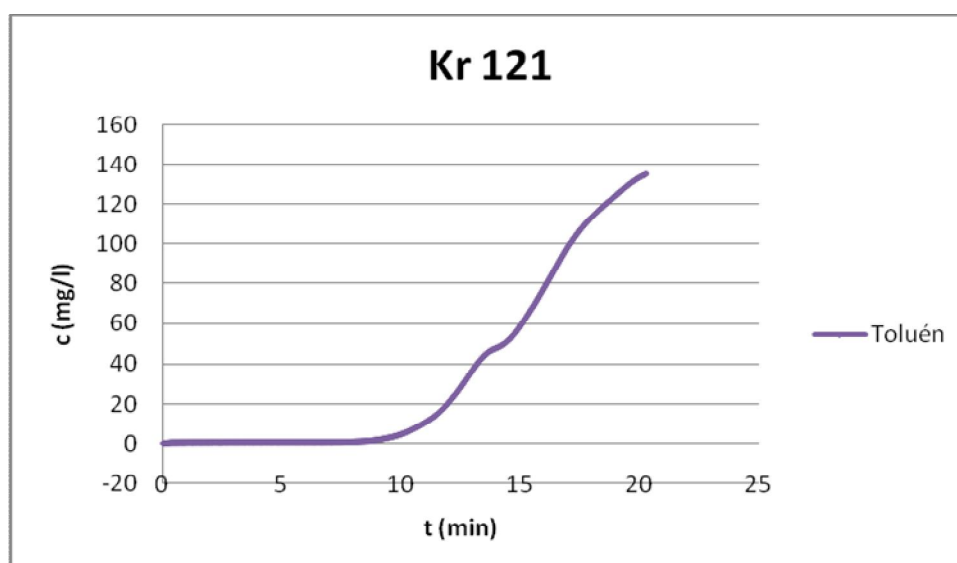
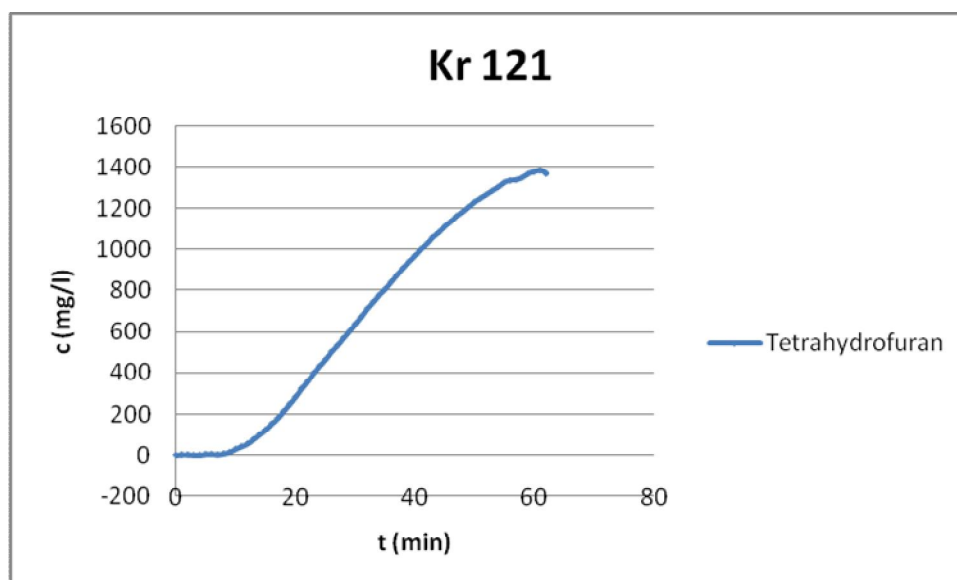
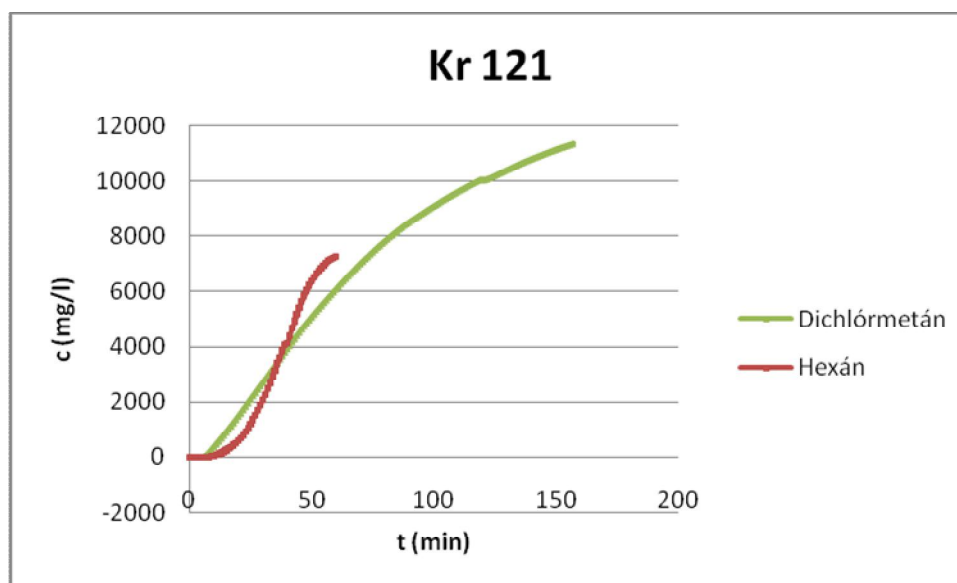




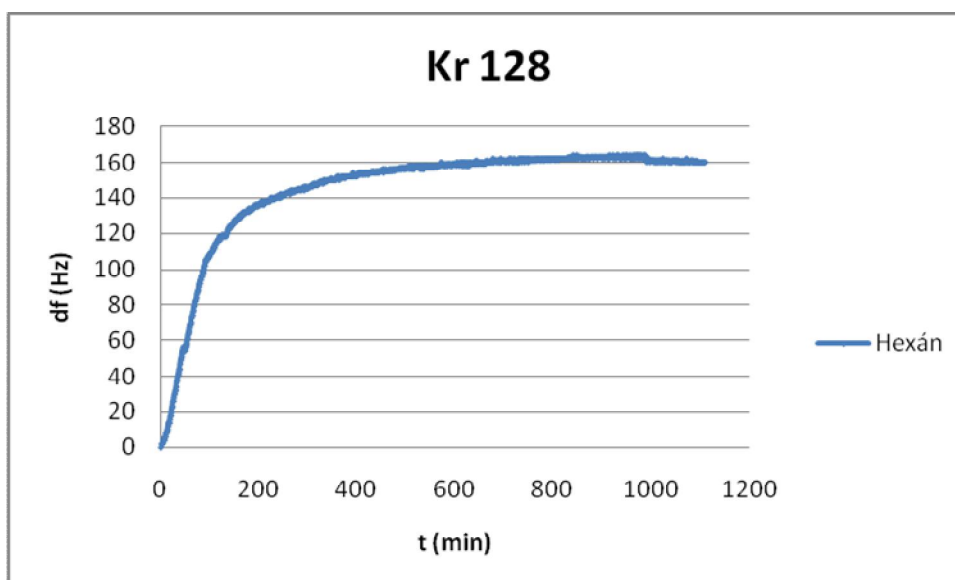
