

Modifikace pěny z expandovaného polypropylénu UV absorbérem a zdravotně nezávadnými retardéry hoření

Bc. Denis Bilík

Diplomová práce
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Denis Bilík
Osobní číslo:	T20668
Studijní program:	N0788A270002 Výrobní inženýrství
Specializace:	Stroje a nástroje pro zpracování polymerů a kompozitů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Modifikace pěny z expandovaného polypropylénu UV absorbérem a zdravotně nezávadnými retardéry hoření

Zásady pro vypracování

1. Diplomová práce bude zaměřena na vývoj lehčených pěn z polypropylenu (EPP) obsahující UV absorbér a retardéry hoření, které jsou zdravotně nezávadné.
2. V teoretické části bude kladen důraz na vypracování literární rešerše zaměřené na EPP bez halogenových retardérů hoření a UV absorbérů.
3. Cílem praktické části bude připravit nové receptury EPP pěny, zhodnotit retardaci hoření a UV stabilitu, a též prozkoumat vliv nových přísad na strukturu pěny a mechanické vlastnosti.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

1. Klempner, D., Sendjarevic, V.: Polymeric Foams and Foam technology. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2004, 2nd edition, 603 pages, ISBN 978-3-446-21831-4
2. Throne, J.L.: Thermoplastic Foam Extrusion. Hanser Gardner Pubns, 2004, 139 pages, ISBN 978-1-569-90360-5
3. Wilkie, CH., A., Morgan, A., B. Fire Retardancy of Polymeric Materials. CRC Press 2nd edition, 2010, pages 856, ISBN 978-1-4200-8399-6
4. Morgan, A.,B, Wilkie, CH., A. The Non-halogenated Flame retardant Handbook. 2014, 400 pages, ISBN 978-1-118-93920-8

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **3. ledna 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **20. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 24. února 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá modifikací pěny z expandovaného polypropylénu UV absorbérem a zdravotně nezávadnými retardéry hoření. Cílem je nahradit stávající halogenový retardér hoření z důvodu jeho toxicity. Na základě literární rešerše byly vybrány vhodné a finančně dostupné retardéry hoření s předpokladem synergického efektu zlepšujícího i UV stabilitu. Z modifikovaných směsí byly vyrobeny pěny a otestována jejich hořlavost. U nejodolnějších vzorků pěn byly následně porovnány mechanické vlastnosti při tlakovém zatížení a zhodnocena jejich UV rezistence. Z dosažených výsledků je patrné, že nahradit halogenové retardéry hoření není snadné především kvůli nižší účinnosti zdravotně nezávadných retardérů hoření. Nutnost použití vyššího dávkování pro dosažení srovnatelného efektu má výrazný vliv na zpracovatelské a užitné vlastnosti i cenu finálního výrobku. Měření odolnosti proti UV záření potvrdilo synergii testovaných retardérů hoření; došlo k viditelnému zlepšení UV odolnosti modifikovaných pěn ve srovnání s pěnou obsahující původní halogenový retardér hoření. Bude-li více přihlíženo k zdravotní nezávadnosti výrobku nežli k jeho ceně, jsou výrobci nehalogenových retardérů na dobré cestě k postupnému nahrazování halogenových retardérů hoření.

Klíčová slova: polypropylénová pěna, hořlavost, retardér hoření, UV absorbéry, mechanické vlastnosti

ABSTRACT

The thesis is focused on a modification of flame retardants of UV-stabilized polypropylene foams. The main aim is to replace the existing halogen-based flame retardant which are unacceptable toxic. According to literature search, perspective and commercially available flame retardants have been selected with an assumption of a synergic effect improving also UV stability. The foams were produced from the modified polypropylene mixtures and their flammability tested. Further, mechanical properties under compressive loading and UV stability was investigated on the most flame-resistant foam samples. From the results it is evident that replacing the halogen flame retardants is not trivial task, mainly due to the lower efficiency of the flame retardants that are not harmful to a human health. The necessity to use larger loadings to achieve similar stabilizing effect has a significant impact on the processing and performance properties as well as the price of the final products. The UV resistance testing confirmed the synergy of the flame retardants tested; there was a visible improvement in the UV resistance of the modified foams compared to the foam with the original halogen flame retardant. Non-halogen flame retardants represent promising substitutes of halogen flame retardants if the health-safety aspects prevail their higher price.

Keywords: polypropylene foam, flammability, flame retardant, UV absorbers, mechanical properties

Těmito slovy bych rád poděkoval vedoucí mé diplomové práce prof. Ing. Berenice Hausnerové, Ph.D. za odborné vedení, cenné připomínky, rady, ochotu a veškerý čas, který mi během vypracovávání diplomové práce věnovala.

Dále bych rád poděkoval firmě Spur a.s., především Ing. Tomáši Dudákovi a Ing. Ondřeji Krátkému za projevenou důvěru, poskytnuté materiály a testovací zařízení a Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D. za pomoc, čas a zkušenosti při realizaci praktické části diplomové práce.

