

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

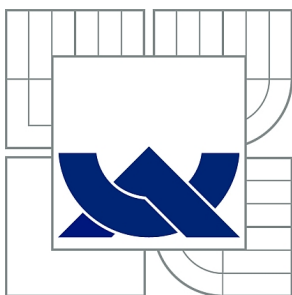
CHOVÁNÍ LUBRIKAČNÍ EMULZE A PRYSKYŘICE VE VÝROBĚ
MINERÁLNÍ PLSTI

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

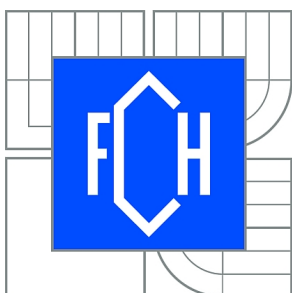
Bc. MICHAL FIALA

BRNO 2010



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

CHOVÁNÍ LUBRIKAČNÍ EMULZE A PRYSKYŘICE VE VÝROBĚ MINERÁLNÍ PLSTI

MINERAL WOOL AND BINDING AGENT INTERACTION AND BEHAVIOR STUDY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MICHAL FIALA

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. PETR PTÁČEK, Ph.D.

BRNO 2010



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

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0353/2009	Akademický rok: 2009/2010
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Michal Fiala	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	Ing. Petr Ptáček, Ph.D.	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Chování lubrikační emulze a pryskyřice ve výrobě minerální plsti

Zadání diplomové práce:

Studium interakce procesů probíhajících v tvrdící a filtrační komoře.

Nalezení a eliminace příčiny zahořívání pojiva.

Studium produktů pyrolýzy organického pojiva.

Termín odevzdání diplomové práce: 14.5.2010

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

Bc. Michal Fiala
Student(ka)

Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 1.12.2009

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práce popisuje řešení příčiny technologických problémů při výrobě minerální vaty ve společnosti Saint-Gobain Orsil. Hlavní pozornost je věnována procesům probíhajících v minerální vatě za zvýšené teploty. Vzorky minerální vaty byly charakterizovány s použitím infračervené spektroskopie (FT-IR), termické analýzy (simultánní TG-DTA), termické analýzy s detekcí uvolněných plynů (EGA), rastrovací elektronové mikroskopie (SEM) a rentgenové difrakční analýzy (XRD). K ověření termických těkavých procesů byla použita aparatura termické analýzy. Technologický problém zahořívání je spojen se vznikem kyseliny isokyanaté.

ABSTRACT

Diploma's thesis describes resolution of cause technological problems in mineral wool manufacturig in company Saint-Gobain Orsil. Main attention is paid to thermal and volatile process in mineral wool from filtration chamber and common commercial sales. Samples of mineral wool were characterized by thermal analysis (simultaneous TG-DTA), effluent gas analysis (EGA), infrared spectroscopy (FT-IR), electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Thermal analysis experiments was used to check thermal volatile processes. Technological problem of burning is linked with rise of isocyanic acid.

KLÍČOVÁ SLOVA

minerální vata, močovino-fenol-formaldehydová pryskyřice, skleněná vlákna, pyrolýza

KEYWORDS

mineral wool, urea-phenol-formaldehyde resin, glass fibers, pyrolysis

FIALA, M. *Chování lubrikační emulze a pryskyřice ve výrobě minerální plsti*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 46 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Ptáček, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Za cenné rady, obětavost a všestrannou pomoc patří mé poděkování vedoucímu diplomové práce Ing. Petru Ptáčkovi, Ph.D.

Obsah

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 HISTORICKÝ VÝVOJ SKLENĚNÝCH VLÁKEN	7
2.2 DRUHY SKLENĚNÝCH VLÁKEN	8
2.2.1 Anorganická vlákna.....	8
2.2.2 Organická vlákna.....	8
2.3 STRUKTURA A VLASTNOSTI SKLENĚNÝCH A HORNINOVÝCH VLÁKEN.....	10
2.3.1 Vzhled a všeobecné vlastnosti.....	10
2.3.2 Mechanické vlastnosti skleněných a horninových vláken	11
2.3.3 Chemické vlastnosti skleněných a horninových vláken	12
2.3.4 Fyzikální vlastnosti skleněných a horninových vláken	12
2.4 SUROVINY K VÝROBĚ SKLENĚNÝCH A HORNINOVÝCH VLÁKEN	13
2.5 TECHNOLOGIE VÝROBY SKLENĚNÝCH VLÁKEN.....	14
2.5.1 Způsoby výroby skleněných vláken	14
2.5.2 Způsoby výroby horninových vláken	18
2.6 POVRCHOVÉ ÚPRAVY VLÁKEN	19
2.6.1 Lubrikace vláken	20
2.6.2 Apretace vláken	21
2.6.3 Plazmou modifikovaná vlákna	22
2.7 POUŽITÍ SKLENĚNÝCH A HORNINOVÝCH VLÁKEN.....	23
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ K ANALÝZE	24
3.1.1 Stanovení vlhkosti sušícími váhami	24
3.1.2 Ztráta žíháním.....	24
3.1.3 Vizuelní změny minerální vaty při zahřívání v peci.....	25
3.1.4 Simultánní TG-DTA.....	25
3.1.5 Infračervená spektroskopie (FT-IR)	25
3.1.6 Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA)	26
3.1.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)	27
3.1.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)	27
3.2 KONSTRUKCE APARATURY TERMICKÉ ANALÝZY	27
3.3 POSTUP EXPERIMENTU	28
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	29
4.1 TERMICKÁ ANALÝZA	31
4.1.1 Vzorek A	31
4.1.2 Vzorek B	34
4.2 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	36
4.3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA	37
4.4 RASTROVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE.....	38
4.5 OVĚŘENÍ TĚKAVÝ PROCESŮ NA VLÁKNĚ	39
4.5.1 Vzorek A	40
4.5.2 Vzorek B	42
5. ZÁVĚR	43
6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	45

1. Úvod

Minerální vata je výrobek, kterého se široce využívá ve všech oblastech moderního života. Vývoj tohoto materiálu jde na celém světě stále kupředu a jeho použití neustále vzrůstá. Ve stavebnictví se velmi často používá tepelně izolačních desek, rohoží a matrací z minerální vaty. Bohužel i v dnešní době jsou pro konstrukční účely používány vysoce hořlavé materiály [1], proto je snaha tyto materiály upravovat, nahrazovat nebo jiným způsobem je izolovat při jejich případném vzplanutí. Nedílnou vlastností minerální vaty je její schopnost do určité míry odolávat vysokým teplotám, tohoto faktu je využíváno jako částečné protipožární ochrany.

Minerální vata se skládá ze skleněných vláken a pojiva, které se při vyšších teplotách rozkládá na produkty neškodlivé a škodlivé lidskému organismu. Mezi majoritní složky pojiva patří fenoplasty. Fenol-formaldehydová pryskyřice (PF) je produkt první pravé syntézy polymerů reakcí fenolu s formaldehydem, má rozsáhlé použití jako průmyslová impregnační pryskyřice a lepidlo v různých aplikacích po dobu delší než 50 let. Hlavním nedostatkem, který bránil rozsáhlejšímu použití, bylo nízké procento zesílení PF oproti močovino-formaldehydové pryskyřici (UF) [2]. Tento nedostatek byl odbourán přidáním močoviny při syntéze pryskyřice a vznikla tak močovino-fenol-formaldehydová pryskyřice (PUF) [3]. V posledním desetiletí se velmi diskutuje o formaldehydu, kvůli jeho nebezpečnosti. Použití močovino-fenol-formaldehydové pryskyřice s nízkým obsahem volného formaldehydu v rozsáhlém průmyslu směřuje k produktům s velmi nízkou emisí formaldehydu [4].

Každý produkt vyrobený v současnosti nebo v minulosti stíhalo mnoho úskalí a technologických problémů. Zvyšování požadavků zákazníka nebo stoupající cena základních surovin vede výrobní subjekty ke zvyšování efektivnosti a kvality produkce výrobků.

Při výrobě stavebních izolačních minerálních vat se klade důraz na tepelnou odolnost, chemickou stálost a nehořlavost. Samotná výroba je spojena se vznikem různých vedlejších nežádoucích produktů, které je potřeba eliminovat nebo snížit na co nejnižší množství. Jejich přítomnost může zvyšovat nebezpečí úrazu na pracovištích. Zabránit vzniku takových nežádoucích produktů je možno precizním dodržováním stávajících pracovních postupů, vylepšením současné technologie nebo upravením pracovních postupů.

2. Teoretická část

2.1 Historický vývoj skleněných vláken

Počátky výroby skla jsou datovány do doby starých Egyptanů okolo roku 1800 př. n. l. a s jistotou můžeme tvrdit, že první výrobci skla znali i skleněná vlákna, která lze velmi snadno vytáhnout z roztavené taveniny skloviny. Ve starém Egyptě byly jako první vyráběny ze skleněných vláken i malé váčky a klenoty, jak uvádí Freytag. V 16. a 17. stol. n. l. začali benátská skláři zdobit ve větší míře své výrobky skleněnými vlákny. V 18. a 19. stol. n. l. se skleněná vlákna vyráběla ve větším měřítku k módním účelům, hlavně ve Francii, kde se podařilo roku 1850 Juliu de Brunfaut sestrojít přístroj, na kterém dokázal vytáhnout vlákna o tloušťce 6 až 10 μm .

První zmínky o technickém využití skleněného vlákna v patentové literatuře se datují ke konci 19. století. Prvá patentová přihláška se zabývala drátem pro telegraf opředeným skleněnou izolací a byla z roku 1880. Veřejný zájem vzbudil na Světové výstavě v Chicagu v roce 1893 E. D. Lingley, který představil mechanický způsob tažení skleněných vláken. V této době byl také vynalezen a do výroby zaveden odstředivý způsob výroby skleněných vláken.

V roce 1931 Games Slayter a John H. Thomas spolu s dalšími pracovníky objevili v Americe proces výroby foukáním. Stejná skupina lidí v roce 1936 vynalezla nový způsob výroby, při němž se vytahovala tenká vlákna pravidelné tloušťky a nekonečné délky. O rok později byl vyvinut postup výroby vláken s názvem Staple-fibre.

Ve stejné době byly v Evropě prováděny četné pokusy výroby skleněných vláken, téměř současně byla zavedena výroba textilních a skleněných vláken v Anglii a v Německu, kde zásluhou W. Schullera a jeho spolupracovníků byla zdokonalena výroba tažením z tyčí.

Vývoj skleněných vláken se nezastavil ani během druhé světové války, naopak se přestalo skleněné vlákno považovat za surovinu náhradní, nýbrž novou, která pro své cenné vlastnosti našla velmi velké uplatnění. Technologie výroby skleněných vláken se v této době také rozvíjela na území současné Ruské federace. Napomáhaly tomu hlavně práce M. G. Černjaka, M. S. Aslanovové a dalších.

Stvořitelem nejstarších horninových vláken jsou sopky. Sopka Mauna Loa vyvrhuje lávu o takovém složení a viskozitě, že je za větrných podmínek roztrhávána na sopečná vlákna, které mají složení jako vlákna čedičová. Čedičová surovina má velký význam, protože nevyžaduje před vstupem do výroby zvláštní úpravu a spotřeba energie je menší než u tavení sklářského kmene. Tavení je rychlejší a jednodušší.

Skleněná vlákna se v současnosti využívají při výrobě moderních kompozitních materiálů o vysoké kvalitě s vysokými nároky na mechanické a tepelné vlastnosti. Budoucnost vyžaduje stále kvalitnější materiály, aby bylo dosaženo speciálních vlastností, kterých lze dosáhnout funkční úpravou povrchu vlákna.

2.2 Druhy skleněných vláken

Vlákna a vláknité materiály jsou materiály nebo částice, u kterých délka značně převyšuje ostatní dva vzájemně kolmé rozměry, dále je požadována pevnost a ohebnost. Vlákna se rozdělují podle různých kritérií. Podle délky se vlákna rozdělují na konečná a nekonečná. Dále se rozdělují podle chemického složení na vlákna anorganická a organická.

2.2.1 Anorganická vlákna

Vlákna se dělí podle původu na přírodní a syntetická. Do skupiny přirozených anorganických vláken se řadí azbest, který se dříve využíval jako ohnivzdorný materiál. V dnešní době se již nepoužívá pro své karcinogenní účinky. Skupina syntetických vláken se dále dělí na vlákna skleněná, křemenná, strusková, čedičová a kovová. Rozdělení podle složení je uvedeno v tab.2.1, jedná se o nejrozšířenější dělení [5]. Struktura dělí vlákna na krystalická a sklovitá. Do skupiny krystalických patří azbest, uhlíková, kovová vlákna a vlákna z Pyroceramu. Skupina vláken se sklovitou strukturou je zastoupena vlákny skleněnými, struskovými a horninovými.

Tab.2.1: *Složení různých druhů skelných vláken.*

Oxidy	Složení [%]					
	A-Sklo	C-sklo	D-Sklo	E-Sklo	R-Sklo	ECR-Sklo
SiO ₂	63 – 72	64 – 68	72 – 75	52 – 56	55 – 65	54 – 62
Al ₂ O ₃	0 – 6	3 – 5	0 – 1	12 – 16	15 – 30	9 – 15
B ₂ O ₃	0 – 6	4 – 6	21 – 24	5 – 10	0	0
CaO	6 – 10	11 – 15	0 – 1	16 – 25	9 – 25	17 – 25
MgO	0 – 4	2 – 4	0	0 – 5	3 – 8	0 – 4
Na ₂ O + K ₂ O	14 – 16	7 – 10	0 – 4	0 – 2	0 – 1	0 – 2
Ostatní oxidy	0 – 1	0 – 1	0 – 1	0 – 1	0 – 1	0 – 1

Uhlíková vlákna mají vysokou pevnost, modul pružnosti a tepelnou odolnost s nízkou měrnou hmotností. Vyrábějí se z viskóзовých nebo polyakrylonitrilových vláken, případně i z anizotropní smoly zvlákňované v tavenině. Základem výroby je karbonizace primárního vlákna, při níž se nesmí surovina roztavit a zreagovat tak na nedefinované produkty. Uhlíková vlákna se dělí podle hodnot modulu pružnosti a pevnosti na vysokopevnostní, vysokomodulová a grafitová [6].

2.2.2 Organická vlákna

Vlákna se skládají z uhlíku, dusíku a vodíku. Při zahřátí na vysokou teplotu shoří nebo zuhelnatí. Tyto vlákna mají vynikající pružnost, pevnost a ohebnost. Nevýhodou vláken je jejich malá korozivzdornost a malá odolnost proti vyšším teplotám.

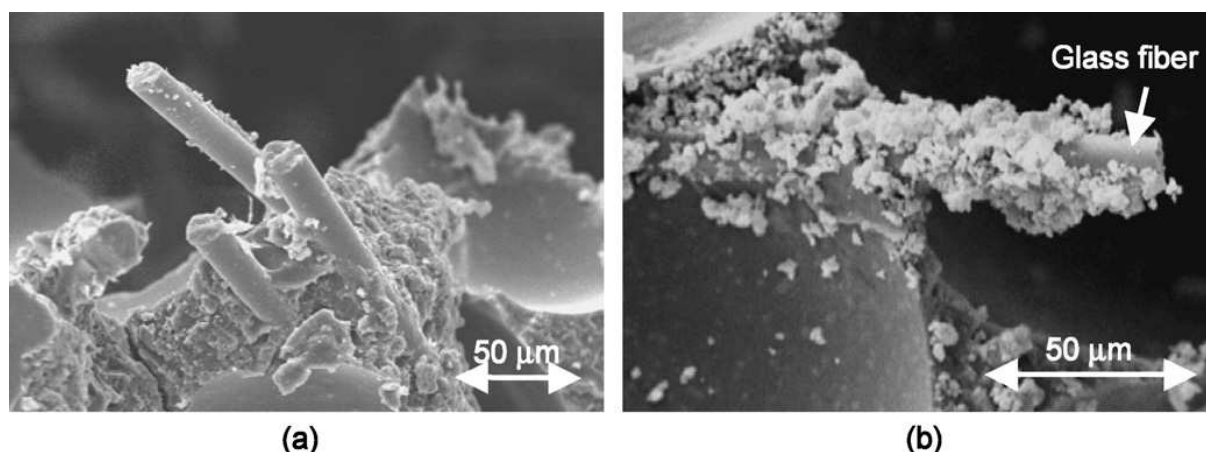
2.2.2.1 Přírodní organická vlákna

Mezi přírodní organická vlákna patří vlna, bavlna, len, nylon, celulóza, sisal, ramie, přírodní hedvábí a další. Tyto vlákna využívají hlavně v textilním průmyslu. Další využití přírodních organických vláken je například při výrobě kompozitů, jak udává ve své publikaci Flávio de Andrade Silva a kolektiv [7]. Jejich práce demonstrovala potenciál použití sisalových vláken jako výztuž v tenkých cementových laminátech pro polokonstrukční

a konstrukční aplikace. V této práci byly sledovány mechanické a fyzikální vlastnosti kompozitu, jehož maticí tvořil základní portlandský cement nebo portlandský cement s volným hydroxidem vápenatým. Metoda urychleného stárnutí ponořením do vody o teplotě 60 °C po dobu 6 měsíců ukázalo, že portlandský cement s volným hydroxidem má 3,8× vyšší pevnost v ohybu a 42,4× větší tuhost než základní portlandský cement. Výhody přírodních organických vláken oproti skleněným vláknům použitých v kompozitním materiálu popisuje ve své publikaci S. V. Joshi a kolektiv [8]. Podle nich mají přírodní organická vlákna v kompozitech čtyři hlavní výhody: (1) produkce přírodních vláken má menší dopad na životní prostředí; (2) kompozity s přírodními vlákny mají větší obsah vláken odpovídajících technickým parametrům, tento obsah snižuje množství více znečišťujících základních polymerů; (3) hmotnost vyrobených kompozitních materiálů je nižší; (4) zpopelněním lze přírodní vlákna přeměnit na energii a uhlíkové zásoby.