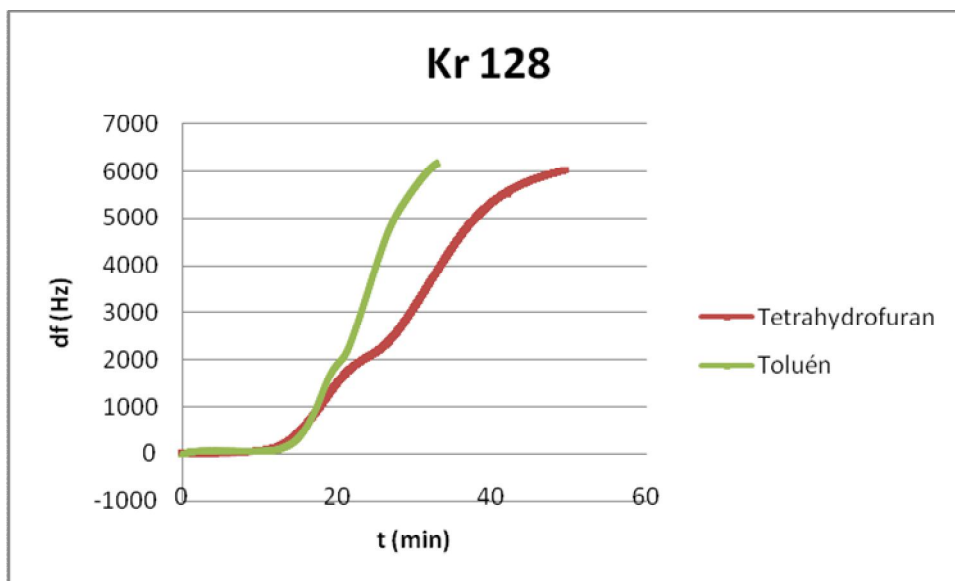
**Príloha 16** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre Kr 121



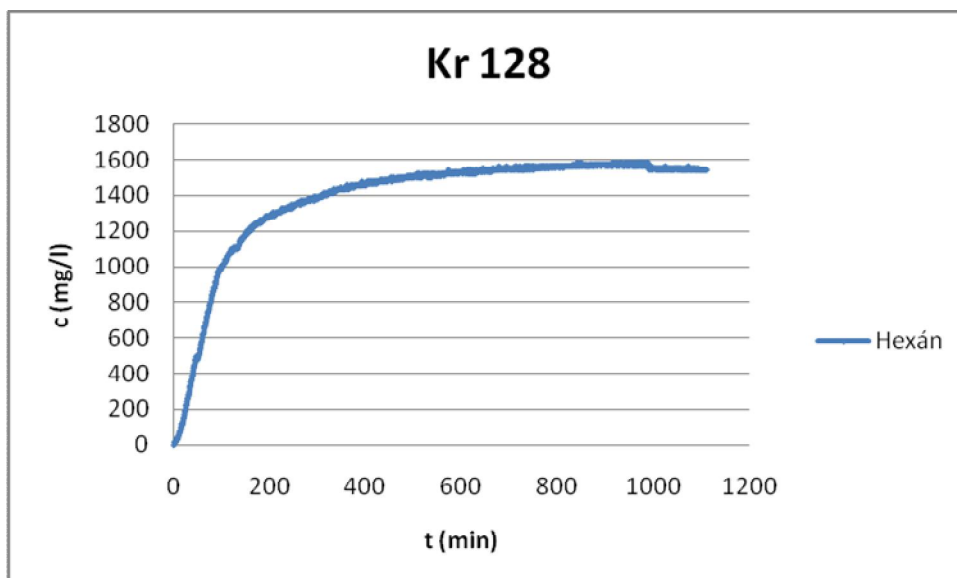
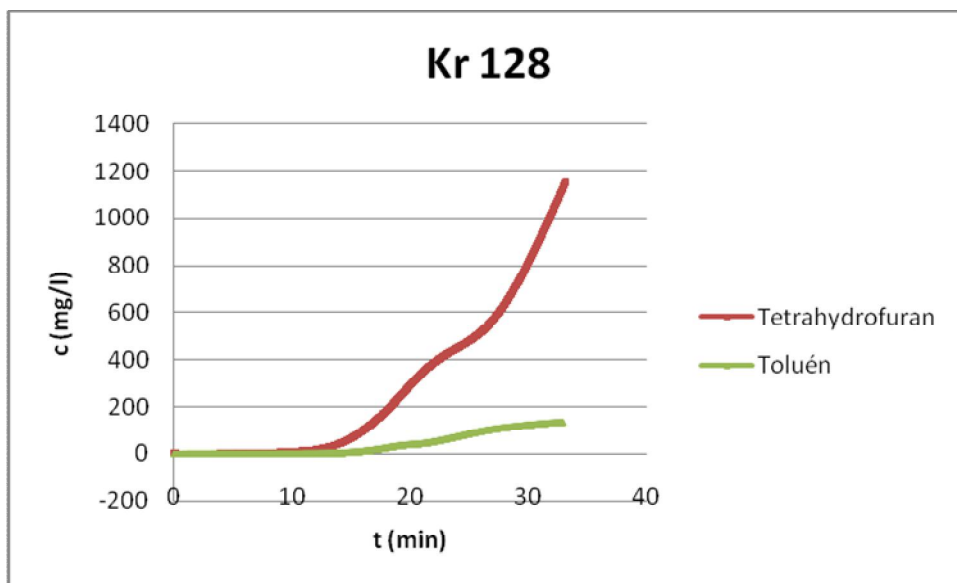