Největší poděkování patří mé manželce za podporu, poskytnuté zázemí a trpělivost při psaní mé diplomové práce a rodině za veškerou podporu po celou dobu mých studií.

„Dělejme třeba nejnepatrnější věc na světě, ale dělejme ji nejlépe.“

Tomáš Baťa

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMERŇÍ PĚNY	13
1.1 DĚLENÍ.....	13
1.1.1 Materiály polymerních pĚn	14
1.1.2 Uzavřené a otevřené buňky	14
1.2 TVORBA POLYMERŇÍCH PĚN	15
1.2.1 Nadouvání	16
1.2.2 Separace	17
1.2.3 Leptání.....	17
1.2.4 Loužení.....	17
1.3 TERMOPLASTICKÉ PĚNY	17
1.3.1 Princip nukleace při vytlačování termoplastických pĚn.....	18
1.3.2 Přísady	18
1.3.3 Polypropylénové pĚny.....	19
2 RETARDÉRY HOŘENÍ	21
2.1 DEFINICE HOŘLAVOSTI	21
2.2 PROCES HOŘENÍ POLYMERŮ	21
2.3 PRINCIP RETARDACE	22
2.4 FYZIKÁLNÍ RETARDACE.....	22
2.4.1 Chlazení.....	22
2.4.2 Tvorba ochranné vrstvy.....	23
2.4.3 Ředění	23
2.5 CHEMICKÁ RETARDACE.....	23
2.5.1 Reakce v plynné fázi	23
2.5.2 Reakce v kondenzované fázi	24
2.6 DRUHY RETARDÉRŮ HOŘENÍ	25
2.6.1 Halogenové retardéry	26
2.6.2 Anorganické retardéry	27
2.6.3 Retardéry na bázi dusíku	28
2.6.4 Retardéry na bázi fosforu	30
2.6.5 Retardéry na minerální bázi	31
2.6.6 Retardéry na bázi uhlíku	32
2.6.7 Retardéry hoření na bázi křemíku	33
2.7 RETARDÉRY VHODNÉ PRO POLYMERŇÍ PĚNY	34
2.8 PERSPEKTIVY V OBLASTI RETARDÉRŮ HOŘENÍ	35
3 VLIV UV ZÁŘENÍ NA POLYMERY	37
3.1 VLIV UV ZÁŘENÍ NA POLYPROPYLÉN	38

3.2	OCHRANA POLYPROPYLÉNU PROTI UV ZÁŘENÍ.....	39
3.2.1	UV absorbéry	40
4	SHRNUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI.....	42
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	43
5	CÍLE	44
6	POŽADAVKY NA VLASTNOSTI EPP PĚNY	45
7	POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VÝROBA VZORKŮ	46
7.1	PŮVODNÍ SMĚS	46
7.2	TESTOVANÉ ZDRAVOTNĚ NEZÁVADNÉ RETARDÉRY HOŘENÍ.....	46
7.3	PŘÍPRAVA SMĚSÍ PRO VÝROBU VSTUPNÍCH VZORKŮ	48
7.4	VÝROBA VSTUPNÍCH VZORKŮ	49
7.5	PŘÍPRAVA SMĚSÍ PRO VÝROBU PĚN.....	49
7.6	VÝROBA EPP PĚN	50
8	TESTOVACÍ METODY	52
8.1	ZKOUŠKA HOŘLAVOSTI	52
8.2	MECHANICKÁ ZKOUŠKA V TLAKU	54
8.3	ZKOUŠKA UV STABILITY.....	55
8.4	MĚŘENÍ BAREVNOSTI	56
8.5	ZKOUŠKA ODĚRU VZORKŮ PĚN PO PŮSOBENÍ UV ZÁŘENÍ.....	57
9	VÝSLEDKY A DISKUSE	58
9.1	VÝSLEDKY ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI VSTUPNÍCH VZORKŮ.....	58
9.2	VÝSLEDKY ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI EPP PĚN.....	60
9.2.1	Zkouška hořlavosti v podélném směru	60
9.2.2	Zkouška hořlavosti v příčném směru	62
9.3	MECHANICKÉ VLASTNOSTI PŘI NAMÁHÁNÍ TLAKEM PO JEDNOM STLAČENÍ	64
9.4	VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY TLAKEM PO PĚTI STLAČENÍCH.....	65
9.5	VLIV UV ZÁŘENÍ NA VZORKY PĚN.....	68
9.5.1	Pokles hmotnosti vzorků po 28 dnech v QUV testeru	68
9.5.2	Změna barvy a povrchu vzorků po 28 dnech v QUV testeru.....	69
9.5.3	Mechanická zkouška tlakem po 28 dnech v QUV testeru	72
9.5.4	Zkouška oděru vzorků pěn po působení UV záření	78
9.6	SHRNUTÍ VÝSLEDKŮ	79
	ZÁVĚR	81
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	82
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	86
	SEZNAM OBRÁZKŮ	89