2.2.2.2 Syntetická organická vlákna

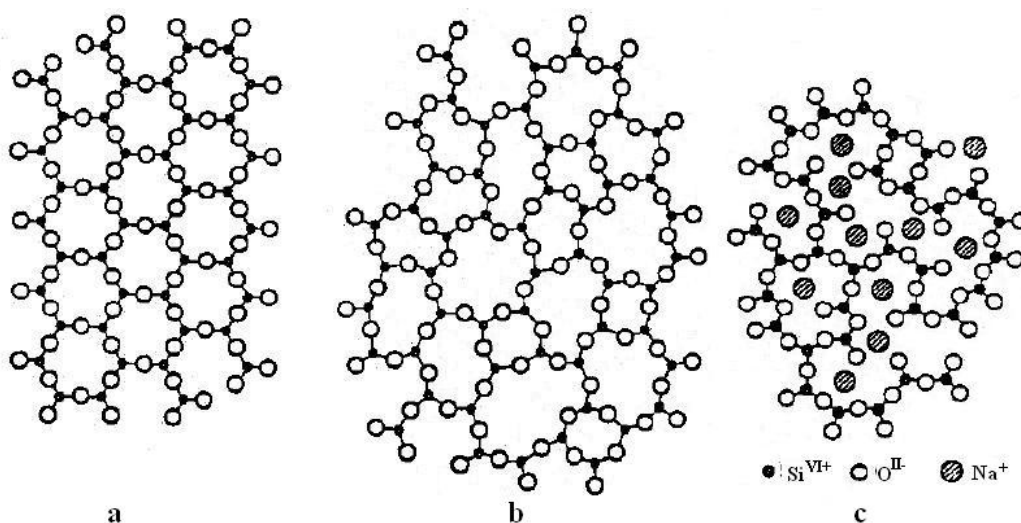
Hlavními zástupci této skupiny jsou aramidová, polyamidová, polyethylenová vlákna a další. Tyto vlákna se nejčastěji využívají jako výztuž kompozitních materiálů. Aramid je zkrácený název pro aromatický polyamid. Jedná se o pevný materiál s teplotou tání okolo 400 °C. Výroba se skládá z volby organického rozpouštědla (N-methylpyrrolidon) a ze zvláknování z kapalného roztoku, což je umožněno iontovou složkou reakční směsi (chlorid vápenatý), která se váže na vodíkové můstky amidové skupiny. Aramidová vlákna mají vysokou pevnost, vysoký Youngův modul pružnosti, nízkou měrnou hmotnost, citlivost na vlhkost a na ultrafialové záření. Aramidová vlákna se uplatňují jako základní materiál pro ochranné oblečení a pro výrobu kompozitních materiálů, provazy atd. Rozdílné vlastnosti kompozitního materiálu z epoxidové pěny vyztužené skleněnými nebo aramidovými vlákny jsou uvedeny v publikaci M. Alonso a kolektivu [9]. Podle této publikace mají aramidová vlákna lepší mechanické vlastnosti než skleněná vlákna bez povrchové úpravy, tyto vlákna mají mnohem menší adhezní faktor než aramidová vlákna k epoxidové matici. Na obr.2.1 lze vidět adhezi skleněných vláken povrchově neupravených a upravených silanem k epoxidové matici.



Obr.2.1: Adheze skleněných vláken s epoxidovou maticí: (a) skleněná vlákna bez povrchové úpravy, (b) skleněná vlákna se silanovou apretační vrstvou [9].

2.3 Struktura a vlastnosti skleněných a horninových vláken

Sklo je amorfní látka vzniklá obvykle ztuhnutím taveniny bez krystalizace. Základní stavební jednotkou skleněných i horninových vláken jsou tetraedry $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Ve skle jsou kromě SiO_2 zastoupeny také jiné oxidy. Podle obsahu oxidů se skleněná a horninová vlákna rozdělují na typy znázorněné v tab.2.1. Struktura skla postrádá pravidelné uspořádání na větší vzdálenosti, odpovídající několikanásobku rozměrů elementárních stavebních jednotek. Nejběžnější typ skla soustavy $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O}$ v roztaveném stavu je disociován na kationty Ca^{2+} , Na^+ a křemičitanové anionty $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Ochlazení této soustavy vede k polymeraci aniontů do trojrozměrné pevné sítě, která na rozdíl od krystalické mřížky nemá pravidelné uspořádání. V dutinách křemičitanové sítě (obr.2.2) jsou umístěny kationty. Nepravidelná struktura skelného SiO_2 je dána vazbou tetraedrů $(\text{SiO}_4)^{4-}$ přes společné rohy, nikoli přes hrany a plochy, jak je tomu u pravidelné struktury. Nepravidelná struktura skla zaujímá větší objem než pravidelná [10].



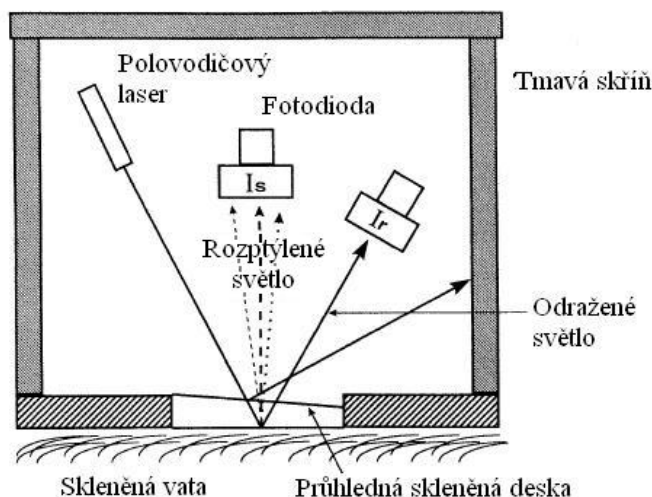
Obr.2.2: Plošné znázornění struktury krystalického SiO_2 (a), skelného SiO_2 (b) a sodnokřemičitého skla (c) podle Zachariasena a Warrena [10].

2.3.1 Vzhled a všeobecné vlastnosti

Základní barva skleněných vláken je bílá. Přidání oxidů kovů do taveniny způsobí změnu barvy, vzhledem k malé tloušťce je však zbarvení málo výrazné. Čedičová a jiná horninová vlákna mají barvu podle složení suroviny hnědou, hnědošedou, hnědozelenou nebo světle zelenou. Průměrná délka jednotlivých skleněných vláken vyráběných odstředivou metodou je 66 mm. Vláknina čedičová vyráběná stejnou metodou mají průměrnou délku 48 mm. Povrch vláknitých materiálů je velký, vláknitý materiál o průměru 6 μm má měrný povrch asi $2800 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Skleněná a horninová vlákna mají jasný příčný lom, zřídka se lámou podélně. Měrná hmotnost vláken anorganických je přibližně dvojnásobná oproti vláknům organického původu. Například polyesterová vlákna mají měrnou váhu $1,38 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a měrná váha čedičových vláken je $2,8 - 2,9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Jednou z nejdůležitějších vlastností vláken je jejich průměr, neboť má vliv na všechny ostatní vlastnosti. Průměr vláken velice kolísá a pohybuje se u odstředivého způsobu výroby u vláken skleněných od 8 do 40 μm a u vláken čedičových od 5 do 30 μm . Průměr vláken lze

měřit například pod elektronovým mikroskopem nebo jednoduchou optickou metodou, která je založena na rozptylu a odrazu laserového světla dopadajícího na skleněnou vatu. Tato metoda umožňuje aktuální měření během výrobního procesu vláken. Zařízení na obr.2.3 má velmi jednoduchou konstrukci a je schopno měřit průměr v rozměrovém rozlišení okolo 7 μm [11].



Obr.2.3: Navržená měřicí skříň s laserem a dvěma fotodiodami [11].

2.3.2 Mechanické vlastnosti skleněných a horninových vláken

Jasný příčný lom je zajímavou charakteristikou skleněných a horninových vláken, jen velmi zřídka se lámou nebo praskají podélně. Pevnost v tlaku je pro skla a tavený čedič asi průměrně 15 krát až 20 krát větší než pevnost v tahu. Specifická pevnost vláken závisí na jejich průměru a použitých surovinách. Skleněná vlákna o průměru 30 μm mají pevnost v tahu asi 1 GPa, stejná vlákna průměru 5 μm mají pevnost v tahu dvojnásobnou asi 2 GPa. Tažnost skleněných a horninových vláken je nízká ve srovnání s organickými vlákny, tažnost (tab.2.2) není větší než 5 %. Sklo prokazuje pružnost, pokud je v dostatečně tenké vrstvě. To je příklad skleněných vláken, jelikož při ohýbání tlustší vrstvy skla dojde k dosažení hranice pevnosti a sklo se tříští. Pružnost skleněných vláken je závislá na chemickém složení skla. Obsah prvků o nižší valenci (Mg, Ca, Na, K) vede k porušení trojrozměrné sítě vytvořením iontových vazeb s atomy kyslíku, který není schopen se následně vázat na ostatní tetraedry. Přítomnost těchto prvků snižuje pevnost a tuhost.

Tab.2.2: *Vlastnosti různých druhů skleněných vláken [5].*

Vlastnosti	A-Sklo	C-sklo	D-Sklo	E-Sklo	R-Sklo	ECR-Sklo
Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	2,44	2,52	2,11	2,58	2,54	2,72
Pevnost v tahu [MPa]	3310	3310	2415	3445	4135	3445
Youngův modul pružnosti [GPa]	68,9	68,9	51,7	72,3	85,5	72,3
Tažnost [%]	4,8	4,8	4,6	4,8	4,8	4,8

Pro měření tvrdosti a redukovaného modulu pružnosti vláken vyráběných odstředivou metodou lze použít nanovrypovou metodu [12].

2.3.3 Chemické vlastnosti skleněných a horninových vláken

Vlákna jsou chemicky stálá a proti většině chemikálií odolná. Na chemickou odolnost má vliv výroba, průměr, rychlost chlazení a povrchová úprava vláken. Lze tvrdit, že časem výluh vláken klesá a se zvyšující se teplotou ve všech případech vzrůstá. Důležitým faktorem pro chemickou odolnost vláken je obsah sirných sloučenin. Pokud přesáhne obsah těchto sloučenin 5 %, může dojít v krátké době k destrukci vláken. Stejný vliv má i oxid železitý, jehož maximální hranice obsahu ve vláknech je 3 % a u síry je to 1 %. Velice dobrá mrazuvzdornost vláken souvisí s chemickou odolností a odolností proti vlhkosti. Z tohoto důvodu je možno použít čedičových vláken k izolaci při teplotách až -200 °C.

2.3.4 Fyzikální vlastnosti skleněných a horninových vláken

U materiálů vyráběných v podobě vaty, jejichž hmotnost je dána součtem hmotnosti základní hmoty a vzduchu, se obvykle udává objemová hmotnost. Objemová váha, narozdíl od měrné váhy, představuje hmotnost jednotky objemu včetně pórů a kapilár. Skutečná pórovitost udává celkový objem uzavřených i otevřených pórů a kapilár ve hmotě. Díky vhodné pórovitosti mají materiály ze skleněných vláken výborné filtrační vlastnosti. Hygroskopičnost u skleněných a horninových vláken je nepatrná. Velmi důležitou vlastností vláken je jejich vysoká tepelná odolnost uvedená v tab.2.3. S povrchovou úpravou se tepelná odolnost skleněných vláken snižuje, jelikož používané lubrikační prostředky mají nižší teplotu tání než samotná vlákna.

Tab.2.3: *Tepelná odolnost anorganických vláken a teploty měknutí.*

Materiál (vlákna)	Použitelnost do teplot [°C]	Teplota měknutí [°C]	Teplota tavení [°C]
Chrysotilový azbest	700	–	1500 – 1550
Amfibolový azbest	800	–	1150
Skleněná vlákna (lehce tavitelná)	350 – 400	500 – 600	1100 – 1200
Skleněná vlákna (těžce tavitelná)	400 – 500	600 – 800	1300 – 1550
Strusková	700	800 – 1000	1250 – 1350
Minerální	650 – 700	750 – 1000	1000 – 1300
Čedičová	750 – 800	1000 – 1100	1200 – 1350
Horninová	700	1200	1400
Fiberfrax	1400	1650	1815
Křemenná	1200 – 1300	–	1600 – 1700

Elektrická vodivost samotných vláken je za normálních podmínek nepatrná, se zvyšující se teplotou elektrická vodivost roste. Při pokojové teplotě se však vlákna pokrývají vzdušnou vlhkostí, která má za následek povrchovou vodivost. Elektrická pevnost skleněné tkaniny o tloušťce 0,12 mm je asi 4000 V·mm⁻¹. Odolnost vláken proti působení mikroorganismu je dána chemickým složením vláken.

Skleněná a horninová vlákna vynikají výbornými izolačními vlastnostmi a využívají se k tepelným, zvukovým, elektrickým, antivibračním a dalším izolačním účelům. Základem

dobré izolace je malá tepelná vodivost a nízká objemová hmotnost. Izolační vlastnosti jsou také závislé na množství, velikosti a uspořádání pórů. Menší průměr pórů a větší obsah vzduchu ve hmotě vede ke snížení tepelné vodivosti. Vlhkost tepelnou vodivost materiálu zvyšuje.

2.4 Surovinu k výrobě skleněných a horninových vláken

Základní surovinou pro výrobu skla je sklářský kmen, který se skládá z přírodního křemenného písku, vápence, dolomitu, sody a H_3BO_3 nebo borax ($Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$). Mechanicky upravená vsázka se taví při teplotě $1400\text{ }^\circ\text{C} - 1500\text{ }^\circ\text{C}$ ve sklářských pecích různých druhů. Dalším krokem výroby skla je tvarování s následným rychlým chlazením.

Skleněná vlákna se vyrábějí ze skel velmi různého chemického složení tab.2.4, ve které je uvedeno složení skel pro jednotlivé výrobní způsoby. Složení skloviny má vliv na výsledné vlastnosti vyrobených vláken. Surovinou pro výrobu skleněných vláken je sklářský kmen nebo různě zpracované sklo, jako například frity, skleněné kuličky a skleněné tyčinky. V některých výrobních postupech je možno využít také skleněné střepy, získané jako odpad z výroby nebo jako sběrná surovina.

Tab.2.4: Příklady složení skel podle výrobních způsobů [13].

Výrobní způsob	Chemické složení skloviny [%]								
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	BaO	Na ₂ O	K ₂ O
Mechanické tažení z trysek	54,7	9,3	14,4	–	16,0	4,0	–	1,0	0,1
Mechanické tažení z tyčinek	64,2	1,2	5,3	–	5,4	3,7	–	14,3	5,6
Odstředivý způsob	61,0	–	11,0	1,0	7,0	3,0	–	15,0	–
Rozfukovací způsob	71,7	9,0	–	0,12	3,2	0,3	0,1	12,6	2,3
Velejemné vlákno	66,0	–	4,2	–	6,0	3,0	–	14,5	4,6

Alternativní surovinou pro výrobu skleněných vláken se zabývali G. Scarinci a kolektiv [14]. Jejich snaha ekonomicky zpracovávat zvyšující se množství nebezpečných odpadů a tím i snižovat nebezpečí ohrožení života lidstva vedla k práci, jejíž náplní bylo zesklit průmyslové a přírodní odpady s následnou výrobou na skleněná vlákna. Jako suroviny byly použity skla, která zůstala pod popelem po spálení komunálního odpadu ve spalovně v italském městě Reggio Emilia a kaly vytěžené z laguny v italských Benátkách. Kaly byly tepelně upraveny při teplotě $1000\text{ }^\circ\text{C}$, došlo k odstranění organických sloučenin. Upravené kaly a sklo ze spalovny byly taveny v žáruvzdorné peci při teplotě $1350 - 1500\text{ }^\circ\text{C}$. Ze skloviny byla tažena vlákna při různých teplotách. Provedené mechanické zkoušky vyrobených skleněných vláken ukázaly, že modul pružnosti je srovnatelný s komerčně vyráběnými skleněnými vlákny. Modul pružnosti není závislý na teplotě tažení.

Hydrometalurgické červené kaly a důlní hlušina jsou další surovinou pro výrobu skleněných vláken. Recyklací a inertizací těchto surovin se zabývali A. M. Marabini a kolektiv [15]. Proces zpracování červených kalů zahrnuje extrakci kovů (Zn, Cd, Sn, Pb, Fe) s následným mícháním se žulovým štěrkem a skleněnými střepy při teplotě $1450\text{ }^\circ\text{C}$, což vede po formování a chlazení k výrobě sklokeramických materiálů v kompaktní i vláknité formě.

Technologické schéma zpracování důlní hlušiny při výrobě skelné vaty nebo velmi pevných sklokeramických produktů s dobrou chemickou odolností je diskutováno v publikaci [15].

Vznik suroviny pro výrobu horninových vláken se datuje do počátku vzniku Země, kdy horniny vznikaly ze žhavého magmatu a nazývají se horninami vyvřelými a magmatickými. Surovinou pro výrobu horninových vláken jsou horniny vyvřelé a dále také horniny usazené. Nejvíce vyhovující podle chemického složení jsou z hornin vyvřelých vyvřeliny bazické, které obsahují méně než 52 % SiO_2 a vyvřelé horniny čediče. Hlavním zástupcem z hornin usazených je skupina vápenatohořečnatých hornin, která se používá velmi často při výrobě minerálních vláken.

2.5 Technologie výroby skelných vláken

2.5.1 Způsoby výroby skleněných vláken

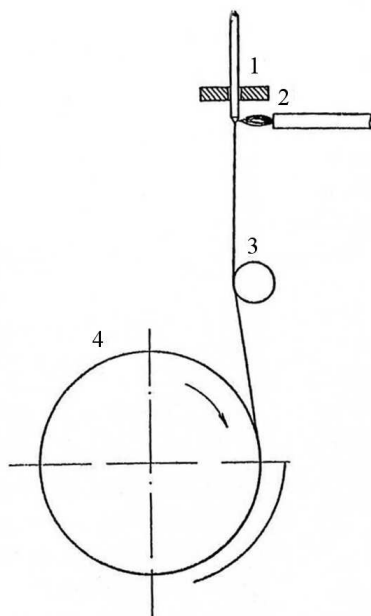
Výroba skleněného vlákna se rozděluje podle výrobního způsobu na mechanický, odstředivý a pneumatický způsob.

2.5.1.1 Mechanický způsob tažení

Mechanický způsob tažení je nejstarším způsobem výroby skleněného vlákna. Průkopníkem tohoto způsobu je Julien de Brunfaut, který zahříval skleněné tyčinky o průměru 4 mm speciálními hořáky. Vláknem vytahoval na buben o průměru 1 m a šířce 10 cm. Buben byl poháněn ručně a to rychlostí asi 600 až 800 $\text{ot} \cdot \text{min}^{-1}$. Za nějakou dobu se vrstva skleněných vláken rozřízla a ve formě pramence vláken se sejmula z bubnu.

Mechanické tažení skleněných tyčinek

Jedná se zmodernizovaný způsob Juliána de Brunfaut, na výrobním stroji se ve speciálním rámu umístěno 60 až 100 skleněných tyčinek o průměru 4 mm a délce 1 až 2 m. tyčinky se automaticky posunují konstantní rychlostí do tavicí zóny, kde se jejich konce zahřívají plynovými hořáky nebo elektrickými odporovými spirálami. Konce tyčinek se taví obr.2.4 a z roztavených konců se táhnou jednotlivá skleněná vlákna na rychle se otáčející kovový buben. Před navinutím je vlákno lubrikováno na povrchu tak, že vlákno prochází plstí, která je nasycena lubrikační tekutinou. Tímto způsobem je možno vyrobit textilní vlákna o průměrné tloušťce 10 μm a izolační vlákna o průměrné tloušťce 25 μm .

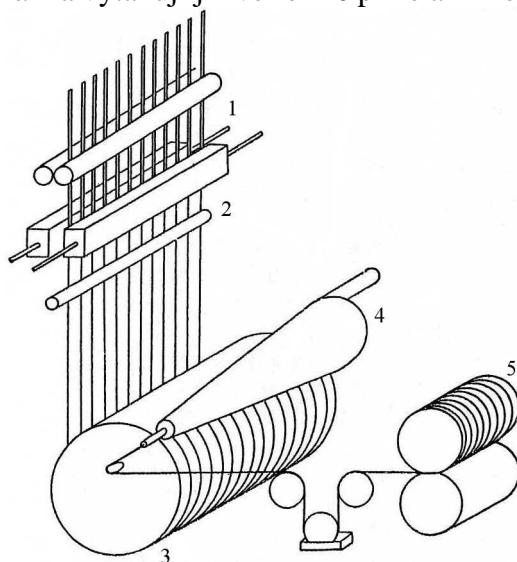


Obr.2.4: Princip výroby skleněného vlákna tažením z tyčinek [13].