**Príloha 17** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre Kr 121



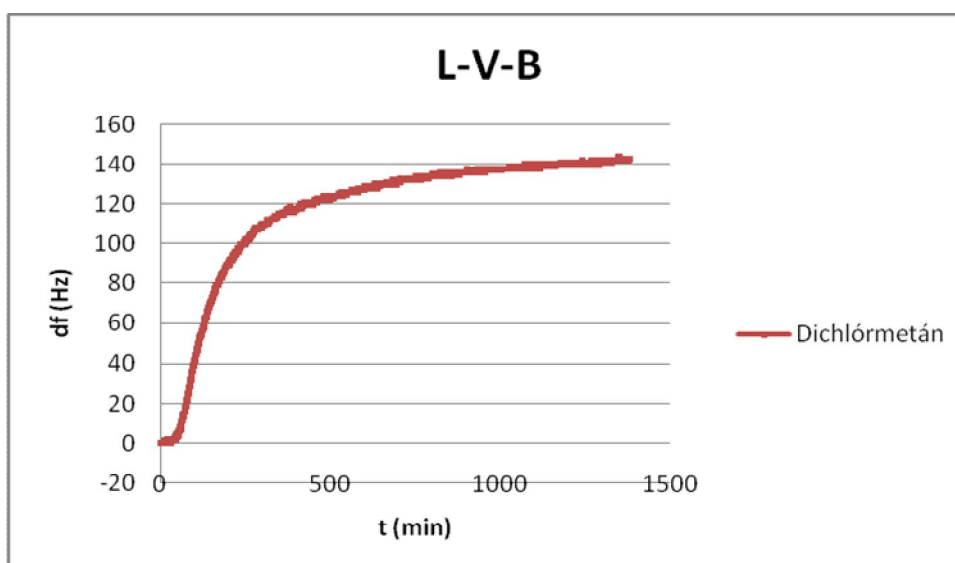
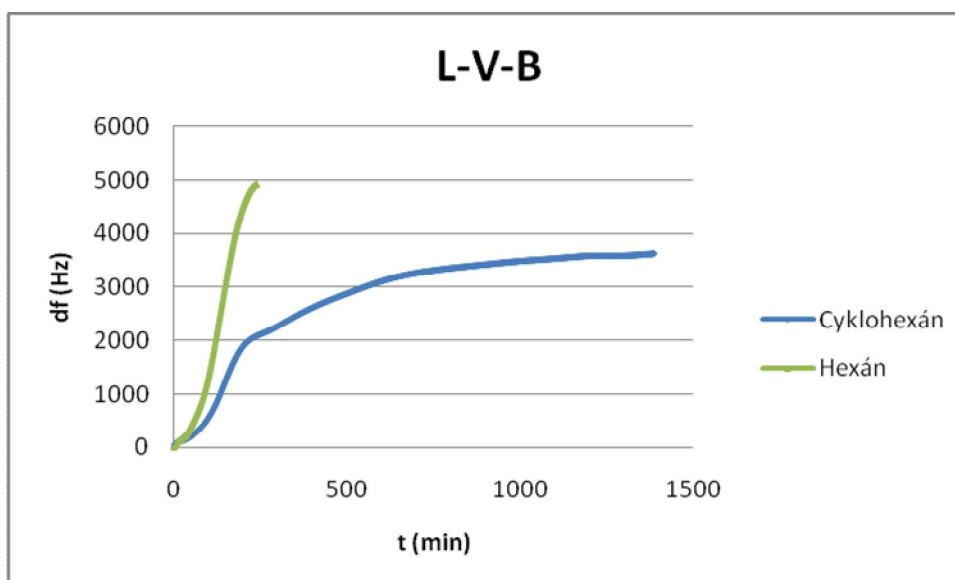
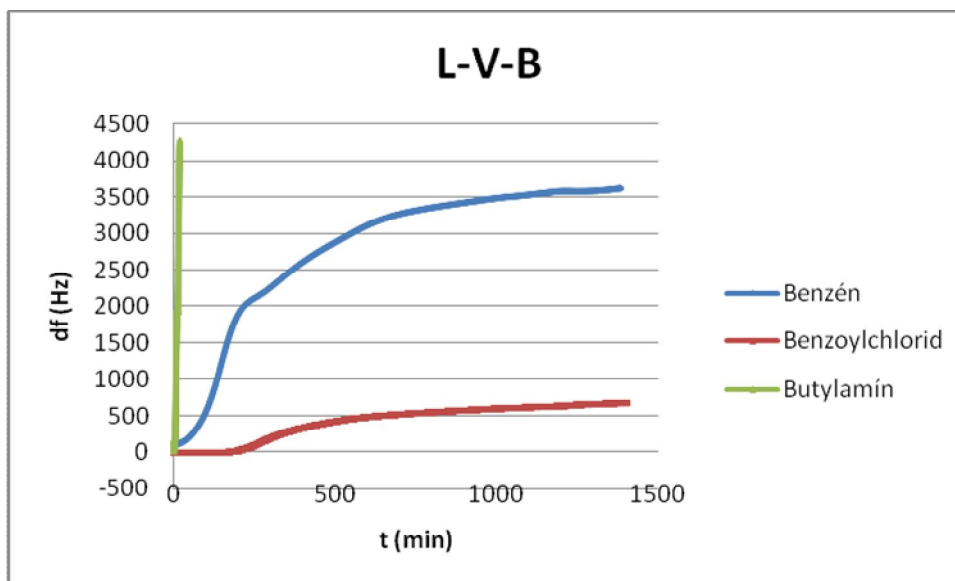