SEZNAM TABULEK.....	90
SEZNAM GRAFŮ	91
SEZNAM PŘÍLOH.....	92

ÚVOD

Podíl polymerních pěn ve světové spotřebě v posledních letech výrazně roste, a to především díky nízké hmotnosti, která např. v automobilovém průmyslu pomáhá snižovat náklady nebo také díky dobrým izolačním vlastnostem, které pomáhají snižovat spotřebu energií. Polyolefinové pěny včetně polypropylénových, na které se zaměřuje tahle práce, se používají v mnoha různých aplikacích, s čímž se pojí řada vlastností, které musejí splňovat. Mezi základní vlastnosti, jako je nízká hmotnost, tlumení zvuku a tepelně izolační vlastnosti se čím dál tím více řadí také nehořlavost a UV stabilita z důvodu bezpečnosti a životnosti.

Odolnost polymerních pěn proti hoření zlepšují tzv. retardéry hoření, které se přidávají do směsí před výrobou. Nejlepších účinků dlouhodobě dosahují halogenové retardéry hoření, které vynikají skvělou účinností při nízkém dávkování a díky tomu nízkou cenou. Jejich nevýhodou je uvolňování toxických látek. Proto je snaha tyto škodlivé retardéry hoření nahrazovat zdravotně nezávadnými alternativami.

Tato práce je rozdělena na dvě hlavní části – teoretickou a praktickou. Teoretická část se v první kapitole věnuje polymerním pěnám, jejich charakterizaci, výrobě a blíže popisuje pěny z polypropylénu. Druhá kapitola se věnuje retardérům hoření, jejich dělení a základním principům funkce. Poslední kapitola teoretické části se zabývá vlivem UV záření na polymery a možnostmi, jak je proti UV záření chránit.

Praktická část se věnuje testování jednotlivých zdravotně nezávadných retardérů hoření přidávaných do směsí, které jsou navrženy na základě literární rešerše v teoretické části. Pro testování je použita zkouška hořlavosti dle normy ČSN EN ISO 11 925-2. Nejodolnější pěny jsou dále podrobeny mechanické zkoušce v tlaku, a následně jsou vystaveny akcelerovanému působení UV záření s vyhodnocením jeho vlivu na jednotlivé pěny. Vzorky pěn jsou následně testovány také na odolnost proti oděru pro porovnání míry degradace povrchové vrstvy. Výsledky všech měření jsou porovnávány nejen mezi sebou, ale i s výsledky původní pěny.

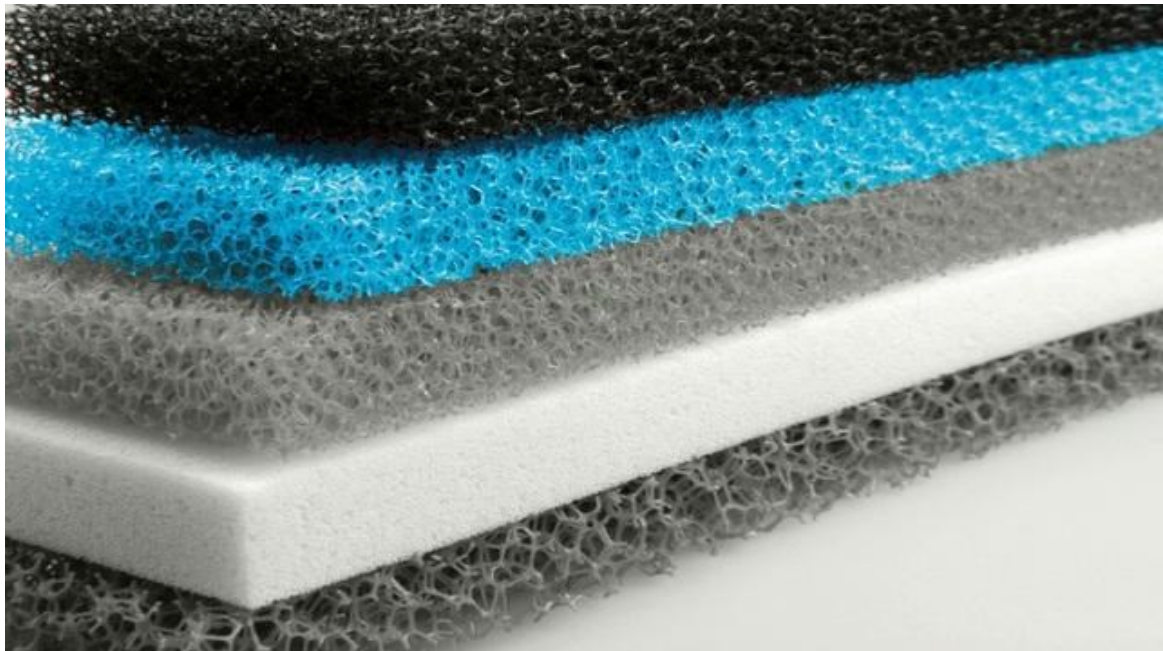
Cílem je nalézt takový zdravotně nezávadný retardér hoření, který bude v pěně dosahovat stejných nebo podobných výsledků při zkoušce hořlavosti, bude zároveň finančně dostupný, nebude mít negativní vliv na zpracovatelnost, a který nejlépe díky synergickým efektům bude zlepšovat UV odolnost finální pěny. Výsledky všech měření jsou v závěru práce shrnuty a diskutovány.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ PĚNY