1 – skleněná tyčinky, 2 – plynový hořák, 3 – lubrikační váleček, 4 – navíjecí buben

Mechanické tažení podle Schullerova systému

Tento výrobní způsob se využívá na výrobu skleněné příze angora, která svou chlupatostí připomíná angorskou vlnu. Jedná se opět o tažení skleněných vláken z odtavených konců tyčinek. Výroba obr.2.5 je stejná jako při tažení skleněných tyčinek. Vytahována vlákna mají nekonečnou délku a průměrnou tloušťku asi 10 μm . Z navíjecího bubnu jsou vlákna strhována a vháněna tlakovým vzduchem do trychtýře a vzduchové turbíny, kde získávají nepravidelný zákrut. Z ústí turbíny se vlákna vytahují již ve formě příze a křížově se navíjí na cívku.



Obr.2.5: Schéma výroby skleněné příze angora [13].

1 – elektrické tavení, 2 – lubrikace, 3 – tažný válec,
4 – sběrný trychtýř, 5 – válcová cívka

Mechanické tažení ze šamotové pícky

Používaná pec je kaskádová a má šamotový rošt. Surovina pro výrobu skloviny je skleněná fritra. Do pracovního prostoru, který má v čele jediný hořák pícky, protéká roztavená sklovina roštem. V přední části pracovního prostoru je dno ze žáruvzdorného kovu, který má 3 až 4 řady otvorů o průměru 4 až 5 mm. Těmito otvory vytéká roztavená sklovina a vytahuje se na jemná vlákna, která se obvyklým způsobem navíjejí na buben. Po vytvoření určité vrstvy vláken se buben zastaví, vlákna se z bubnu sejmou a zpracovávají se. Tažením ze šamotových pícek se vyrábějí skleněná vlákna o tloušťkách 15 až 30 μm . Takto vyrobená skleněná vlákna se používají k výrobě izolačních matrací, rohoží, tvarovaných kusů, desek a skruží.

Mechanické tažení z platinové pícky

Výrobní způsob je podobný výrobě umělého hedvábí a díky tomu je mechanicky tažené vlákno nazývané skleněné hedvábí. Vlákna jsou tažena z elektricky vyhřívané platinové pícky, jako surovina se používá sklovina ve formě kuliček o průměru 15 až 20 mm. Pícka je vyrobena z platinových plechů o tloušťce 0,3 až 1,5 mm, které jsou legovány rhodiem pro prodloužení životnosti. Vyhřívání pícky na optimální teplotu 1400 až 1450 $^{\circ}\text{C}$ je zajištěno elektricky, platinová pícka klade odpor procházejícímu elektrickému proudu, se zvyšující se intenzitou elektrického proudu se zvyšuje i teplota. Nekonečné skleněné hedvábí o průměru menší než 12 μm je taženo při rychlosti 50 až 60 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ z platinových pícek přes lubrikační polštářek. Platinové pícky mají ve dně obvykle 200 výtokových otvorů o průměru 1,4 až 1,9 mm. Takto malé otvory kladou velké požadavky na jakost suroviny, jelikož se snadno ucpávají. Vytažená vlákna se navíjí na bubínkové cívky, odkud jsou zpracovávána na tkalcovských stavech na skelnou tkaninu.

Mechanické tažení podle Modiglianiho systému

Speciální způsob výroby příze tažením z tyčinek jako první si nechal patentovat Ital Piero Modigliani. Vlákna se i v tomto způsobu vytahují z tyčinek a tyčinky jsou zase umístěny na rámu pro automatický posuv. Vytažené nekonečné vlákno má průměrnou tloušťku 10 μm . Vlákno se opět navíjí na buben, po navinutí určité vrstvy se proces tažení zastaví a na buben se přitiskne odřezávací kotoučový nůž. Následná změna směru otáčení bubnu má za následek odřezání tenkého pásu vláken o šířce 0,3 mm. Odříznutý pásek skleněných vláken se zavede do odstředivky, kde získá potřebný zákrut, a z odstředivky se již vyjme hotová příze.

2.5.1.2 Odstředivý způsob výroby skleněných vláken

Odstředivý způsob je velice rozšířený způsob výroby skleněných vláken. Jeho výhoda je v jednoduchosti a ve velkém výkonu na provozní jednotku. Základní prvek tohoto způsobu je rychle se otáčející část zařízení ve tvaru disku, ozubeného kola, válce, rotační nádoby, rotující tyčinky apod.

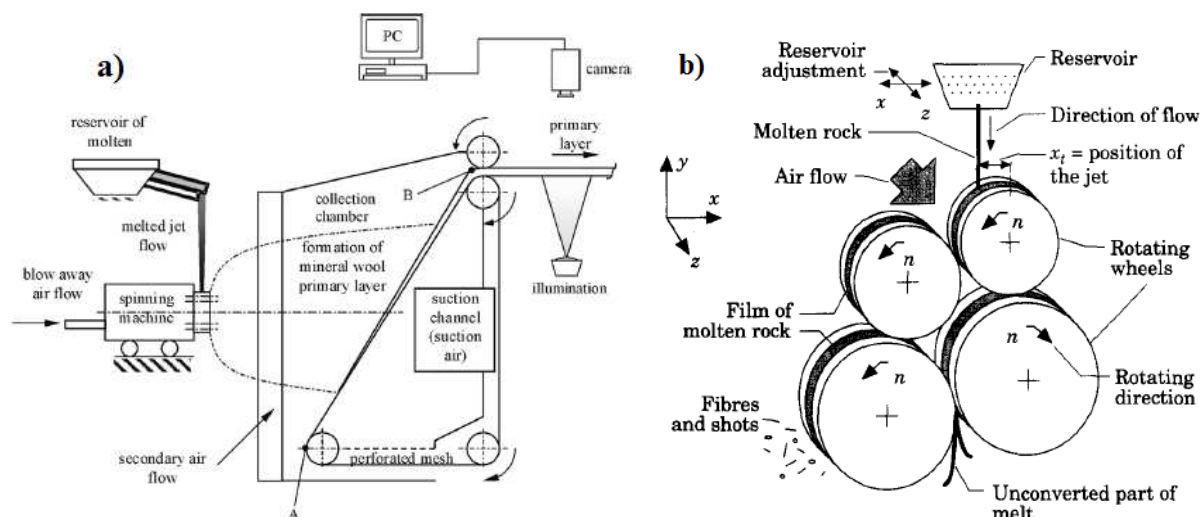
Odstředivý způsob s použitím rozvlákňovacího kotouče

Způsob využívá rotačního zařízení se svislou osou. Surovina pro výrobu vláken tvoří čisté skleněné střepy, které se přivádějí do násypné pánve, kde dochází k jejich odtavení a roztavené sklo stéká přes horní pánev do spodní pánvičky. Ve spodní pánvičce dochází k homogenizaci nebo k případnému vyčeření skloviny. Pramének skloviny, který vytéká

z pece, je veden do středu keramického rozvlákňovacího kotouče o průměru 200 mm a tloušťce asi 50 mm. Povrch kotouče je kruhově (radiálně) drážkovaný. Kotouč s rychlostí otáčení asi $3000 \text{ ot.} \cdot \text{min}^{-1}$ je zahříván plamenem z pece na teplotu asi $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Tavenina přitékající na rozvlákňovací kotouč je díky odstředivé síle unášena v tenké vrstvě k jeho obvodu, kde díky drážkované části stejnoměrně rozdělí. Po té se z obvodu rozvlákňovacího kotouče odtrhují vysokou rychlostí jednotlivé drobné kapičky a vytahují se ve zlomcích sekundy na jemná vlákna. Vzniklá vlákna jsou pomocí tlakového vzduchu usměrňována a dopravována do zachytného koše. Následně se vlákna zpracovávají na výrobu šitých izolačních matrací, rohoží a pásů.

Odstředivý způsob s použitím 4 rotačních kotoučů

Rozdíl mezi touto metodou a výše zmiňovanou je v umístění osy kotoučů. Tato metoda používá 4 osy se směru vodorovným. Schéma výroby skleněných vláken za použití 4 rotačních kotoučů je uvedeno na obr.2.6. Roztavená sklovina při teplotě $1400 - 1600 \text{ }^\circ\text{C}$ je přiváděna z vrchu na rychle rotující rotační kotouče. Po dopadu skloviny se nejdříve vytvoří na kotouči tenký film, který vlivem odstředivé síly odlétává ve formě kapiček. Vzhledem k vysoké rychlosti odlétávajících kapiček skloviny dochází k jejich protažení do formy vláken. Na rotační kotouče je ve směru jejich os přiváděn proud vzduchu, který vzniklá skleněná vlákna unáší a usazuje na kontinuálně se otáčející síť. Tloušťka vrstvy vláken je řízena rychlostí otáčení sítě. Následně jsou vlákna mechanicky formována do finálního produktu například kompresí. Nezachycená vlákna na síti jsou proudem vzduchu unášena do filtrační komory [16, 17].



Obr.2.6: Schéma výroby skleněných vláken odstředivým způsobem (a) s použitím 4 rotačních kotoučů (b) [16, 17].

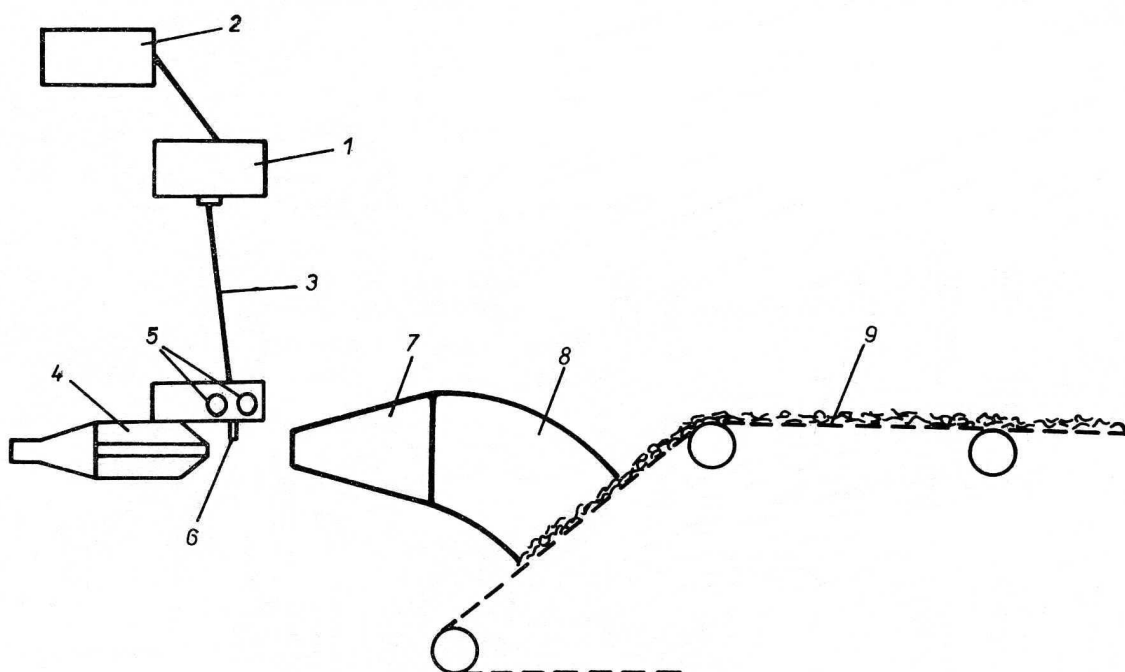
2.5.1.3 Pneumatický způsob výroby skleněných vláken

Princip pneumatické výroby se dělí podle směru proudícího média, způsobujícího vznik vlákna z roztaveného skla. Proudící tažné médium působí na vytékající sklovinu ve směru jejího toku nebo ve směru kolmém. Pneumatický způsob je možno také dělit podle použitého tažného média na tažení tlakovou párou a tažení tlakovým vzduchem. K tažení se také

používá rychle proudících spalných plynů, získaných spalováním plynného nebo tekutého paliva. Pneumatický způsob se používá na výrobu textilních a izolačních skleněných vláken [13].

2.5.1.4 Kombinovaný způsob výroby skleněných vláken

Kombinované tažení je založeno na současném působení několika sil, kterými lze přesněji regulovat základní parametry vyráběných skleněných vláken. Prvním kombinovaným typem je tvarování vláken rozfoukáváním za rotace a druhým typem je dvojí tažení obr.2.7, které je dvoustupňové. V prvním stupni dochází k utavení a vytvarování suroviny. Ve druhém stupni je vlastní výroba skleněného vlákna dvojím tažením. Z platinové pícky jsou v prvním tažení vytahována vlákna pomocí popryžovaných válců a následně je vlákno směřováno před ústí rozvláknovacího hořáku, kde dochází k druhému roztavení s navazujícím rozfoukáním na jemná vlákna. Během letu jsou vlákna postříkována roztokem formaldehydové pryskyřice a po průchodu sušící a vytvrzovací pecí je získán požadovaný produkt [18].



Obr.2.7: Tvarování mikrovláken dvojím tažením [18].

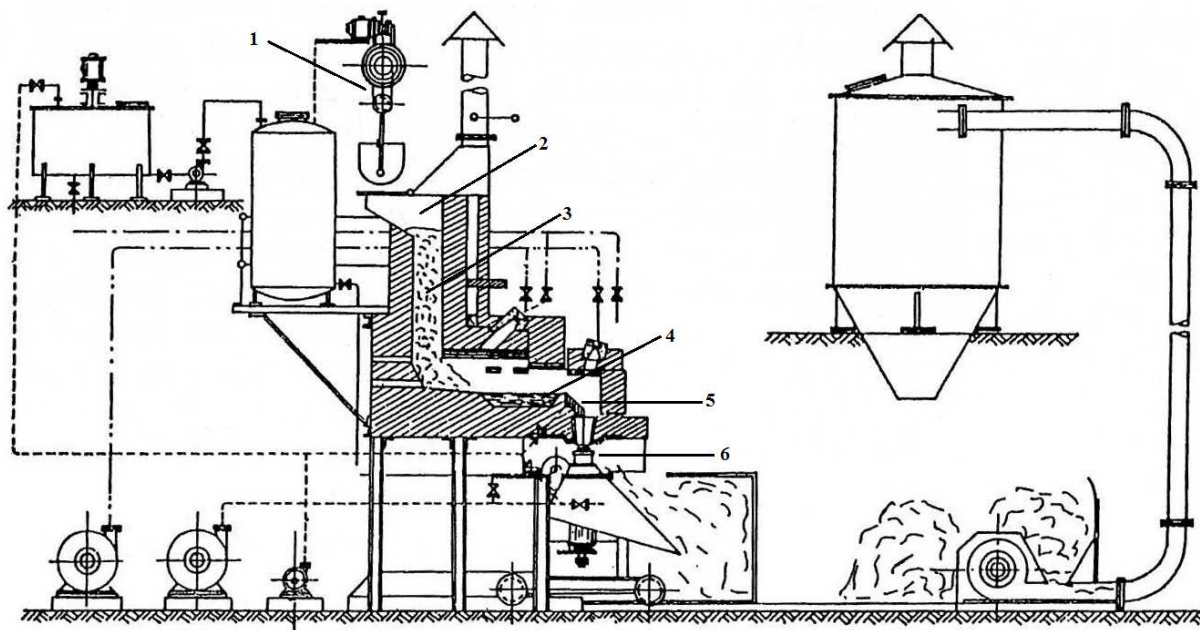
- 1 – platinová pícka, 2 – dávkovač suroviny, 3 – primární vlákno, 4 – plynový oscilační hořák, 5 – popryžované válce, 6 – vodící lišta, 7 – difuzor, 8 – ukládací prostor, 9 – pásový dopravník s vlákny

2.5.2 Způsoby výroby horninových vláken

Způsoby výroby horninových vláken jsou podobné jako výroby vláken skleněných. Vzhledem ke specifickým vlastnostem, jako je krátký interval zpracovatelnosti horninových vláken, se musí přizpůsobovat výrobní technologie. Není možné použít na výrobu vláken mechanické tažení v nekonečných délkách.

2.5.2.1 Odstředivý způsob za použití rozvláknovacího kotouče

Základní surovinou je přírodní čedič bez přísad. Schéma výroby čedičové vaty odstředivé je zobrazeno na obr.2.8. Rozdrcený a vytříděný čedič o velikosti 6 až 10 cm se naváží do násypky šachtové pece. Odtud čedič padá do vlastní šachty a zahřátý přichází na plošinu tavícího prostoru, kde se taví a následně stéká po tavící plošině do jímky, zde nastává homogenizace a teplotní vyrovnání. Dále pokračuje tavenina přes přetokový můstek na střed rozvláknovacího kotouče. Dále je výroba stejná jako odstředivý způsob výroby skleněných vláken s použitím rozvláknovacího kotouče.



Obr.2.8: Schéma výroby čedičové vaty odstředivé [13].

1 – dopravní zařízení, 2 – násypka, 3 – šachtová pec, 4 – tavící jímka, 5 – přetokový můstek, 6 – rozvláknovací kotouč

2.5.2.2 Čedičová vlákna vyráběna rozfoukáním

Způsob je stejný jako při výrobě skleněných vláken. Roztavená homogenizovaná tavenina čediče se vede do odporově vyhříváné platinové píčky, kde je rozdělena na několik proudů podle počtu výtokových trysek. Vytékající praménky přicházejí do parní dyšny, která je umístěna několik centimetrů pod platinovou píčkou. Prudce proudící přehřátou párou je pramének taveniny rozšlehána na jemné kapičky, ty se ve zlomcích vteřiny vytahují na jednotlivá vlákna. Odtahovou troubou, ve které jsou vlákna potřísněna lubrikačním prostředkem, je proud vláken veden k pletivovému dopravnímu pásu, na němž ulpí jednotlivá vlákna. Vzniklé zplstnělé rouno se navíjí na role nebo se lisuje do balíků. Někdy se rouno ihned dále zpracovává na výrobní lince, což je nejvýhodnější varianta.

2.6 Povrchové úpravy vláken

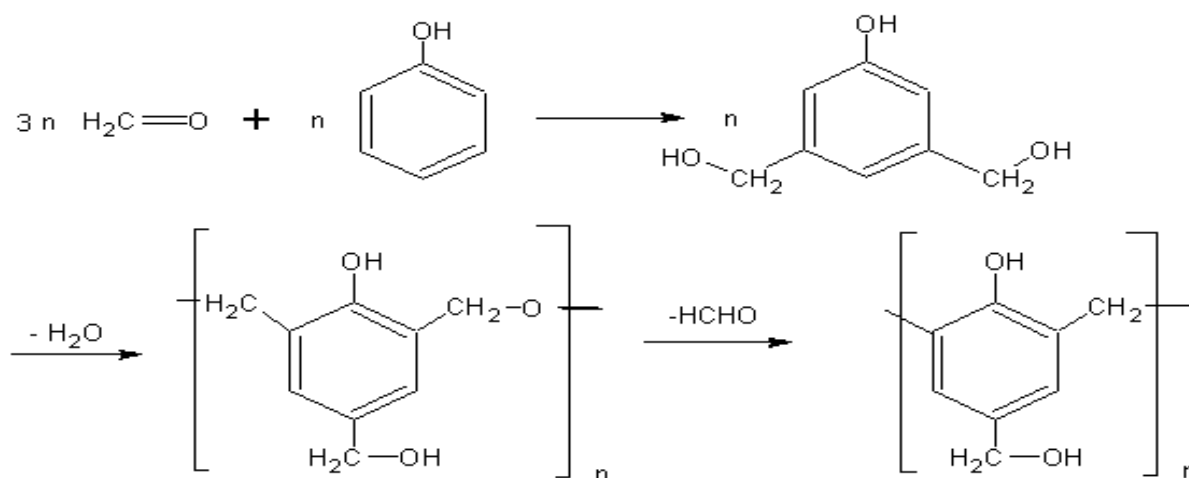
Povrch horninových a skleněných vláken je téměř hladký. Před samotným navinutím je vlákno, které je samo o sobě velmi abrazivní a lámavé, opatřeno lubrikací a apreturou.