**Príloha 18** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre Kr 128

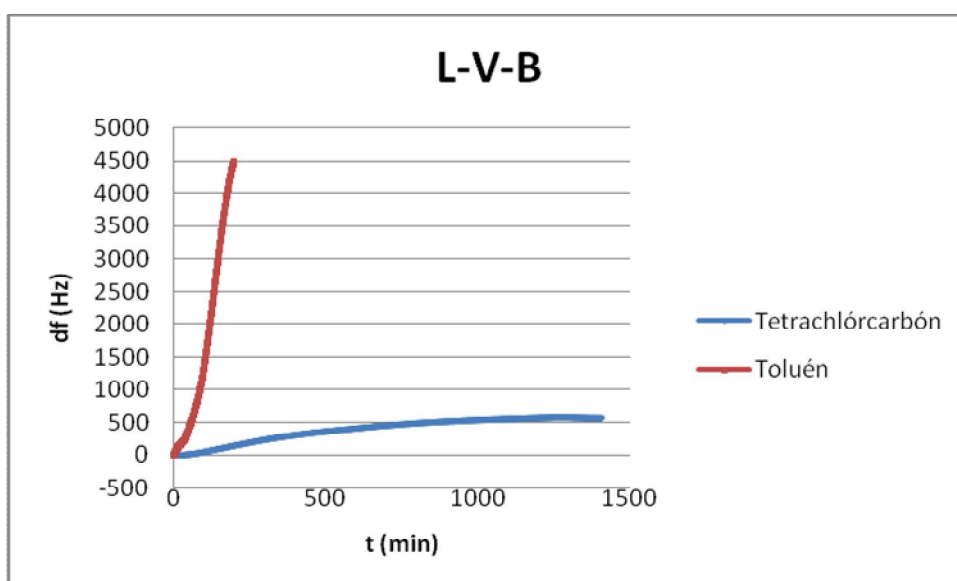
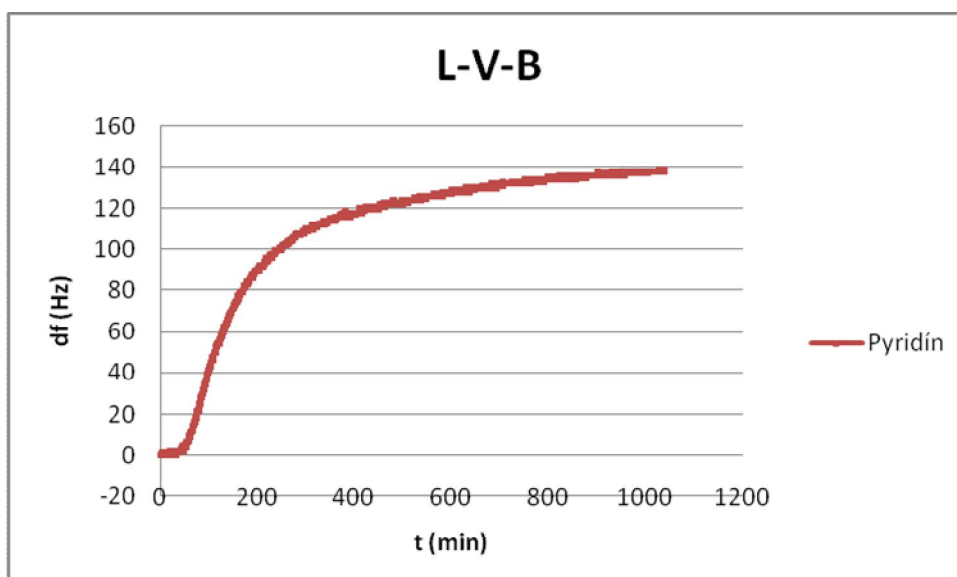