Rostoucí potřeba snižování hmotnosti ve všech průmyslových odvětvích zvyšuje používání polymerních pěn. Polymerní pěny tedy mají významnou pozici na trhu polymerních výrobků. Kromě nízké hmotnosti patří mezi významné vlastnosti polymerních pěn jejich vysoká pevnost vzhledem k hmotnosti, dobrá schopnost absorpce energie, tlumení zvuku a tepelně izolační vlastnosti. [1; 2; 3]

Na obrázku č. 1 můžeme vidět typickou strukturu polymerních pěn, která je tvořena „shlukem bublin“. Jedná se o směs pevné a plynné fáze v polymerní matici, která vytváří různou buněčnou strukturu. [1; 2; 4]



Obrázek 1 Příklady typické struktury polymerních pěn [5]

1.1 Dělení

Polymerní pěny bychom mohli dělit podle mnoha kritérií:

- Materiály
- Hustota
- Mechanické vlastnosti
- Fyzikální vlastnosti
- Tepelné vlastnosti

Kromě výše zmíněných kritérií se dělí polymerní pěny také dle dalšího zásadního kritéria, a to podle struktury na polymerní pěny s buňkami (póry) otevřenými nebo uzavřenými. [1]

1.1.1 Materiály polymerních pěn

Většina pěnových polymerů se vyrábí dispergováním (rozptylováním) plynu v tekuté polymerní fázi a stabilizací výsledné pěny. Ve většině těchto systémů je pěna expandována zvětšením velikosti bublin a poté stabilizována. Pěny vyráběné tímto disperzním procesem můžeme rozdělit na tři základní typy:

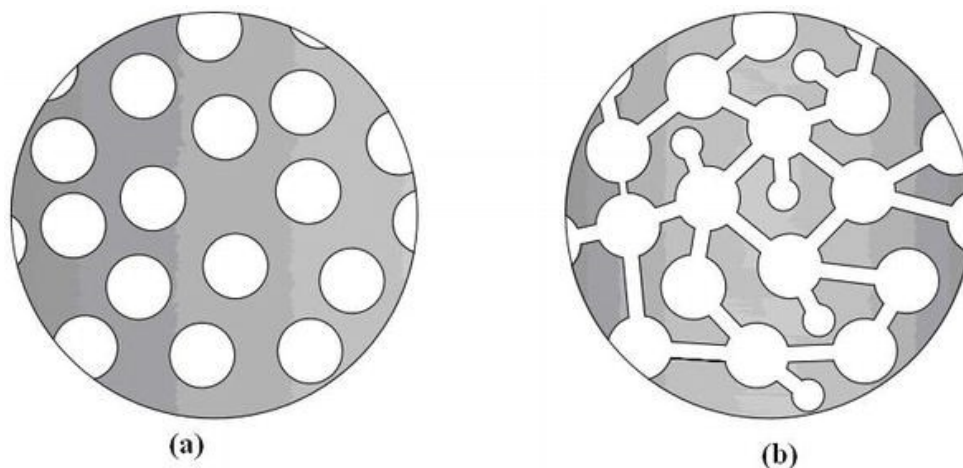
- Termoplastické pěny, které se připravují nejprve jako pevné látky obsahující nadouvadlo, poté se roztaví a následně se ochladí, aby ztuhly, a tím stabilizovaly pěnu. Nejčastější termoplastické pěny jsou polypropylénové, polyetylénové, polystyrénové, polyvinylchloridové nebo polykarbonátové.
- Reaktoplastické (termosetické) pěnové systémy, ve kterých jsou reaktanty napěněny, přičemž reagují jen částečně a jsou stále tekuté. Poté následuje vytvrzení za účelem ztuhnutí a stabilizace pěny. Nejznámější zástupce je polyuretanová pěna (obchodní název molitan).
- Latex, který je napěněn a poté stabilizován fázovou inverzí, dosaženou snížením pH, zmrazením nebo jejich kombinací, často s dalším vytvrzováním, ke kterému dochází během pění. Na výrobu latexových pěn se používá latex z přírodního kaučuku nebo styren-butadienový latex, který je speciálně navržen právě pro výrobu latexových pěn. [3; 6; 7]