2.6.1 Lubrikace vláken

Při povrchové úpravě vláken lubrikací, nepokryje použitý prostředek celý povrch jedolitou vrstvou, ale utvoří kapičky. Lubrikační prostředek je možno sušit v pícce, infra-zářičem nebo jen volně na vzduchu. Mezi nejvhodnější lubrikační prostředky se řadí syntetické pryskyřice rozpuštěné v organických rozpouštědlech, různé vosky, pravé pryskyřice, oleje a silikony. Například fenol-formaldehydové pryskyřice vyráběné polykondenzačními reakcemi obr.2.9 fenolu a formaldehydu se používají pro lubrikaci horninových vláken vyráběných odstředivou metodou.

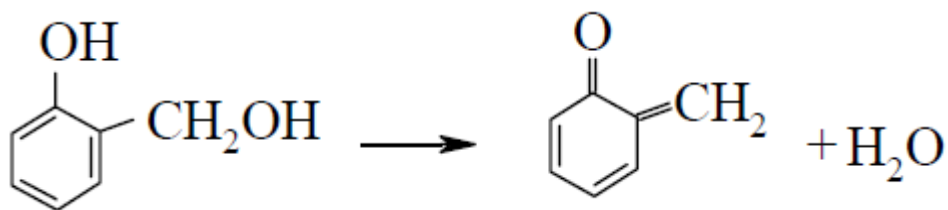
Syntetické pryskyřice vyráběné polykondenzací fenolů nebo jejich derivátů (kresol, xylenol) s aldehydy (formaldehydem) nazýváme fenoplasty nebo fenolické pryskyřice. Reakce fenolů s formaldehydem lze uskutečnit v kyselém nebo alkalickém prostředí. Produkty kondenzace prováděné v kyselém prostředí v přebytku fenolu se označují jako novolaky. V alkalickém prostředí za mírného přebytku formaldehydu získáme rozvětvené makromolekuly – resoly. Ty se vytvrzením zesílují v trojrozměrné makromolekuly pryskyřic, zvané resity [19, 20].

Reakcí v alkalickém prostředí (obr.2.9) vznikají nejprve hydroxymethylsloučeniny v poloze ortho- nebo para- k fenolickému hydroxyly. Methylové skupiny na fenolovém jádru podléhají snadno esterifikaci. Vznikají tak dimethylenovými můstky propojená fenolová jádra za současného odštěpení formaldehydu. Methylenové můstky mohou též vznikat přímo při kondenzaci methylenolových skupin s reaktivními vodíky jiného fenolového jádra v poloze ortho- a para- [20].



Obr.2.9: Schéma polykondenzační reakce formaldehydu a fenolu.

Vytvrzování resitů lze provést teplem, kyselinami nebo jinými reaktivními látkami. Při vytvrzování rezolů vznikají velmi reaktivní vedlejší produkty – chinonmethidy (obr.2.10). Jejich chemická struktura je příčinou tmavého, hnědočerveného zbarvení fenol-formaldehydových pryskyřic.

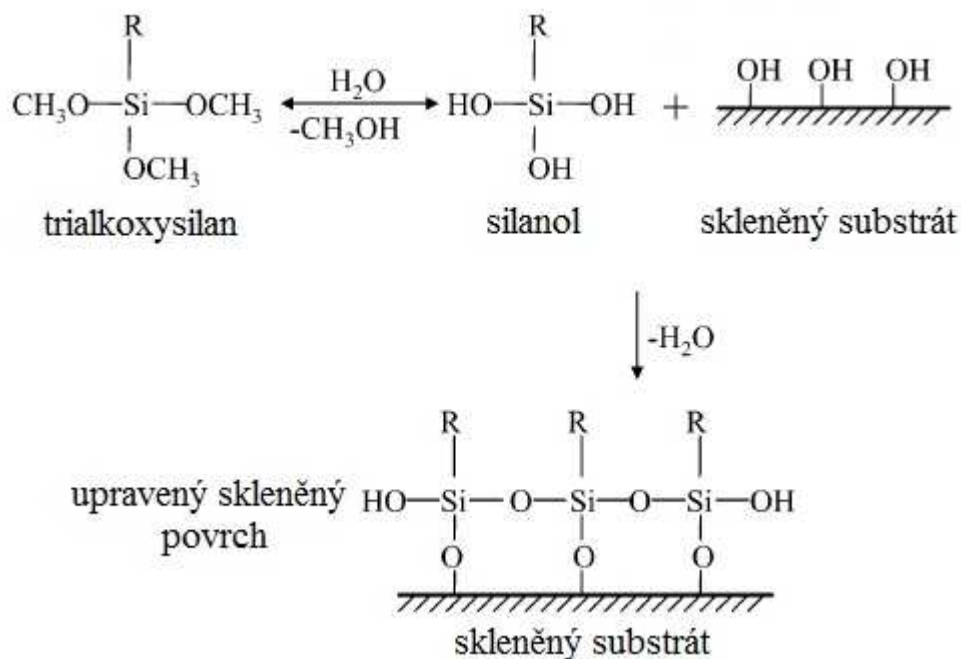


Obr.2.10: Rozklad methylolfenolu na chinonmethid.

Lubrikace není konečná úprava vláken, ale slouží jako prostředek na slepení vláken, aby byla chráněna před poškozením v průběhu dalšího zpracování. Vyrobené vlákno se někdy postříkuje vodní olejovou emulzí. Takto lubrikovaná vata je na omak vláčnější a není tak prašná [13].

2.6.2 Apretace vláken

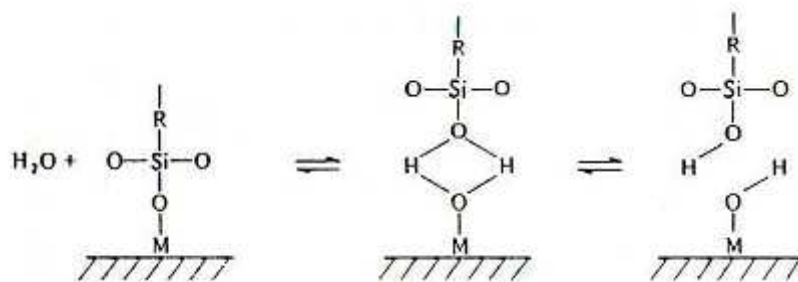
Pro použití v kompozitech je lubrikace nevhodná, protože sice zlepšuje manipulovatelnost s vlákny, vlákna však mají nulovou adhezi k polymerní matrici. Proto se při výrobě vláken opatřují tzv. apretační vrstvou, která zlepšuje vazbu mezi pryskyřicí a vláknem. Nejvíce používané jsou organické silany s charakteristickou strukturou X-R-SiY_3 , kde X je vhodná koncová skupina (vinyl, amino, atd.), R je zastoupeno alifatickým uhlovodíkovým řetězcem o různé délce a Y bývá nejčastěji methoxy skupina, ethoxy skupina nebo chlor. Na obr.2.11 je znázorněno schéma reakce alkokoxysilanu s povrchem skleněných vláken. Díky snadné hydrolyzovatelnosti vazby Si-Y a za pomoci vzniklých silanolů může dojít k povrchové kondenzaci tenké adhezivní vrstvy vázané k povrchu vláken siloxanovými vazbami. V případě, že matricí je termosetová pryskyřice, lze skupinu R- vybrat tak, aby reagovala s pryskyřicí během polymerace [6].



Obr.2.11: Schéma reakce alkokoxysilanu s povrchem skleněných vláken [21].

Vzniklá polysiloxanová vrstva je však hydrolyticky nestabilní a rovnováha mezi jejím vznikem a rozpadem je dána koncentrací vody v systému. Při zvýšení koncentrace vody je

siloxanová vazba hydrolyzována (obr.2.12) a spojení vlákno-matrice je přerušeno. Po odstranění vody dochází k částečné obnově siloxanových vazeb [22].



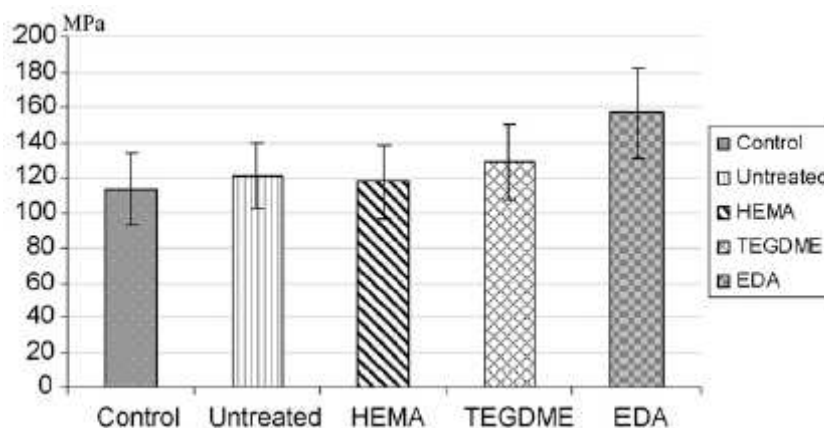
Obr.2.12: Nestabilní siloxanová vazba [22].

Laura D. a kolektiv [21] připravili kompozit, jehož matrice byla složena z etylenpropylenové pryže a ztuhlého nylonu 6, jako výztuž byla použita skleněná vlákna opatřená silanovou apretační vrstvou. Pro přípravu této vrstvy byly použity anhydrid silanu, epoxy silan a amino silan.

2.6.3 Plazmou modifikovaná vlákna

Plazmová polymerace je založena na srážce urychlené částice (elektronu, iontu) s monomerem. Touto reakcí vznikají excitované fragmenty, volné radikály a ionty. Vzájemnou rekombinací absorbovaných aktivovaných fragmentů se vytváří plazmový polymer ve formě vrstvy na povrchu vlákna.

K úpravě povrchu výztuže ze skleněných vláken umístěné v dentální matrici z polymethylmetakrylátu (PMMA), bylo použito ve studii [23] plazmové polymerace tří různých monomerů 2-hydroxyethyl methakrylátu (HEMA), triethyleneglykoldimethyletheru (TEGDME) a ethylendiaminu (EDA). Skleněná vlákna byla modifikována doutnavým výbojem o síle 25 W po dobu 30 minut. Mechanické testy ukázaly, že pevnost v ohybu kompozitu z PMMA s plazmochemicky upravenými skleněnými vlákny je větší než u kompozitu, který má skleněná vlákna bez plazmochemické úpravy. Nejvyšší pevnost v ohybu vykazovala skleněná vlákna upravená monomerem EDA, hodnota pevnosti v ohybu byla stanovena na $156,89 \pm 25,80$ MPa (obr.2.13). Chemická struktura povrchu těchto vláken měla zvýšené množství dusíku (15,5 %), což by ukazovalo, že na povrchu skleněných vláken se vytvořil aminový film zlepšující mechanické vlastnosti [23].



Obr.2.13: Pevnost v ohybu vzorku kompozitu z PMMA [23].

2.7 Použití skleněných a horninových vláken

Vyrobená vlákna ve formě skleněné příze rajón se používají k výrobě tkanin, tkanic, kordů a motouzů. Při použití příze v elektrotechnice je nutno zvláště ocenit jejich pravidelnost, anorganický původ a možnost textilního zpracování. Pro některé vlastnosti, obzvláště velkou pevnost v tahu, nenavlhavost a nehořlavost, jsou skleněná vlákna velmi vhodným k mnoha účelům, kde dosud běžné organické vlákniny selhaly. Skleněné příze se používá též při opřádání a oplétání různých vodičů pro vysoké teploty, pro vlhké a chemicky agresivní provozy, k ochraně vodičů proti ohni, žáru, atd. Tkaniny se využívají ke zhotovení popryžovaných tkanin, tkanin s povlakem PVC (polyvinylchlorid), tepelně odolných a ohnivzdorných tkanin, nelakovaných a lakovaných izolačních pásků, které se vyznačují oproti lakovaným bavlněným vláknům větší elektrickou pevností, lepší tepelnou vodivostí, delší době stárnutí. Skleněné příze angora se používají ke stavebním izolacím a v zemědělství k ochraně ovocných stromů. V neposlední řadě je využíváno kombinace přízí s nízkotlakými pryskyřicemi k výrobě laminátů.

Volné vláknité vaty se nejvíce používá k izolačním účelům ve stavebnictví a v průmyslu. Ve stavebnictví je vata využita k tepelným a zvukovým izolacím bytových i průmyslových prostor. V průmyslu je hlavně využíváno vaty k izolaci tepelných a energetických zařízení. Pro chemicky a teplotně namáhaná zařízení, například při zkapalňování plynů, se používá čedičová vata s teplotní stálostí $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ až $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. Čedičové vaty v minulosti nahradily karcinogenní azbest, který byl používán jako plnivo v cementářských výrobcích, lisovaných a nelisovaných deskách, azbestová těsnění, brzdové obklady.

Ve stavebnictví jsou rohože a matrace využívány k tepelné izolaci stropů, stěn, přiček, půd, schodišť atd. Tyto produkty z vláken mohou být s podložkou nebo bez podložky. Jako podložky je využíváno lepenky, krepevní papír, různé druhy drátěných nebo páskových pletiv. Vrstva čedičové vaty slouží zároveň i jako zábrana proti ohni. Anorganická vlákna se používají pro všechny druhy filtrů – pro filtry vzduchové, kapalinové i plynové.

3. Experimentální část

V této kapitole jsou uvedeny metody, které byly v této práci použity pro analýzu minerální vaty a pojiva, tj. močovino-fenolformaldehydové pryskyřice. Dále je specifikována úprava vzorku k měření a popsána konstrukce aparatury pro studium tzv. těkavých procesů na vláknech, ve které bylo simulováno chování minerální vaty a filtračního materiálu v čisté části filtrační komory v průběhu tepelné zátěže.

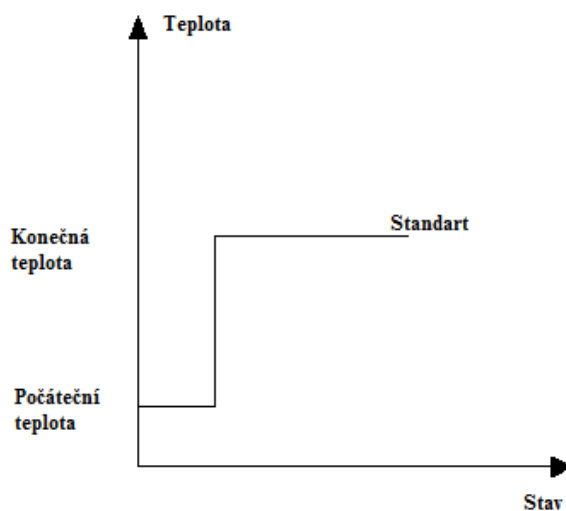
3.1 Příprava vzorků k analýze

Pro přípravu vzorků minerální vaty byla použita komerčně vyráběná vata společnosti Saint-Gobain Orsil. Kusový vzorek suroviny byl rozstříhán na menší díly. Část menších dílů byla dále rozstříhána na malé kousky, které byly pomlety po dobu 30 sekund ve vibračním mlýnu. Menší díly minerální vaty byly použity jako surovina elektrické pícky pro simulaci zahořívání.

3.1.1 Stanovení vlhkosti sušícími váhami

Ke stanovení vlhkosti minerální vaty byl použit analyzátor značky KERN MLS-50. Stanovení bylo provedeno třikrát pro tentýž vzorek při těchto parametrech:

- konečná teplota: 105 °C,
- navážka vzorku: 1,2 – 2,2 g,
- teplotní profil: standart (viz. obr.3.1),
- ukončení sušení: změna hmotnosti vzorku po dobu 120 s nesmí být větší než 1 mg.



Obr.3.1: Teplotní profil látky sušené analyzátozem KERN MLS-50.

3.1.2 Ztráta žíháním

Platinový kelímek s navážkou cca 1 g vysušeného vzorku minerální vaty byl zvážen. Následně byl kelímek se vzorkem vložen do pícky po dobu 1 hodiny a žíhán při teplotě 1000 °C. Po ochlazení v exsikátoru byl kelímek zvážen a opět vložen do pícky, kde byl žíhán za stejných podmínek jako při prvním žíhání. Po ochlazení v exsikátoru byl kelímek zvážen a vypočítána ztráta žíháním.

3.1.3 Vizuální změny minerální vaty při zahřívání v peci

Vzorek minerální vaty byl vložen do žíhacího kelímku a následně umístěn do pece. Zahřívání bylo prováděno od teploty 200 – 400 °C. Po 10 °C intervalech byl vždy vzorek z pece vyjmut a pomocí digitálního fotoaparátu vyfocen. Následně byl vzorek v žíhacím kelímku opět vložen do pece.

3.1.4 Simultánní TG-DTA

Termogravimetrická analýza (TGA) – princip metody je založen na změně hmotnosti analyzovaného vzorku v závislosti na teplotě nebo na čase. Grafickým vyjádřením analýzy jsou termogravimetrické křivky, které podávají informace o složení zkoumaného vzorku, teplotním rozkladu, tepelné stálosti a o produktech vznikajících při rozkladu. Ke změně hmotnosti dochází například při těchto dějích: rozklad, chemická reakce, sublimace, vypařování a magnetická a elektrická transformace.

Diferenční termická Analýza (DTA) – princip této metody je založen na lineárním ohřevu analyzovaného vzorku, při kterém se plynule měří teplotní rozdíl mezi analyzovaným vzorkem a referenční látkou. Během analýzy sleduje pochody, při kterých dochází ke změnám fyzikálních a v některých případech i chemických vlastností zkoumaného vzorku. Plocha píků je přímo úměrná teplu uvolněnému nebo spotřebovanému při reakci. Srovnáním DTA křivek z literatury a naměřených DTA křivek a z teplot, odpovídající vrcholům píků, lze určit přítomnost dané látky, pro niž je teplota charakteristická.

Simultánní termická analýza umožňuje zkoumat více fyzikálních vlastností najednou během jednoho měření za stejných experimentálních podmínek. V případě, že se pro sledování dvou a více vlastností používají samostatné vzorky, avšak zahřívání současně za stejných podmínek, označuje se TA jako kombinovaná.

Stanovení připravených vzorků bylo provedeno na TG-TGA analyzátoru SDT Q600. Teplotní gradient byl nastaven na 20 °C·min⁻¹, hmotnost navážky vzorku byla asi 40 mg a během analýzy byl měřicí prostor okolo vzorku proplachován argonem nebo vzduchem. U vzorků nebyla před měřením provedena úprava granulometrie a vlhkosti [24, 25].

3.1.5 Infračervená spektroskopie (FT-IR)

FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) jedná se o metodu založenou na simultánním měření absorpce elektromagnetického záření o vlnové délce 0,78 – 1000 μm (12800 – 10 cm⁻¹) při průchodu vzorkem. Absorpce infračerveného záření molekulami látek způsobí změny rotačních a vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Rotace a vibrace molekul jsou řízeny zákony kvantové fyziky. Získaná celková intenzita prošlého záření (interferogram) z výstupního interferometru je pomocí Fourierovy transformace převedena na infračervené spektrum, které udává závislost absorpce na vlnové délce dopadajícího záření.