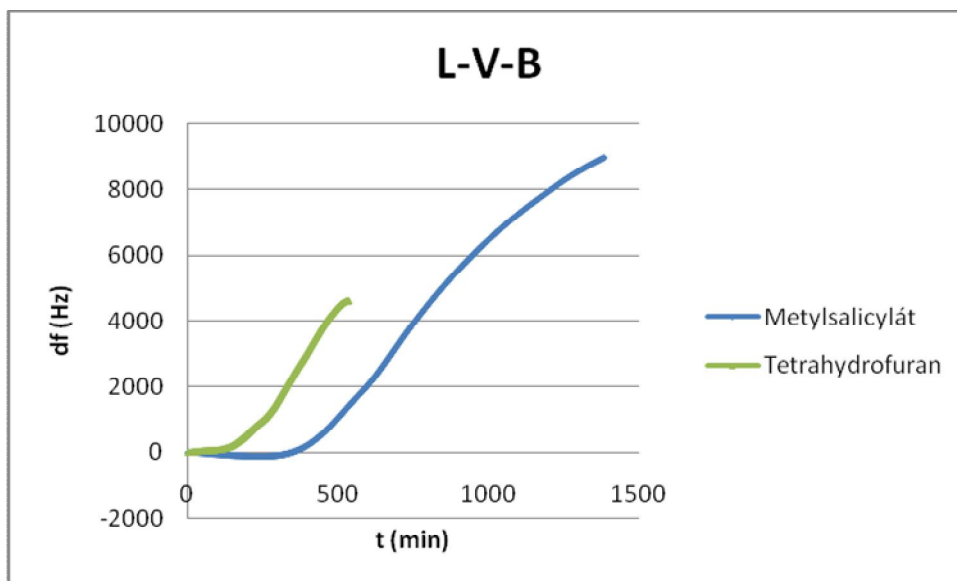


**Príloha 19** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre Kr 128



**Príloha 20** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí prírastku frekvencie  $df$  (Hz) na čase  $t$  (min) pre L-V-B







**Príloha 21** Spracovanie výsledkov formou grafických závislostí koncentrácie  $c$  (mg/l) na čase  $t$  (min) pre L-V-B