1.1.2 Uzavřené a otevřené buňky

Strukturní parametry buněk zcela zásadně ovlivňují konečné vlastnosti pěny. Zda tedy bude mít pěna uzavřené nebo otevřené buňky je ovlivněno pěními technologiemi, která je pro výrobu pěny použitá a pěními technologie často závisí na typu polymeru, který chceme napěnit. [1]

V pěnách s uzavřenými buňkami jsou pěnové buňky navzájem izolovány a dutiny jsou obklopeny úplnými buněčnými stěnami. Pěny s uzavřenými buňkami mají obecně nižší propustnost, což vede k lepším izolačním vlastnostem. Pěny s uzavřenými buňkami se kromě vysoké hodnoty R (odolnost proti tepelnému toku) obvykle vyznačují svou tuhostí a pevností. Polyuretanová rozprašovací pěna s uzavřenými buňkami má jednu z nejvyšších hodnot R ze všech komerčně dostupných izolací. [8]

V pěnách s otevřenými buňkami jsou buňky navzájem spojeny. Mají měkčí a štíhlejší vzhled. Otevřené buňky mají jedinečné funkce absorpce tekutin, hodí se tedy například pro výrobu houbiček. Pěny s otevřenými buňkami jsou také neuvěřitelně účinné jako zvuková bariéra v normálních frekvenčních rozsazích hluku díky mnoha odrazům zvukových vln ve struktuře pěny. Na obrázku č. 2 můžeme vidět porovnání pěn s otevřenými a s uzavřenými buňkami. [1; 8]



Obrázek 2 Porovnání pěn s uzavřenými (vlevo) a otevřenými buňkami (vpravo). [9]

Mezi výhody pěny s uzavřenými buňkami ve srovnání s pěnou s otevřenými buňkami patří její pevnost, vyšší hodnota R a větší odolnost proti úniku vzduchu nebo vodní páry. Nevýhodou pěny s uzavřenými buňkami je, že je hustší, čímž vyžaduje více materiálu, a proto je dražší. [8]

1.2 Tvorba polymerních pěn

V závislosti na druhu polymeru, velikosti a tvaru pórů a konečné aplikaci produktu lze pro přípravu pěn použít různé metody výroby například:

- Nadouvání
- Separaci
- Leptání
- Loužení [10]

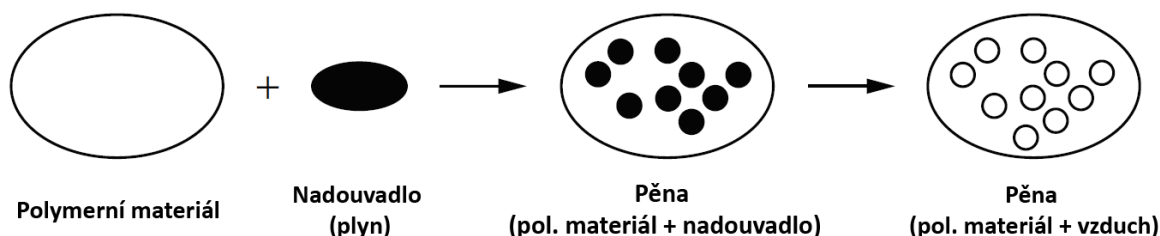
1.2.1 Nadouvání

K výrobě pěnového materiálu se nejčastěji využívají nadouvadla, díky kterým vzniká pěnová struktura. Tvorba pěn pomocí nadouvadla se používá převážně pro termoplastické materiály. Nadouvadla mohou být buď chemická nebo fyzikální. [1; 10]

Chemická nadouvadla se rozkládají a uvolňují plyn při chemické reakci. Plynné produkty jako dusík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, čpavek a další vedlejší produkty jsou tvořeny chemickými reakcemi, které jsou podporovány zpracovatelským procesem nebo exotermickým teplem reagujícího polymeru. Proces výroby pěn pomocí chemických nadouvadla je nevratný. Jakmile dojde k uvolnění plynu, tak se plyn chová jako při využití fyzikálních nadouvadla. [1; 10]

Fyzikální nadouvadla jsou plyny, jež při procesu pění chemicky nereagují, jsou tedy inertní. Nejpoužívanějším fyzikálním nadouvadlem je propan butan. Jedná se o nejběžnější způsob výroby polymerních pěn. Na obrázku č. 3 je schematicky zobrazen proces vzniku pěnové struktury pomocí nadouvadla. Samotný způsob výroby pomocí fyzikálních nadouvadla zahrnuje:

- nasycení polymerního materiálu (za zvýšeného tlaku) rovnoměrnou koncentrací inertního plynu
- zahřívání materiálu nad jeho teplotu skelného přechodu
- snížení tlaku do stavu, kdy je materiál přesycen plynem a začíná nukleovat
- rychlé snížení teploty materiálu, aby se zabránilo růstu buněk, čímž se vytvoří pěnový polymerní materiál [1; 10]



Obrázek 3 Proces vzniku pěnové struktury pomocí nadouvadla [1]