Pomletý vzorek minerální vaty byl homogenizován s KBr (150 °C, 120 min) v třecí misce s tloučkem. Tablety byly připravené z podobné navážky směsi a lisované pod tlakem 40 kPa (30 s) s následným navýšením na 80 kPa (40 s). Ze stejné navážky byla také připravena tableta použitá pro pozadí. Připravené vzorky tablet byly analyzovány na FT-IR

spektrometru NICOLET iS10 v rozsahu vlnočtu 4000 – 400 cm^{-1} . V tab.3.1 je zobrazeno nastavení FT-IR spektrometru při analýze.

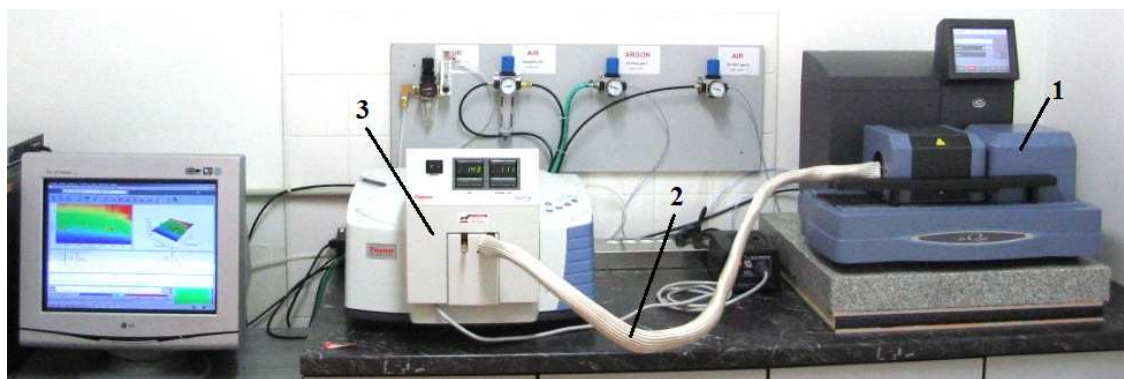
Tab.3.1: *Nastavení spektrometru v průběhu měření.*

Parametry	Nastavení	Poznámky
Spectral range	4000 – 400 cm^{-1}	rozsah měření
Number of scan	64	počet skenů v průběhu měření
Resolution	16	určuje interval vlnočtu, ve kterém lze rozlišit mezi dvěma píky
Apodiazion	Happ-Genzel	vzorkovací funkce, lehce redukuje rozlišení
Zero filling	1 levels	vloží bod mezi naměřená data
Final format	Absorbance	jednotka osy proměnných
Correction	none	měřená data nejsou korigována

3.1.6 Termická analýza s detekcí uvolněných plynů (EGA)

Tato metoda termické analýzy (Effluent Gas Analysis) určuje plynné složky a umožňuje stanovení chemického složení plynných směsí. Detekce uvolňovaného plynu nebo dokonce kvantitativní zjištění jeho složení poskytuje často nesmírně cennou informaci o podstatě reakce a jejím průběhu. Pro detekci vznikajícího plynu je možné použít celou řadu metod založených na změnách tepelné vodivosti plynu, infračervené nebo hmotnostní spektroskopii [26].

Vznikající plynné produkty rozkladných procesů vzorků minerální vaty v TGA analyzátoru (obr.3.2) SDT Q600 byly vedeny nosným plynem (argon nebo vzduch) přes vyhřívanou kapilárou do měřicí cely FT-IR spektrometru NICOLET iS10, kde byl vyhodnocen jejich teplotní interval vzniku a stanovena jejich kvalita. Parametry analýzy jsou zobrazeny v tab.3.2. Grafickým výstupem analýzy je závislost absorbance infračerveného záření na vlnočtu za časovou jednotku.



Obr.3.2: *Přístroj pro EGA analýzu.*

1 – SDT Q600, 2 – vyhřívaná kapilára, 3 – NICOLET iS10

Tab.3.2:*Parametry termické analýzy s detekcí uvolněných plynů.*

IR		TG-DTA	
Rozsah měření:	4000 – 500 cm ⁻¹	Navážka vzorku:	40 mg
Počet skenů:	32	Rychlost ohřevu:	20 °C·min ⁻¹
Rozlišení:	16 cm ⁻¹	Průtok Ar:	100 ml·min ⁻¹
Vzorkovací interval	11,82 s	Kelímek:	Pt, 50 ml
		Teplota kapiláry:	20 °C
		Teplota měřící cely:	20 °C

3.1.1 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

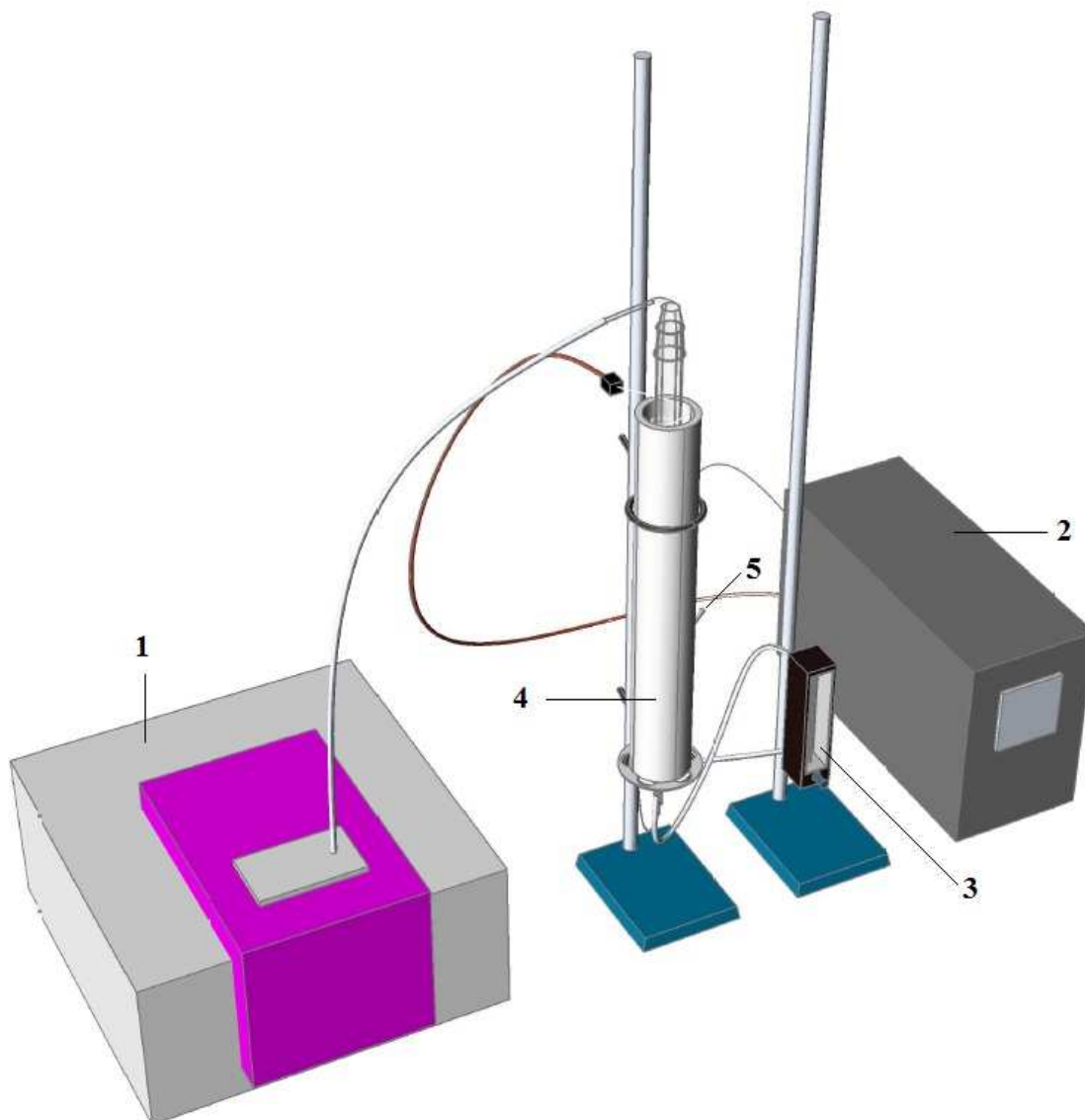
Metoda rastrovací (řádkové) elektronové mikroskopie se používá ke studiu tvaru a povrchových struktur různých materiálů. K zobrazení tato metoda využívá pohyblivého svazku elektronů. Princip metody je založen na interakci dopadajících elektronů s materiálem vzorku, za vzniku různě detekovatelných složek. Na každé místo povrchu materiálu dopadá úzký svazek primárních elektronů, který se pohybuje po řádcích. Každé místo, které je zasaženo, vysílá podle charakteru povrchu různou úroveň signálu do detektoru. Výsledný obraz je sestavován z těchto signálů postupně prostřednictvím řádkovacího rastru. Hlavní předností této mikroskopické metody je veliká hloubka ostrosti. K analýze vzorků byl použit rastrovací elektronový mikroskop (Tesla RS 340).

3.1.2 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Rentgenová difrakční analýza je založená na rozptylu dopadajícího rentgenového záření na elektrony jednotlivých atomů analyzovaného materiálu. Vzhledem k pravidelnému uspořádání atomů v krystalické mřížce dochází ke vzniku difrakčních maxim. Podle druhu atomů a dokonalosti uspořádání krystalických soustav mají difrakční maxima různou velikost, polohu a tvar. XRD je standardní metodou pro stanovení mineralogického (fázového) složení materiálů. Vzorky minerální vaty byly stanovené rentgenovou difrakční analýzou na difraktometru Siemens D500

3.2 Konstrukce aparatury termické analýzy

Aparaturu termické analýzy zahořívání pojiva popisuje schéma na obr.3.3. Základní částí byla korundová trubková elektrická pec o délce 500 mm, průměru 80 mm a tloušťce stěny 7 mm. V této peci se nacházela skleněná trubice se zábrusy na obou koncích, délce 600 mm a průměru 30 mm. Okolo skleněné trubice bylo namotané kanthalové vinutí, které bylo propojeno se zdrojem elektrické energie s regulátorem Clare 4.0 napojeným na Ni-Cr termočlánek, který zasahoval do středu skleněné trubice. V prostoru mezi skleněnou trubicí a trubkovou pecí se nacházela izolační minerální vata. Do spodní části trubkové pece bylo přiváděno přes průtokoměr plynné médium (dusík). Horní část trubkové pece byla propojena s FT-IR spektrometrem. Pec byla ve svislé poloze pro analýzu vzorků minerální vaty a ve vodorovné poloze pro analýzu lubrikačního prostředku, který byl v keramické lodičce připevněné k termočlátku.



Obr.3.3: Schéma aparatury zahořívání; 1 – FT-IR, 2 – zdroj elektrické energie, 3 – průtokoměr, 4 – reaktor, 5 – přívod plynného média.

3.3 Postup experimentu

Náplň skleněné trubice tvořilo:

- minerální vata (vzorek A) o hmotnosti 10 g
- minerální vata (vzorek B) o hmotnosti 10 g

Objemový průtok inertního dusíku aparaturou byl nastaven pomocí průtokoměru na $60,56 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Následně byly zadány na zdroji elektrické energie regulační parametry a spuštěno vyhřívání korundové pece v rozmezí teploty 20 – 600 °C. Teplota v peci byla řízena regulátorem Clare 4.0 napojeným na Ni-Cr termočlánek. Vystupující plynné produkty z reaktoru byly vedeny do cely FT-IR spektrometru NICOLET iS10. Data ze spektrometru byla přes sériové rozhraní exportována do PC, kde byla graficky zpracována pomocí programu (OMNIC 8.0).

4. Výsledky a diskuze

V této části diplomové práce jsou uvedeny a diskutovány vlastnosti vzorků minerální vlny stanovené s použitím metod popsaných v oddílu 3. Ze získaných dat byla vyvozena pravděpodobná příčina technologických komplikací, které výrobu zkoušeného materiálu provází. Značná pozornost je věnována tzv. *těkavým procesům na vláknech*, které sebou nesou významné riziko požáru ve filtrační komoře. Získané informace o chování zkoušených materiálů, převážně po jejich vystavení tepelné zátěži, byly konfrontovány s údaji uvedenými v dostupné literatuře.



Obr.4.1: Fotografie vzorků materiálu převzatého k analýze ze Saint-Gobain Orsil.

Analyzované vzorky minerální vlny (vzorek A) a použitého filtračního materiálu pocházejícího z tzv. čisté části filtrační komory (vzorek B) jsou zobrazeny na obr.4.1. Zavedené označení vzorků bude použité v celé této práci. Základní vlastnosti obou vzorků shrnuje tab.4.1.

Tab.4.1: Základní vlastnosti a složení minerální vaty a filtračního materiálu.

Vlastnost	W [%] ¹⁾	ZŽ [%] ²⁾	Složení [%] ³⁾					
			SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	TiO ₂	MgO
Vzorek A	0,4	2,4	35,9	34,1	11,6	7,7	3,9	3,6
Vzorek B	0,9	73,6						

¹⁾ Měrná vlhkost (sušící váhy KERN MLS-50).

²⁾ Ztráta hmotnosti žháním stanovená žháním vzorku v Pt kelímku při teplotě 1000 °C do konstantní hmotnosti.

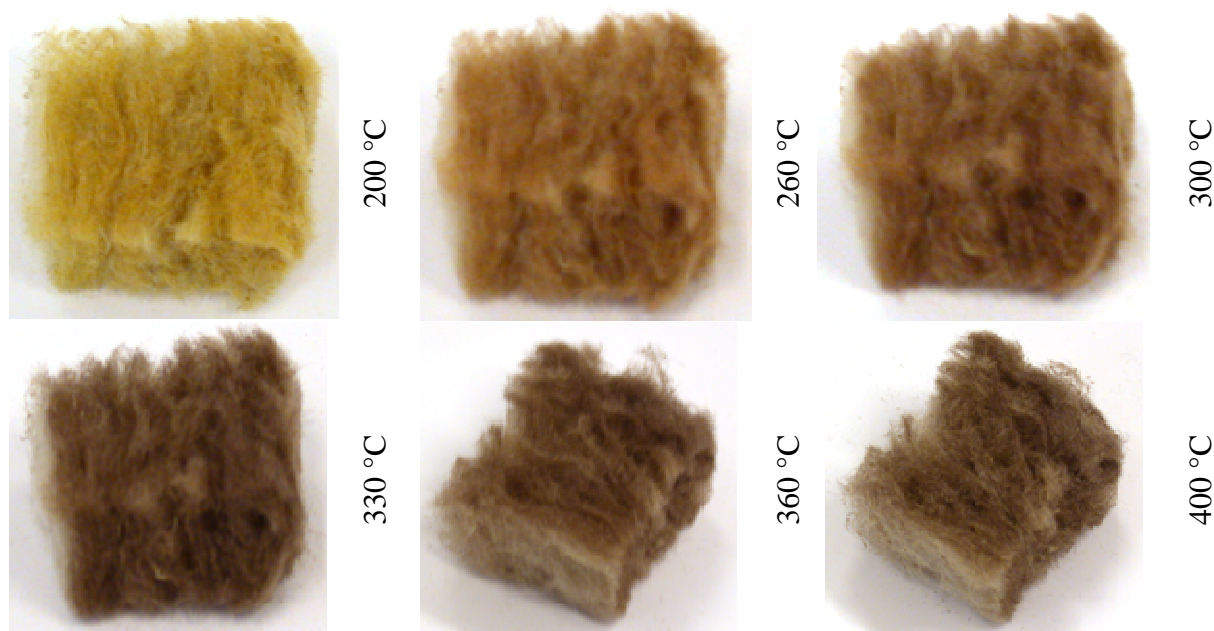
³⁾ Energodisperzní rentgenový fluorescenční spektrometr (EDXRF, Oxford Instruments).

Produkt i filtr jsou složeny z minerálních vláken, jejich složení se vzdáleně blíží E sklu a pojiva, kterého hlavní komponentou je močovino-fenol-formaldehydová pryskyřice. Vedle mnohem tmavšího zbarvení je vzorek B na dotyk lepkavý a silně zapáchá po močovně. Uvedené vlastnosti naznačují, že vzorek B obsahuje značné množství nezreagovaných komponent pojiva, tj. močovino-fenol-formaldehydové pryskyřice, a produktů pyrolýzy těchto látek. Výsledky stanovení hmotnostní ztráty žíháním (tab.4.1) uvedené poznatky potvrzují.



Obr.4.2: Vzorek A s vyznačenou jednou ze světleji zbarvených oblastí.

Při bližším pohledu na vzorek A lze rozlišit světlejší oblasti (obr.4.2), které naznačují, že v průběhu výroby minerální vaty dochází k výkyvům teploty anebo složení pojiva. Zvýšená teplota způsobí vypálení pryskyřice, které se sice může vizuálně projevit bílými oblastmi v řezu produktu (obr.4.3), nicméně okolní oblasti nemají difúzní charakter rozhraní, který by vytvořily teplotní gradienty ve vzorku. Výsledky jsou, které jsou uvedeny v oddílu 4.1, naznačují, že příčinou zbarvení těchto oblastí je zvýšený obsah kyseliny kyanurové.



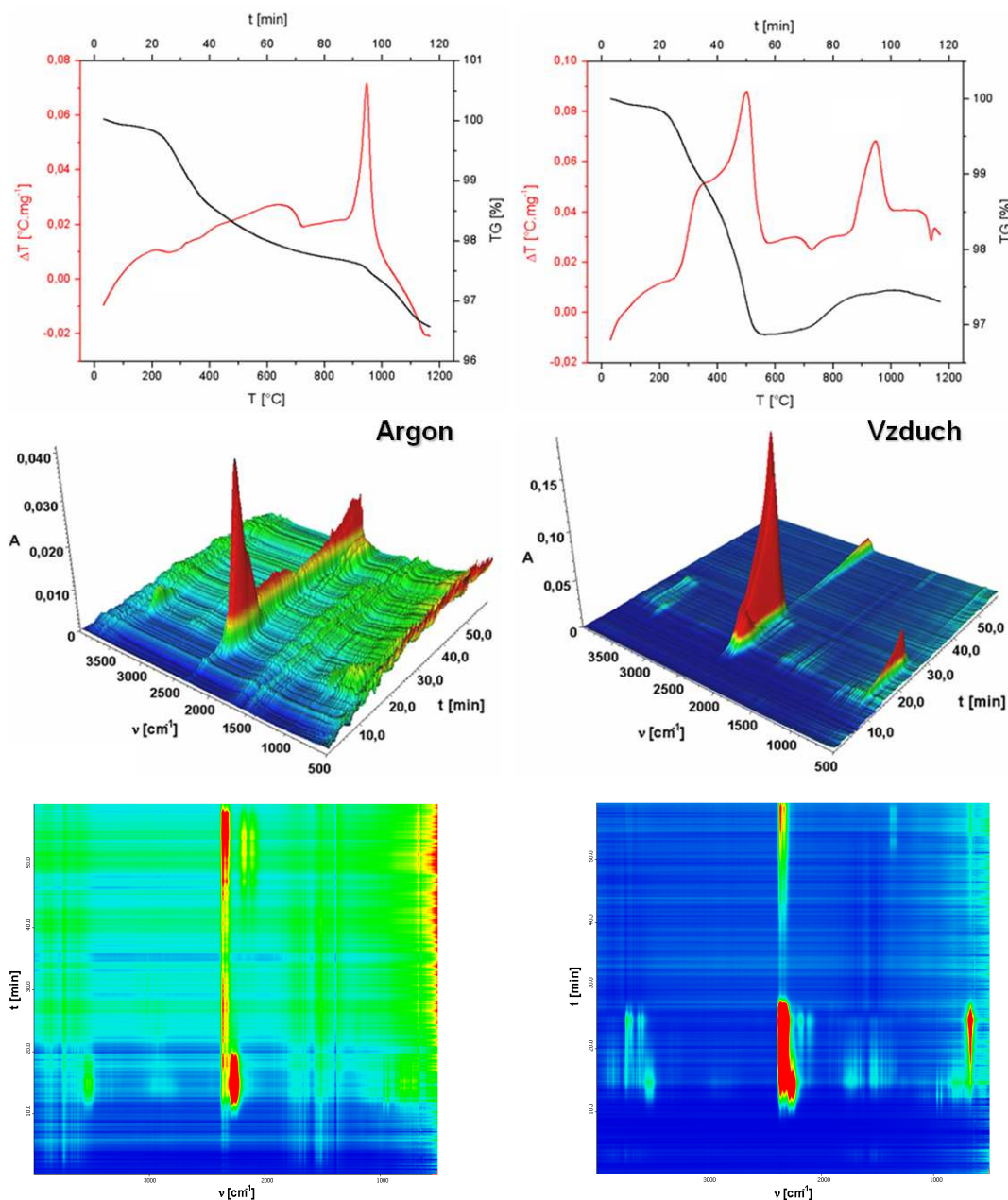
Obr.4.3: Vizuální změny minerální vaty při zahřívání vzorku A v muflové peci ve statické atmosféře.