Pěny pomocí nadouvadla mohou být vyráběny buď kontinuálně, nebo diskontinuálně. Kontinuální proces výroby se využívá převážně na polymery, které se dají tavit. Pro výrobu

se využívá proces vytlačování nebo vstřikování z roztaveného polymeru. Diskontinuální proces se využívá pro polymery, které jsou netavitelné, ale tepelně rozložitelné. [10]

1.2.2 Separace

Výroba polymerní pěny separací zahrnuje míchání binárních nebo vícesložkových polymerů, rozpouštědel a případně směsí přísad. Polymer se nechá rozpustit ve vhodném rozpouštědle a následně se řízeně oddělí od rozpouštědla pomocí chemických nebo fyzikálních (chladících) procesů. Po odstranění rozpouštědla vzniká pěnová (porézní) struktura. Technika je však omezena výběrem vhodného polymeru, protože je třeba, aby byl polymer v rozpouštědle rozpustný. [10]

1.2.3 Leptání

Metoda leptání využívá vysokoenergetické záření k indukci štěpení řetězce ve vzorku polymeru. Aby se odstranila volná polymerní část vzniklá štěpením, tak se polymerní film naleptá zásaditým nebo kyselým roztokem. Velikost a tvar pórů je dán dobou záření a dobou leptání. [10]

1.2.4 Loužení

Tato metoda spočívá ve vyluhování ve vodě rozpustných anorganických solí, organických sloučenin a želatinových mikročástic, které se používají pro vznik pórů. Proces spočívá v rozpuštění polymeru ve vysoce těkavém rozpouštědle a následném odlévání roztoku do formy, která obsahuje pevný porogen. Poté se odpaří rozpouštědlo a porogen se vymyje a vznikne pěna. [10]

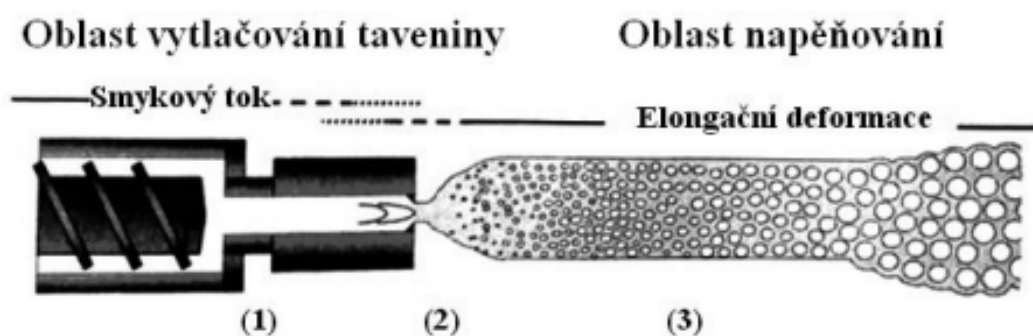
1.3 Termoplastické pěny

Mezi nejběžnější zástupce termoplastických pěn se řadí pěny z:

- Polypropylénu
- Polyetylénu
- Polystyrénu
- Polyvinylchloridu
- Polykarbonátu [6]

1.3.1 Princip nukleace při vytlačování termoplastických pěn

Nukleace bublin je zcela zásadní součástí procesu při výrobě pěn z termoplastů. Nukleací se nazývá vznik malých bublin (buněk) v polymerním systému z mikroskopických pórů ve struktuře. V případě vytlačování pěn pomocí extrudéru dochází k nukleaci (k tvorbě buněk) před výstupem z vytlačovací hlavy vlivem klesajícího tlaku. Za vytlačovací hlavou dochází k narůstání a vzniku finální pěnové struktury. Popsaný proces můžeme vidět na obrázku č. 4. [1; 11]



Obrázek 4 Proces vytlačování fyz. lehčené pěny rozdělený na tři oblasti, (1) smykový tok, (2) nukleace, (3) stabilizace lehčené struktury [12]

Nukleace se dělí na dva typy, na nukleaci homogenní a heterogenní. Pokud je pěna tvořena z jedné homogenní fáze, která neobsahuje žádné přísady nebo nečistoty, pak se jedná o homogenní nukleaci. Tento typ je však poměrně vzácný, protože se většina běžných komerčních pěn z různých důvodů vyrábí s přísadami. Proto je běžnější druhý typ nukleace. Jsou-li v tavenině přítomny drobné částice a pomáhají-li zároveň při tvorbě buněk, jedná se o proces heterogenní nukleace. [1; 11]

Ne vždy námi požadovaná směs pro výrobu pěny dokáže sama dostatečně nukleovat. V takových případech se používají nukleační činidla, která se přimíchávají do směsi pro dosažení požadované pěnové struktury. Mezi nejpoužívanější nukleační činidla pro tvorbu polymerních pěn se řadí talek (mastek), grafen, nitrid bóru, uhličitan vápenatý a hydroxid vápenatý. [11]

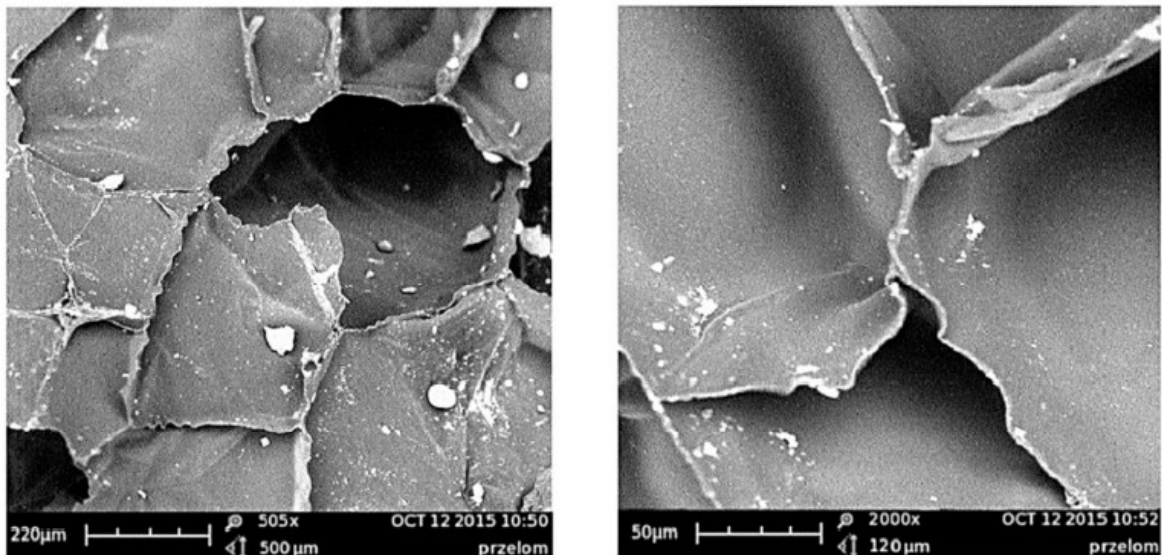
1.3.2 Přísady

Pro zlepšení vlastností se mohu do polymerních pěn přidávat různé přísady, které mohou zásadně ovlivnit konečné estetické, mechanické a chemické vlastnosti. Z pohledu termoplastických pěn se může jednat o přísady pro změnu barvy, lepší zpracovatelnost,

stabilizaci pěny, ochranu proti hoření, ochranu proti oxidaci nebo například ochranu proti UV záření. Další kapitoly budou zaměřeny právě na přísady, a to konkrétně na ochranu proti hoření a proti UV záření. [3]

1.3.3 Polypropylénové pěny

Polypropylénová pěna (PP) je pružná, lehká a má uzavřené buňky, jak můžeme vidět na obrázku č. 5. PP pěny jsou považovány za náhradu jiných termoplastických pěn díky svým vynikajícím vlastnostem jako je například skvělá teplotní stabilita, tepelná odolnost, chemická odolnost, vysoká pevnost a tuhost, dobrá rázová pevnost a nízká cena materiálu. [13]



Obrázek 5 Buněčná struktura expandovaného polypropylénu o hustotě 20 g/dm^3 zaznamenaná elektronovým mikroskopem [14]

Pro výrobu PP pěn se nejčastěji používají technologie vytlačování nebo vstřikování. Vznik pěnové struktury probíhá nejčastěji pomocí fyzikálních nadouadel. Do směsi se přidávají nadouadla jako butan nebo CO_2 . Pěnová struktura vzniká nukleací, která nastává za vytlačovací hlavou při poklesu tlaku po jeho zvýšení v extrudéru. [13]

Vzhledem k nižší pevnosti v tavenině a nízké viskozitě nelze využívat komerčně vyráběný lineární PP v procesech, kde převažuje tahové namáhání jako při pění, tvarování za tepla nebo vyfukování. Při výrobě pěn je omezena především pěnívost, což se projevuje praskáním buněčných stěn pod vlivem tahových sil vznikajících při růstu buněk. Aby mohl být PP použit pro pění, tvarování za tepla, vyfukování a podobné procesy, jsou nutné

úpravy, aby se zlepšilo jeho deformační zpevnění v takovýchto tocích. Nejefektivněji toho lze dosáhnout větvením polymerních řetězců – zejména zvýšením LCB (Long Chain Branching). Komerční označení takového PP je HMS PP – rozvětvený polypropylén s vysokou pevností v tavenině. Při výrobě pěny z PP s dlouhými řetězci však může též docházet k vzájemnému propojování buněk během jejich růstu. Proto se v praxi často využívají směsi lineárního PP a PP s rozvětvenými řetězci. [15; 16; 17]

Obvyklé produkty z PP pěn jsou záchranné vesty, bóje, surfovací prkna, antivibrační podložky, dveřní panely, sedadla v automobilech, nárazníky, lyžařské přilby a další. [13]