4.1 Termická analýza

Simultánní termogravimetrická, diferenční termická analýza a efluenční plynová analýza (TG-DTA-EGA) vzorků A i B byla provedena jak v inertní atmosféře argonu, tak v oxidační atmosféře. V druhém případě byl jako nosný plyn použitý tlakový vzduch, který byl na molekulovém sítu zbavený vlhkosti a oxidu uhličitého. Vzorek byl v průběhu stanovení ohříván rychlostí $20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu 1200 °C .

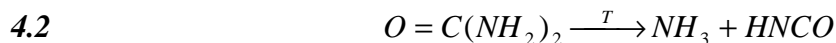
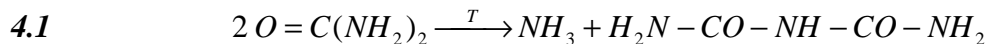
4.1.1 Vzorek A

Simultánní TG-DTA-EGA analýza vzorku A je zobrazena na obr.4.4. U vzorku zahříváného v atmosféře argonu se na analyzovaném oboru teploty snížila vzorku hmotnost v důsledku pyrolýzy o 3,5 %. Při použití vzduchu činil tento pokles 2,8 %.

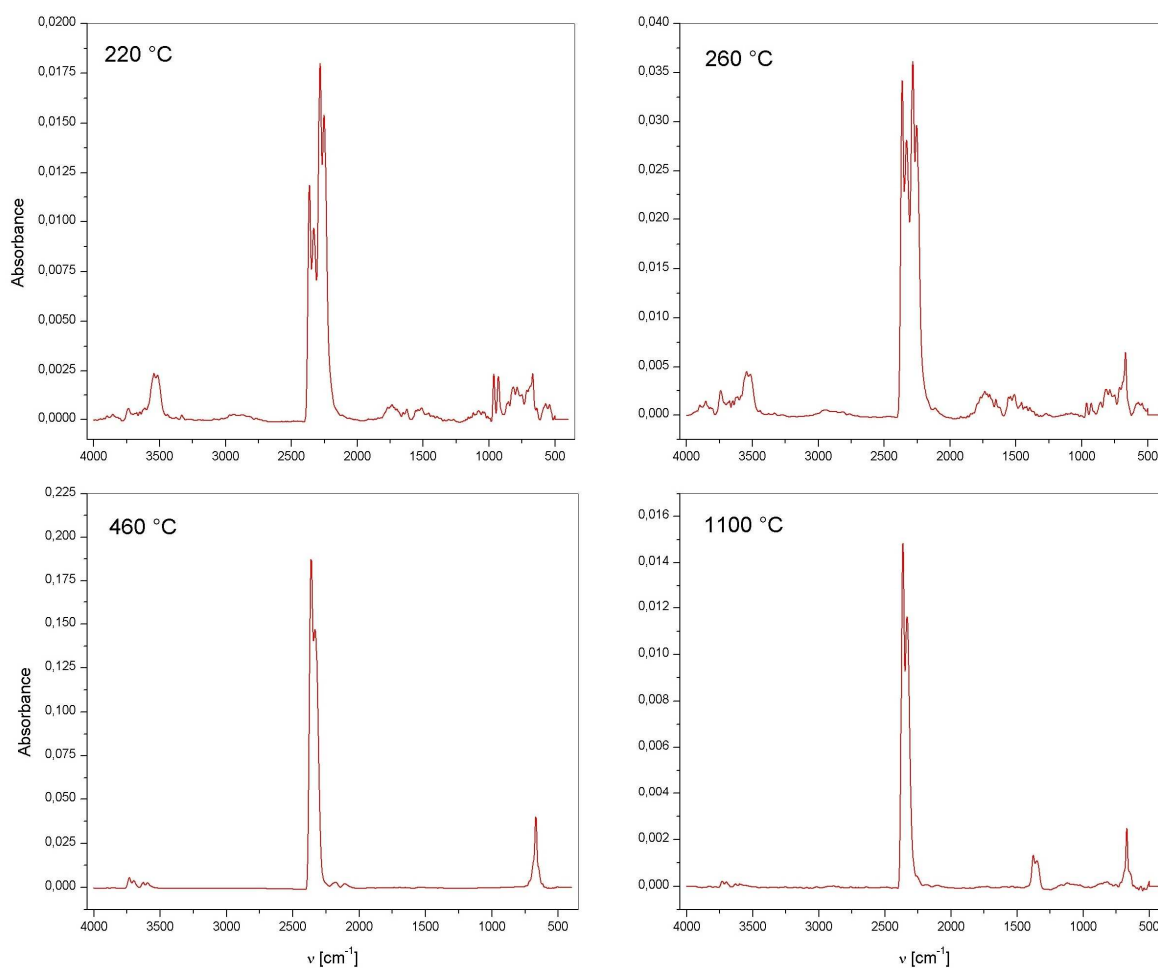


Obr.4.4: Simultánní TG-DTA a EGA analýza vzorku A v atmosféře argonu a vzduchu.

Do teploty 150 °C dochází ke ztrátě hmotnosti v důsledku sušení adsorbované vlhkosti a pokračující polymerace pojiva. Společným přispěním obou dějů se hmotnost vzorku redukuje o 0,1 %. Téměř až do teploty 600 °C je další průběh termické analýzy nejvýznamněji ovlivněn procesy, které jsou spojeny s pyrolýzou pryskyřice a rozkladem močoviny (rov.4.1 a 4.2).



Rozkladné produkty termolýzy pojiva byly identifikovány pomocí termické analýzy s detekcí uvolněných plynů. Interpretace jednotlivých pásů infračerveného spektra na záznamu EGA vzorku A a B je uvedena v tab.4.2. V intervalu teploty 150 až 370 °C lze zachytit spektrální pásy amoniaku. Ve spektru jsou však nejvýraznější pásy kyseliny isokyanaté, která se ze vzorku uvolňuje mezi teplotami 150 až 380 °C. Maximální rychlosti vývoje obou plynů je dosaženo při teplotě 220 °C pro NH₃ a 260 °C v případě HNCO (obr.4.5). Při použití argonu jako nosného plynu jsou pásy HNCO intenzivnější než v případě analýzy provedené v oxidační atmosféře (vzduch).



Obr.4.5: Infračervená spektra plynné fáze v průběhu termické analýzy ze vzorku A při teplotě maximálního vývoje NH₃ (220 °C), HNCO (260 °C), CO₂ (460 °C) a SO₂ (1100 °C).

Trimer kyseliny kyanaté (HNCO)₃, tj. bezbarvá kyselina kyanurová, také tvoří hojně zastoupenou složku materiálu zachyceného na filtru B (viz dále). Pyrolýzou pojiva za nízkých teplot (250 až 330 °C) se také tvoří kyanovodík, jehož pásy se ve spektru nachází na vlnočtu 717 cm⁻¹. Vznik HCN při pyrolýze močovino-fenol-formaldehydové pryskyřice pozoroval také X. Jiang a kol [27]. Přítomnost pásů oxidu uhličitého je důsledkem vyhořívání pryskyřice. Pyrolýza organické složky snižuje hmotnost vzorku o 2 (Ar) až 3 % (vzduch).

Tab.4.2: Interpretace IR spektra plynné fáze nad zahříváním vzorkem A.

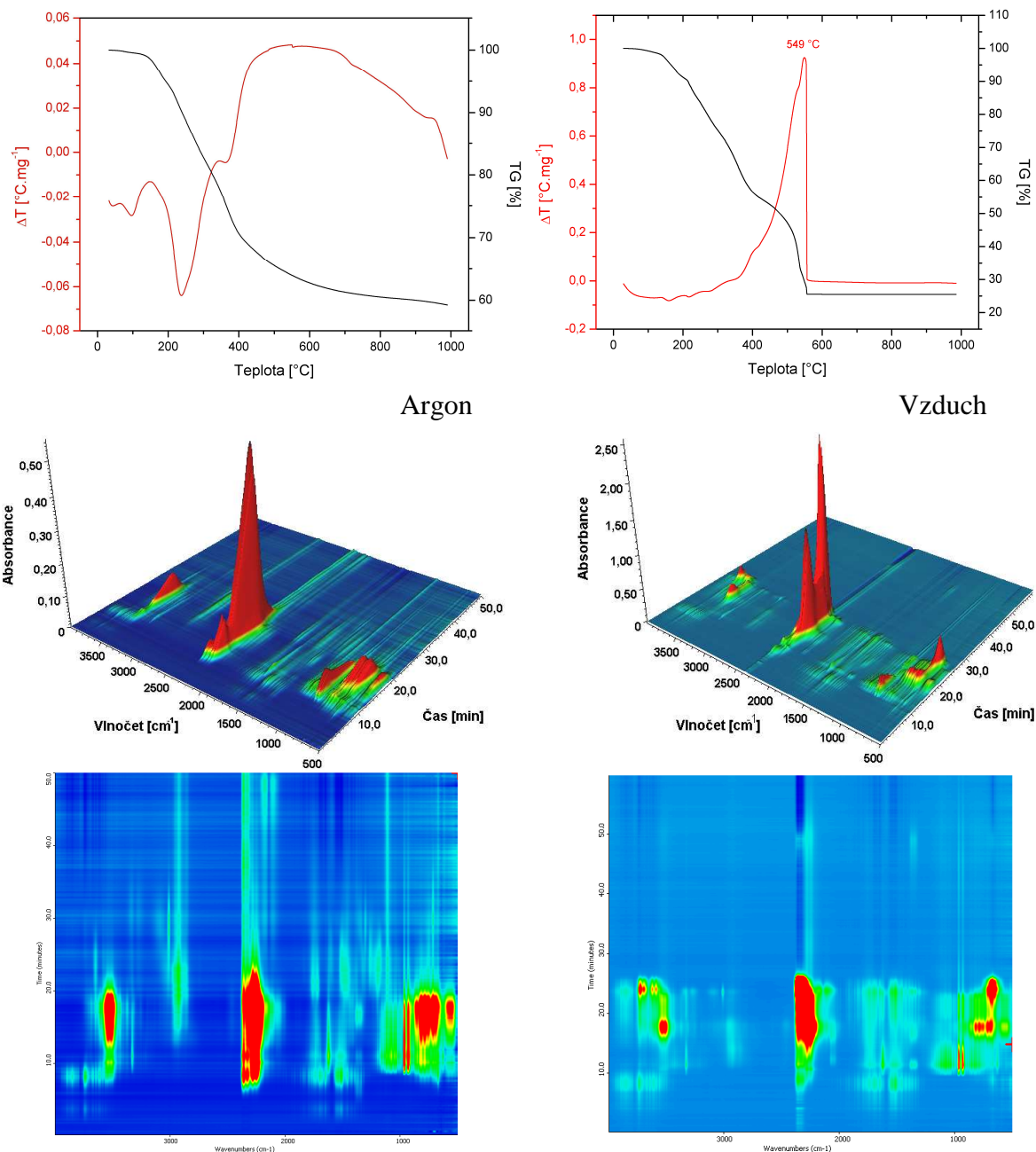
Vlnočet [cm ⁻¹]	Symetrie vibrace	Přiřazení	Komentář
3729 – 3700	$\nu_3(B_2)$	H ₂ O	Antisymetrická valenční vibrace.
3625 – 3596	$\nu_1(A_1)$	H ₂ O	Symetrická valenční vibrace.
3335 – 3284		NH ₃	
2914 – 2845		CH ₂ O	Valenční vibrace C-H vazby.
2360 – 2336	Σ_u^+	CO ₂	Antisymetrická valenční vibrace.
2280 – 2250		HNCO	Antisymetrická valenční vibrace.
2180 – 2110		CO	
1792 – 1396	$\nu_2(A_1)$	H ₂ O	Symetrická deformační vibrace.
1377 – 1350	$\nu_3(B_2)$	SO ₂	Antisymetrická valenční vibrace.
964 – 930		NH ₃	
674	$\nu_2(\Pi)$	HCN	Deformační vibrace.
652		CO ₂	Deformační vibrace.

Nad teplotou 1000 °C lze na EGA zachytit pásy SO₂ pocházející z rozkladu síranů, jejichž původ lze odvodit od složení směsi použité k přípravě pojiva a technologické vody. U vzorku analyzovaného v Ar atmosféře navíc vyhořívá zbytkový uhlík a na EGA se objevují pásy oxidu uhelnatého.

Exotermní pík, který na DTA křivce dosahuje maxima při teplotě 919 °C (argon) a 946 °C (vzduch), byl s použitím práškové rentgenové difrakce (oddíl 3.1.2) přisouzen krystalizaci fonotefritu (Mg, Fe, Al, Ti) (Ca, Mg, Fe, Na) (Si, Al)₂O₆. Při teplotě 1140 °C se objevuje endotermní pík, který odpovídá objevení eutektické taveniny.

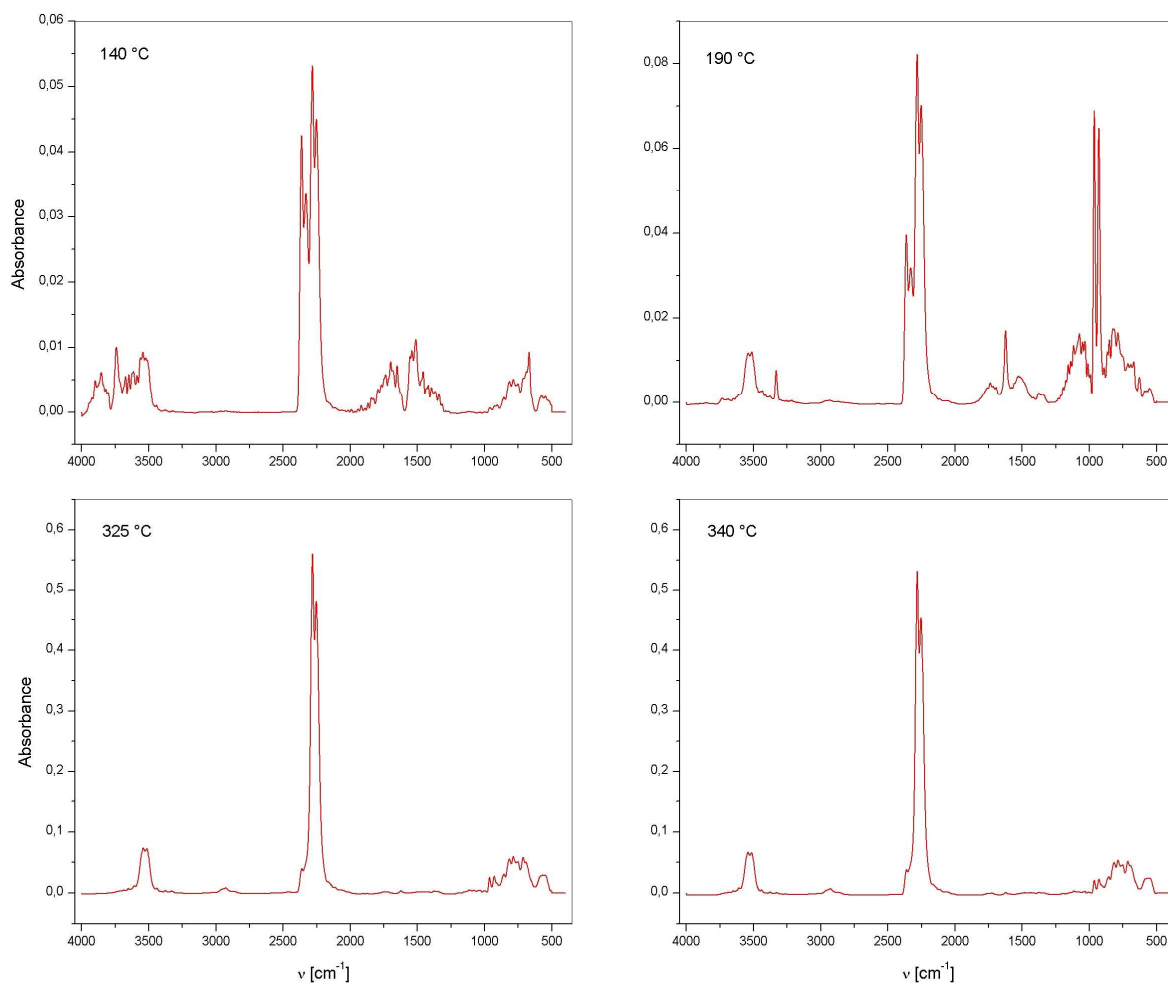
4.1.2 Vzorek B

Na obr.4.6 jsou zobrazeny výsledky termické analýzy vzorku B, tj. použitého filtru z čisté části filtrační komory. V průběhu stanovení, provedeného do teploty 1000 °C, se hmotnost vzorku snížila o 41 % (argon) a 75 % (vzduch).



Obr.4.6: Simultánní TG-DTA a EGA analýza vzorku B v atmosféře argonu a vzduchu.

Průběh stanovení lze do značné míry interpretovat shodně se vzorkem A. Interpretace spektra plynné fáze je uvedena v tab.4.2. Rovněž vzrůstá zastoupení kyseliny isokyanaté v plynných produktech pyrolýzy, jestliže byla pec termického analyzátoru proplachována argonem. Oproti vzorku A však vzorek B obsahuje více vlhkosti, téměř 27× vyšší podíl organické složky a narozdíl od vzorku A je přítomen síran amonný.



Obr.4.7: Infračervená spektra plynné fáze v průběhu termické analýzy vzorku B při teplotě maximálního vývoje vodní páry (140 °C), NH_3 (190 °C), HNCO (325 °C) a CO_2 (340 °C).

Na obr.4.7 jsou zobrazeny spektrogramy plynné fáze pro teploty maximálního vývoje vodní páry, amoniaku, kyseliny isokyanaté a oxidu uhličitého. V případě pyrolýzy probíhající v inertní atmosféře argonu byla v plynné fázi detekována přítomnost formaldehydu, který se ze vzorku uvolňuje mezi teplotou 240 až 500 °C.

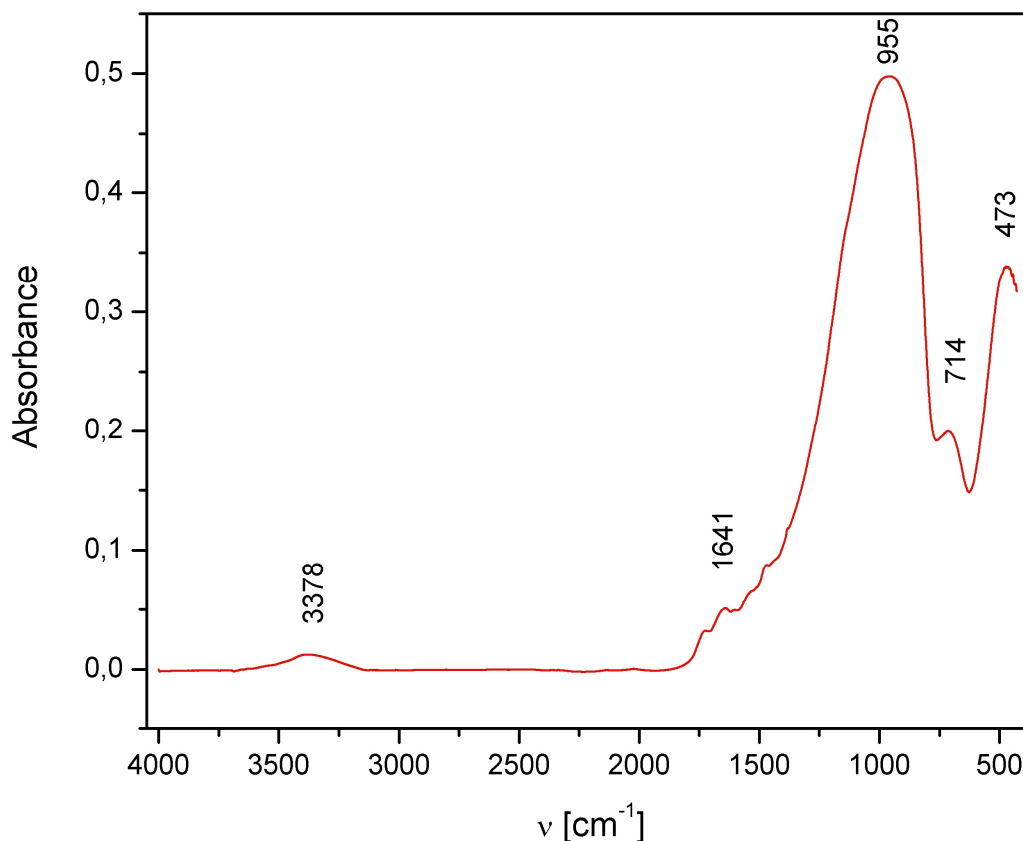
Vznik kyseliny isokyanaté je přisuzován termickému rozkladu močoviny podle rov.4.2. S rostoucí teplotou se ve spektru zvětšuje intenzita pásů oxidu uhličitého, který vzniká oxidací kyseliny isokyanaté podle rovnice 4.3.



Záznam EGA na vzduchu ukazuje snižující se množství vznikající kyseliny isokyanaté a zároveň zobrazuje prohlubující se tendenci ke vzniku oxidu uhličitého s rostoucí teplotou. Oxid uhličitý vzniká také při oxidaci HCN (rov.4.4) jehož pás deformační vibrace se ve spektru objevuje na vlnočtu 674 cm^{-1} .

4.2 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací je jednou z metod použitých v této práci k analýze zkoušených materiálů. S ohledem na značné komplikace, které obnášela KBr technika přípravy vzorku B k měření, byla provedena analýza pouze infračerveného spektra vzorku A (obr.4.8).



Obr.4.8: Infračervené spektrum vzorku A.

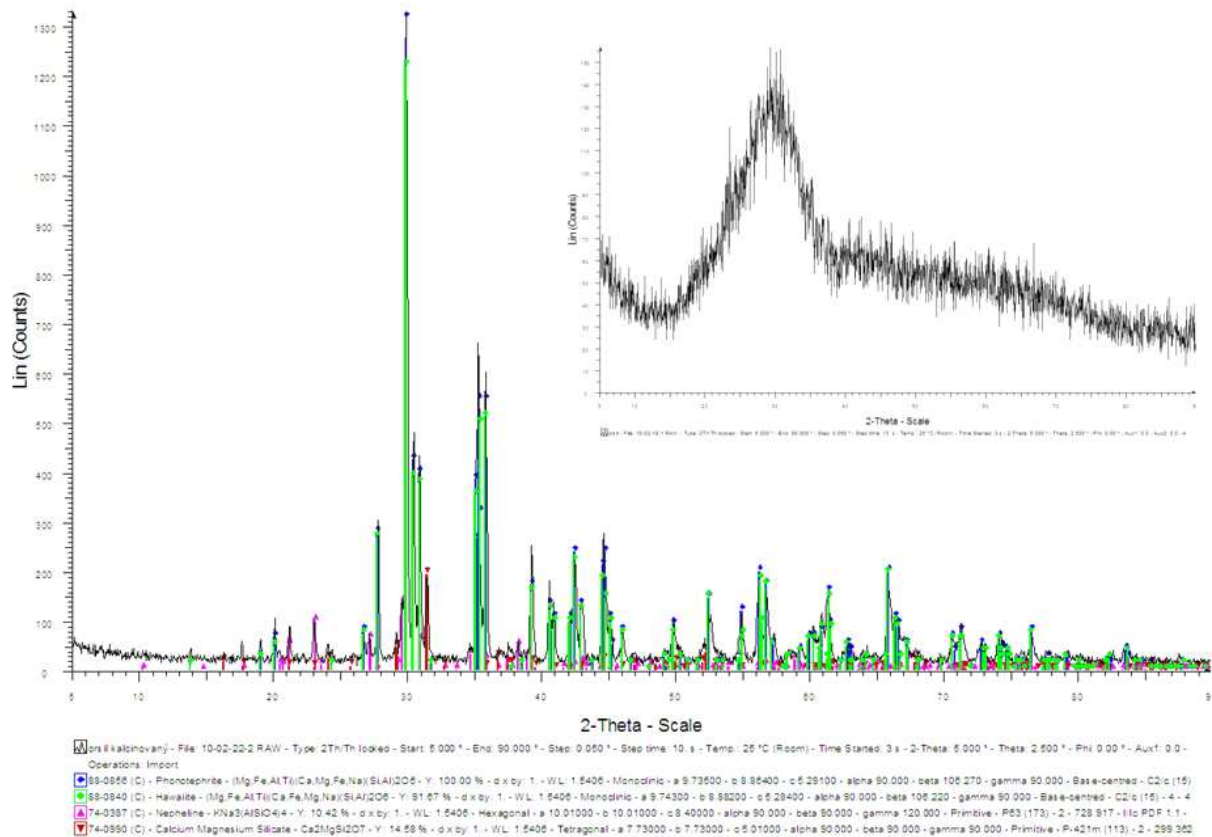
Nad oblastí absorpce vazeb k vodíku (X-H, kde X = C, N a O), tj. ve vysokoenergetické části spektra, se rozkládá široký pás symetrické valenční vibrace v molekulách adsorbované vody, který dosahuje maxima na vlnočtu 3378 cm^{-1} . Deformačnímu módu vibrací těchto molekul náleží pás s vlnočtem 1641 cm^{-1} .

Nejintenzivněji se ve spektru projevují pásy antisymetrické (955 cm^{-1}) a symetrické (714 cm^{-1}) valenční vibrace (stretchingu) Si-O-Si (siloxanového) můstku v tetraedru $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Deformační vibraci O-Si-O můstku ve spektru náleží pás s maximem absorpce na vlnočtu 473 cm^{-1} . Pojivo se na vzhledu spektra podílí řadou drobných píků, které z levé strany přiléhají k $\nu_4(\text{F}_2)$ pásu antisymetrického stretchingu Si-O vazby v tetraedru $(\text{SiO}_4)^{4-}$.

S ohledem na poměr minerální vaty a močovino-fenol-formaldehydové pryskyřice se na vzhledu infračerveného spektra vzorku A významně podílí pouze minerální vlna. Na základě tvaru a polohy vlnočtů maxima absorpce spektrálních pásů lze uzavřít, že se jedná o křemičitan o složení blízkém vysokopecní strusce.

4.3 Rentgenová difrakční analýza

Příprava vzorku *B* pro rentgenografickou analýzu narážela na obdobné obtíže jako tomu bylo v případě infračervené spektroskopie. Z tohoto důvodu byl fázovému rozboru podrobený pouze vzorek *A*. Rentgenový difraktogram vzorku *A* je na obr.4.9. Struktura minerální vaty je dle očekávání amorfní (viz detail). V případě XRD analýzy vzorku připraveného kalcinací při 1000 °C (kalcinát po stanovení ztráty žháním) byly identifikovány difrakční linie minerálů fonotefritu ((Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Mg,Fe,Na)(Si,Al)₂O₆) a hawaitu ((Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Mg,Fe,Na)(Si,Al)₂O₆). K minoritním fázím identifikovaným ve vzorku kalcinátu náleží nefelin (KNa₃(AlSiO₄)₄) a akermanit (Ca₂MgSi₂O₇).

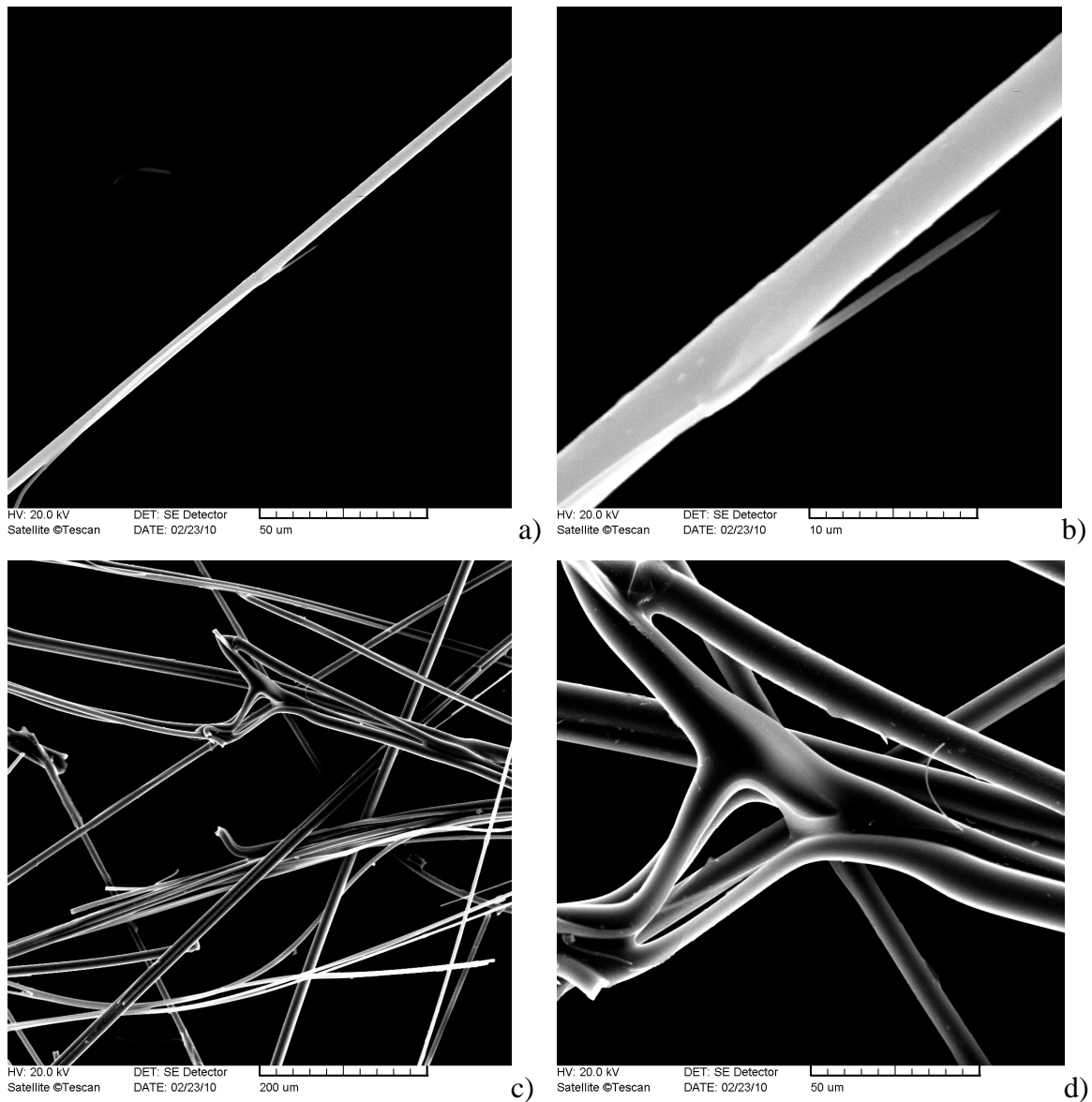


Obr.4.9: Difraktogram vzorku *A* minerálních vaty. Pásky příměsí jsou v difraktogramu značeny následovně: Fononetefrit (◆), Hawait (●), Nefelín (▲), Akermaniu (▼)

Rentgenová difrakce kalcinované minerální vlny byla provedena z důvodu identifikace ostrého exotermního efektu, který se na termogramu DTA vzorku *A* (obr.4.4) objevuje při teplotě 900 až 950 °C. Na základě fázového složení kalcinovaného lze tento exotermní pík přiřadit krystalizaci (Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Mg,Fe,Na)(Si,Al)₂O₆ z původně rentgenoamorfni hlinitokřemičité fáze.

4.4 Rastrovací elektronová mikroskopie

Pomocí rastrovací elektronové mikroskopie minerální vlny (obr.4.10) bylo zjištěno, že minerální vlákna *vzorku A* vznikající na rozvlákňovacím kotouči mají průměr 4 – 7 μm . Z pořízené fotodokumentace je zřejmé, že močovino-fenol-formaldehydová pryskyřice homogenně pokrývá skelná vlákna. Ze snímků (c) a (d) je patrné, jakým způsobem k sobě pryskyřice pojí jednotlivá vlákna.



Obr.4.10: Snímky minerální vaty z rastrovacího elektronového mikroskopu.

4.5 Ověření těkavý procesů na vlákne

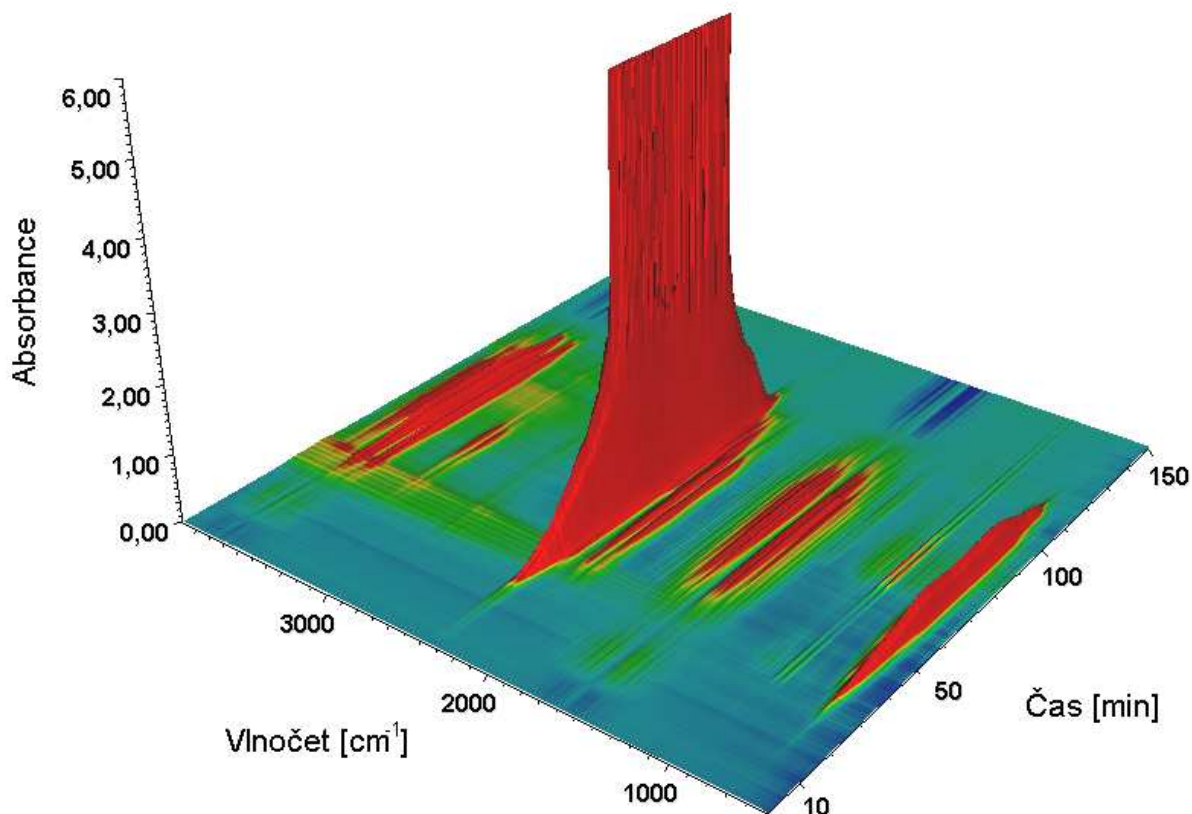
Aparatura použitá pro studium procesů probíhajících při zahořívání pojiva (obr.3.3) v minerální vatě byla postavena za účelem ověření tzv. těkavých procesů na vlákne. Díky této metodě bylo možné podrobit analýze větší, řádově 250×, množství vzorku a zároveň vyhodnotit jeho vizuální změny po stanovení (obr.4.11). Termický rozbor s aparaturou pro zahořívání tak poskytl možnost studovat chování vzorků při tepelné zátěži za podmínek, které se více blíží reálným podmínkám panujících při výrobě minerální vaty a tím přispěl k lepšímu porozumění chování pojiva při zahoření. V důsledku většího množství vzorku se uvolňovalo větší množství plynných produktů, což se projevilo na grafických záznamech z FT-IR spektrometru. Pro analýzu byl jako nosný plyn použitý pouze argon.



Obr.4.11: Vizuální vzhled vzorku A a B po analýze v aparatuře zahořívání.

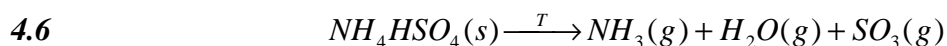
4.5.1 Vzorek A

V průběhu stanovení byl vzorek A zahříván rychlostí $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ na teplotu 600 °C v proudu Ar ($60,56\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$). Plynné produkty pyrolýzy pojiva vzorku A byly detekovány pomocí infračerveného spektrometru. V záznamu EGA (obr.4.12) provedené za těchto podmínek byl identifikovaný oxid uhličitý, oxid uhelnatý, vodní pára, kyselina isokyanatá a amoniak. Vlnočty charakteristických vibrací těchto látek je možné dohledat v tab.4.2.

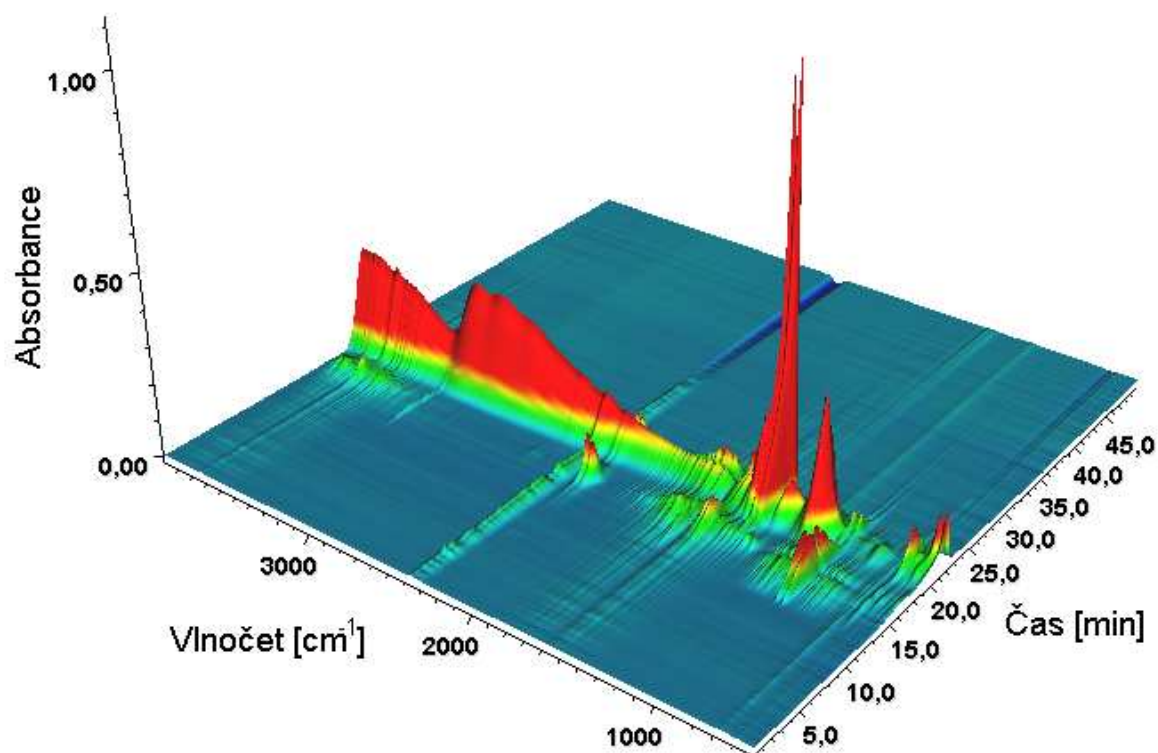


Obr.4.12: EGA vzorku A v atmosféře argonu, který byl zahříván v aparatuře zahořívání.

Oproti EGA na obr.4.4 lze rozlišit dvě maxima intenzity vývoje amoniaku ze vzorku minerální vlny, která se nachází při teplotě 200 a 400 °C . Takový průběh lze vysvětlit přítomností síranu amonného ve zkoušeném materiálu. První maximum vývoje amoniaku ze vzorku pak odpovídá rozkladu močoviny (rov.4.1) a síranu amonného, který probíhá podle rov.4.5.



Vznikající hydrogensíran amonný se v dalším kroku rozkládá na amoniak, vodu a oxid sírový (rov.4.6). Současná přítomnost pásů charakteristických vibrací těchto látek ve spektru uvedený průběh potvrzuje. Tento dvoustupňový rozklad síranu amonného je dobře patrný z EGA čisté fáze (obr.4.13). Síran amonný, který v hořícím materiálu působí jako samozhášecí přísada, tak může při tepelné expozici materiálu při „nižších“ teplotách zvyšovat koncentraci amoniaku (rov.4.5).

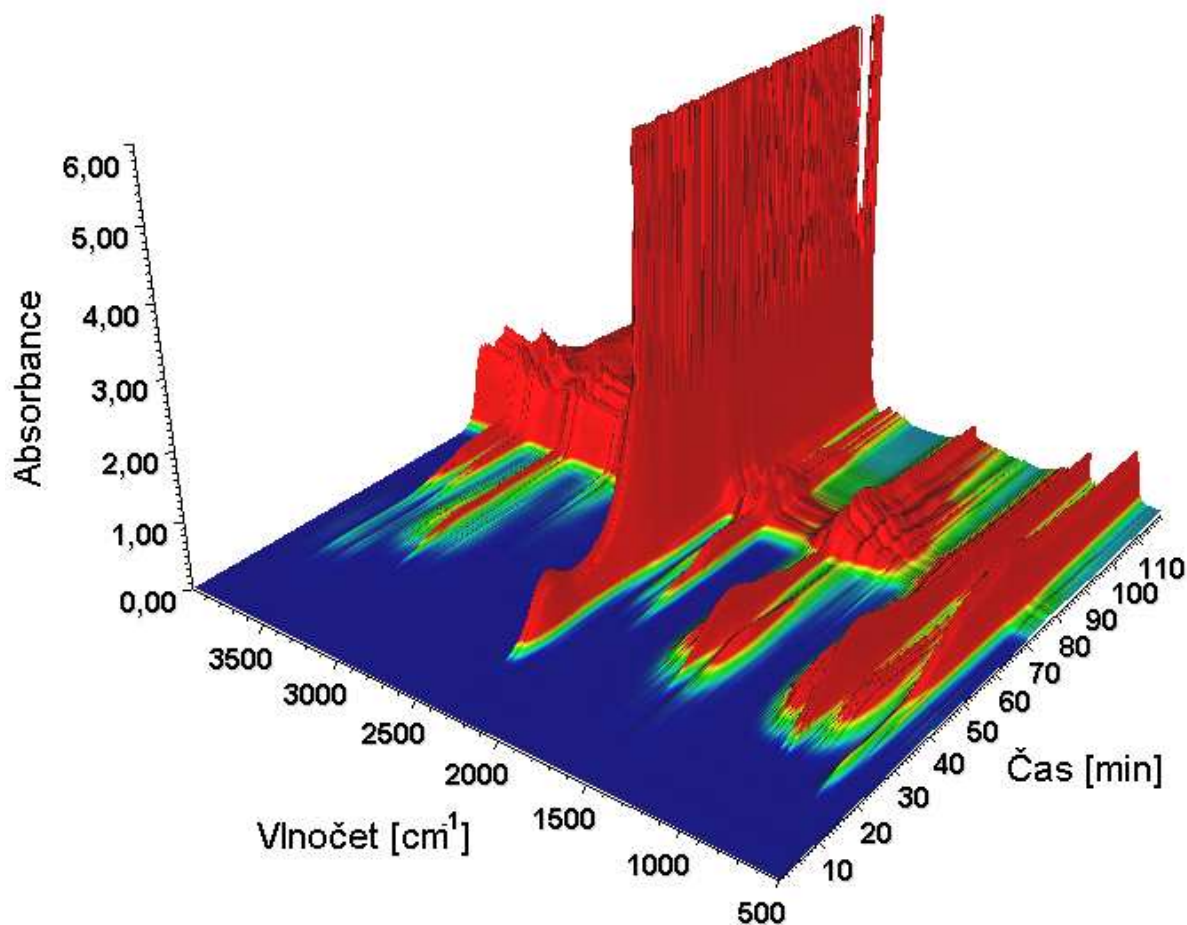


Obr.4.13: Efluenční plynová analýza síranu amonného.

Na obr.4.11 je zobrazen vzhled vzorku A po stanovení. Vizuálním porovnáním se vzorkem minerální vaty zobrazeným na obr.4.3, který byl podroben postupnému zahřívání, lze rozpoznat teplotní profil v peci aparatury (obr.3.3) při analýze. Spodní část náplně byla zahřívána na teplotu do 200 °C, při které ještě u materiálu nedochází k žádným pozorovatelným změnám. Hnědá až černá horní část náplně byla vyhřívána na teplotu okolo 400 °C. Světle šedá až bílá barva náplně umístěné ve střední části pece byla vyhřívána na teplotu vyšší než 400 °C. Z posledně zmiňované části náplně pece je patrné, že zůstala jen skelná vlákna pokrytá produkty pyrolýzy pojiva.

4.5.2 Vzorek B

Průběh termolýzy vzorku *B* je na obr.4.14. Plynné produkty pyrolýzy zahrnují ve shodě s výsledky simultánní TG-DTA-EGA (viz oddíl 4.1.2). Vlnočty charakteristických vibrací těchto látek je možné dohledat v tab.4.2. Zastoupení jednotlivých komponent pojiva ve vzorku *B* je značně vyšší než ve vzorku *A*. Oproti ostatním vzorkům byly také identifikovány spektrální pásy patřící fundamentálním vibracím formaldehydu – asymetrický (2850 cm^{-1}) a symetrický stretching (2785 cm^{-1}) C-H vazby v CH_2 skupině, valenční vibrace C=O vazby na vlnočtu 1750 cm^{-1} a scissoring (1485 cm^{-1}), rocking (1250 cm^{-1}) a wagging (1165 cm^{-1}) CH_2 skupiny.



Obr.4.14: EGA vzorku *B* v atmosféře argonu, který byl zahříván v aparatuře zahořívání.

Vzhled vzorku *B* po stanovení je zobrazen na obr.4.11. Stejně jako vzorek *A* byl vzorek *B* podroben vizuálnímu porovnání se vzorkem na obr.4.3. Nadměrné množství pojiva ve vzorku *B* způsobilo zčernání téměř celé náplně aparatury. Černá barva je způsobena nedokonalě spálenými zbytky organického pojiva. Pouze v horní části náplně lze pozorovat teplotní gradient, který je srovnatelný se vzorkem *A*. Bílý pás v horní části náplně vzorku *B* odpovídá teplotám vyšším než 400 °C a úspěšnému zahoření pojiva na pyrolytické produkty.

5. Závěr

Za účelem vyřešení technologického problému zahořívání pojiva na výrobní lince minerální vaty byly provedeny analýzy vzorků od firmy Saint-Gobain Orsil. Nejdříve byly stanoveny základní vlastnosti vzorků pocházející z filtrační komory výrobní linky a běžného komerčního prodeje. Následně vzorky podstoupily termickou analýzu v inertním prostředí v aparatuře zahořívání, která byla sestrojena pro bližší napodobení technologických podmínek výroby minerální vaty a ověření termických procesů.

Vzorky minerální vaty byly charakterizovány pomocí rastrovací elektronové mikroskopie, termické analýzy (simultánní TG-DTA), termické analýzy s detekcí uvolněných plynů, infračervené spektroskopie a rentgenové difrakční analýzy.

XRD analýzou kalcinovaného vzorku A byla potvrzena přítomnost minerálů fonotefritu ((Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Mg,Fe,Na)(Si,Al)₂O₆), hawaitu ((Mg,Fe,Al,Ti)(Ca,Mg,Fe,Na)(Si,Al)₂O₆), nefelinu (KNa₃(AlSiO₄)₄) a akermanitu (Ca₂MgSi₂O₇). Rastrovací elektronovou mikroskopií byl stanoven průměr skleněných vláken na 4 – 7 μm a způsob, jakým k sobě pryskyřice pojí jednotlivá vlákna. Z Obr.4.10 lze vidět, že skleněná vlákna jsou pokryta homogenně pojivem.

V infračerveném spektru vzorku A se nejintenzivněji projevovaly pásy minerální vlny, vzhledem k jejímu vysokému poměru k pojivu. Vzhled spektra na obr.4.8 je dán hlavně vazbami Si-O v tetraedru (SiO₄)⁴⁻. Pojivo se na vzhledu spektra podílí řadou drobných píků přiléhajících z levé strany na ν₄(F₂) pásu antisymetrického stretchingu Si-O vazby. Vzorek B nebyl z důvodu značné komplikace přípravy analyzován.

Simultánní termogravimetrie a diferenční termická analýza pomohla identifikovat produkty pyrolýzy. Termogram vzorku A určil hmotnostní úbytek při zahřívání do 1200 °C v atmosféře Ar 3,5 % a v atmosféře vzduchu 2,8 %. Simultánní TG-DTA stanovila snížení hmotnosti vzorku B z důvodu velkého množství pojiva o 41 % (Ar) a 75 % (vzduch) při zahřívání do 1000 °C. Veškeré hmotnostní úbytky jsou důsledkem sušení adsorbované vlhkosti, polymerace, pyrolýzy pryskyřice a rozkladu močoviny. Chemické a fyzikální procesy spojené se ztrátou hmotnosti jsou popsány v oddíle 4.1.

Záznamy infračerveného spektra termické analýzy s detekcí uvolněných plynů vzorků A a B jsou uvedeny v oddílech 4.1.1 a 4.1.2. Ve spektru vzorku A i B byly zachyceny spektrální pásy sloučenin zobrazených v tab.4.2. Maximální rychlosti vývoje NH₃ a HNCO u vzorku A bylo dosaženo při teplotě 220 °C pro NH₃ a 260 °C v případě HNCO. Pásy HNCO byly při použití atmosféry Ar intenzivnější. Při pyrolýze pojiva docházelo při teplotách 250 až 330 °C ke vzniku HCN. Dále byly při teplotě nad 1000 °C zachyceny pásy SO₂, které pochází z rozkladu síranů, jejichž původ lze odvodit od složení směsi použité k přípravě pojiva a technologické vody. Pásy oxidu uhelnatého jsou produktem vyhořívání zbytkového uhlíku. Průběh stanovení vzorku B je do značné míry shodný se vzorkem A. Plynné produkty vzorku B obsahovaly více vlhkosti, téměř 27× vyšší podíl organické složky, formaldehyd a síran amonný. Termický rozklad močoviny vede ke vzniku kyseliny isokyanaté, která se s rostoucí teplotou v atmosféře vzduchu oxiduje na H₂O, CO₂ a NO_x podle rovnice 4.3. Důkazem této oxidace jsou s teplotou zvětšující se intenzity spektrálních pásů oxidu uhličitého.

K ověření těkavých procesů probíhajících v minerální vatě byla použita aparatura zahořívání. Výsledky z těchto měření potvrzují výsledky z předchozích analýz. V EGA

záznamu *vzorku A* z aparatury zahořívání se nacházejí navíc dvě maxima intenzity vývoje amoniaku při teplotách 200 a 400 °C. Tento průběh byl přisouzen rozkladu síranu amonného podle rovnic 4.5 a 4.6.

Z provedených experimentů vyplývá, že příčinou zahořívání pojiva ve filtrační komoře je při vyšších teplotách vznikající kyselina isokyanatá. Vznik amoniaku rozkladem síranu amonného a močoviny přispívá k podpoře nebezpečí vzniku požáru ve filtrační komoře. Řešením tohoto problému může být přesnější namíchání jednotlivých komponent pojiva, což povede k menšímu obsahu nezpolymerované močoviny.

6. Seznam použitých zdrojů

- [1] Wichman, I. Material flammability, combustion, toxicity and fire hazard in transportation. *Progress in Energy and Combustion Science* 29 (2003) 247–299
- [2] Fan, D.; Li, J.; Chang, J. On the structure and cure acceleration of phenol-urea-formaldehyde resins with different catalysts. *European Polymer Journal* 45 (2009) 2849–2857
- [3] Turunen M, Alvila L, Pakkanen TT, Rainio J. Modification of phenol-formaldehyde resol resins by lignin, starch, and urea. *J Appl Polym Sci* 88 (2003) 582–8.
- [4] Que, Z.; Furuno, T.; Katoh, S.; Nishino, Y. Effects of urea-formaldehyde resin mole ratio on the properties of particleboard. *Building and Environment* 42 (2007) 1257–1263
- [5] Dwight, D. W.: Glass fiber reinforcements. In: *Comprehensive Composite Materials*, Amsterdam: Elsevier, 2000, Ed. Kelly A., Zweben C. Volume 1.
- [6] Jančář, J. *Úvod do materiálového inženýrství polymerních kompozitů*; Vysoké učení technické v Brně: Brno, 2003, ISBN 80-214-2443-5
- [7] Silva, F. de A.; Filho, R. D. T.; Filho, J. de A. M.; Fairbairn, E. de M. R. Physical and mechanical properties of durable sisal fiber–cement composites. *Construction and Building Materials* 2009
- [8] Joshi, S. V.; Drzal, L. T.; Mohanty, A. K.; Arora, S. Are natural fiber composites environmentally superior to glass fiber reinforced composites?. *Composites: Part A* 35 (2004) 371–376
- [9] Alonso, M. V.; Auad, M. L.; Nutt, S. Short-fiber-reinforced epoxy foams. *Composites: Part A* 37 (2006) 1952–1960
- [10] Hlaváč, J. *Základy technologie silikátů*; STNL - nakladatelství technické literatury: Praha, 1981.
- [11] Chen, J.; Lee, Y. E.; Ueda, M.; Taniguchi, K.; Asada, K. A Simple Optical Method for the Measurement of Glass Wool Fiber Diameter. *Optics and Lasers in Engineering* 29 (1998) 67–71
- [12] Lonroth, N.; Muhlstein, Ch. L.; Pantano, C.; Yue, Y. Nanoindentation of glass wool fibers. *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3887–3895
- [13] Lehner, J. Skleněná, horninová a strusková vlákna; STNL: Praha, 1960.
- [14] Scarinci, G.; Brusatin, G.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I.; Colombo, P.; Hreglich, S.; Dall'igna, R. Vitriification of industrial and natural wastes with production of glass fibres. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 2485–2490
- [15] Marabini, A. M.; Plescia, P.; Maccari, D.; Burrigato, F.; Pelino, M. New materials from industrial and mining wastes: glass-ceramics and glass- and rock-wool fibre. *Int. J. Miner. Process.* 53 (1998) 121–134
- [16] Bajcar, T.; Blagojević, B.; Širok, B.; Dular, M. Influence of flow properties on a structure of a mineral wool primary layer. *Experimental Thermal and Fluid Science* 32 (2007) 440–449
- [17] Trdič, F.; Širok, B.; Bullen, P.R.; Philpott, D.R. Monitoring Mineral Wool Production Using Real-Time Machine Vision. *Real-Time Imaging* 5, 125–140 (1999)
- [18] Kasa, S. *Silikátové inženýrství II 1 a 2 díl*; VŠCHT Praha: Praha, 1987.
- [19] Ducháček, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*, 2. vyd. VŠCHT Praha: Praha, 2006. ISBN 80-7080-617-6

-
- [20] Prokopová, I. *Makromolekulární chemie*, 2nd ed.; VŠCHT Praha: Praha, 2007. ISBN 978-80-7080-662-3
- [21] Laura, D. M.; Keskkula, H.; Barlow, J. W.; Paul, D. R. Effect of glass fiber surface chemistry on the mechanical properties of glass fiber reinforced, rubber-toughened nylon 6. *Polymer* 43 (2002) 4673–4687
- [22] Janeček, P. *Vliv povrchových úprav skleněných vláken na mechanickou odezvu GF/polyester kompozitu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 73 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Vladimír Čech, Ph.D.
- [23] Çökeliler, D.; Erkut, S.; Zemek, J.; Biederman, H.; Mutlu, M. Modification of glass fibers to improve reinforcement: A plasma polymerization technique. *Dental materials* 23 (2007) 335–342
- [24] Nosková, M. *Aktivace silikátů pro zachytávání emisí oxidu uhličitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2009. 88 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Petr Ptáček, Ph.D.
- [25] Fajnor, V. *Termická analýza*; Univerzita Komenského v Bratislavě 1995, ISBN 80-223-0874-9
- [26] Rath, O. *Jemná keramika*; STNL - nakladatelství technické literatury: Praha, 1988
- [27] X. Jiang, Ch. Li, Y. Chi, J. Yan; TG-FTIR study on urea-formaldehyde resin residue during pyrolysis and combustion, *Journal of Hazardous Materials* 173 (2010) 205–210.