2 RETARDÉRY HOŘENÍ

Nehořlavost polymerních výrobků je v současné době jednou ze základních požadovaných vlastností v mnoha aplikacích. Je důležité, abychom se jako společnost nemuseli obávat požárů v případě náhodného vzplanutí, abychom případný oheň mohli uhasit dříve, než se rozšíří nebo abychom se alespoň stihli zachránit. Většina běžně používaných polymerních materiálů však touto vlastností nedisponuje, proto se k nim přidávají tzv. retardéry hoření. [18; 19]

Retardéry hoření jsou přísady, které zabraňují nebo zpomalují hoření různých materiálů. Do polymerů se přidávají nejčastěji během zpracování v různých formách (granulát, prášek, kapalná forma). Přidáním retardéru však nemusí dojít jen k synergickému efektu v podobě zabránění nebo zpomalení hoření, naopak přídavek retardéru může generovat zásadní problémy při výrobě požadovaného produktu. Některé účinné druhy retardérů hoření jsou také škodlivé pro zdraví nebo životní prostředí. Proto je mnohdy nalezení vhodného retardéru hoření značně náročné. [18; 19]

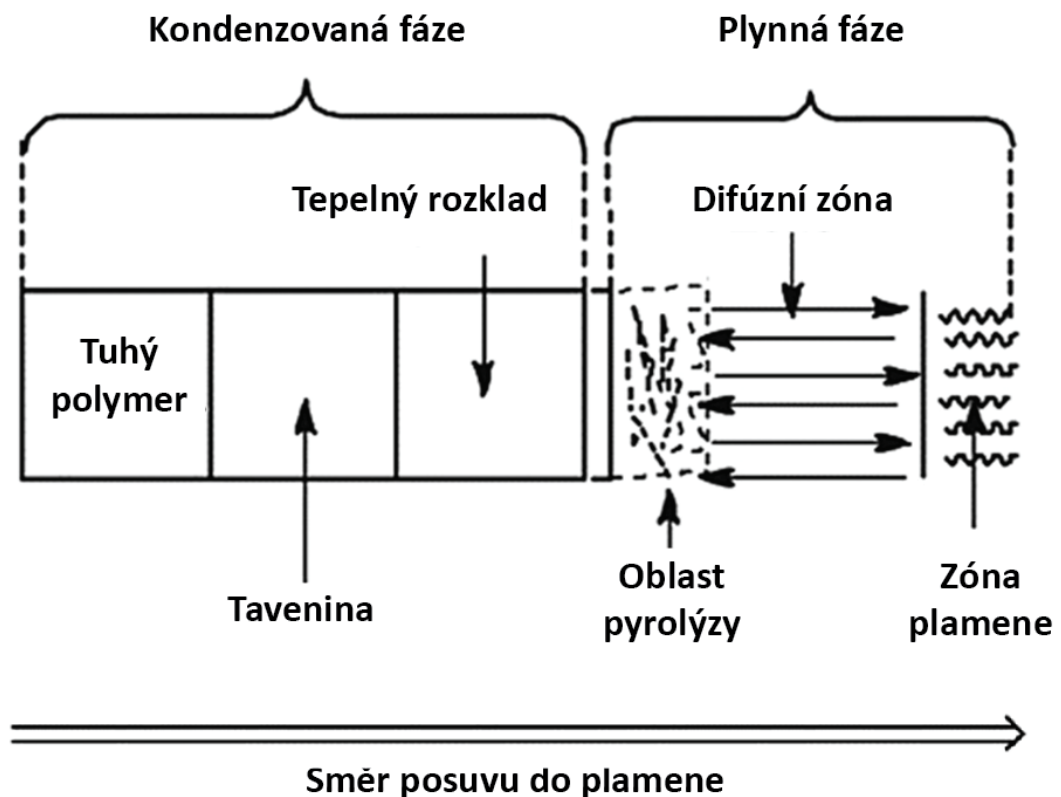
2.1 Definice hořlavosti

Hořlavost je definována řadou podmínek, stejně jako schopnost odolávat vznícení. Obecně se dá říci, že všechny materiály na bázi uhlíku lze spálit (přeměnit na CO_2 a H_2O) za pomoci dostatečného množství tepla a kyslíku. Za určitých podmínek to však může být obtížné, takže konkrétní test může určit i materiály na bázi uhlíku jako nehořlavé. Pouze anorganické látky (sklo, keramika) a kovy v nejvyšším oxidačním stavu by byly podle definice termo-oxidačního rozkladu nehořlavé. Je důležité si uvědomit, že i když materiál obsahuje retardéry hoření, nemusí to vždy znamenat, že je výrobek nehořlavý; jeho hoření však bude pomalejší nebo se samovolně zhasí. [18]

2.2 Proces hoření polymerů

U polymerů je spalování řízeno tepelně indukovaným rozkladem (pyrolýzou) pevného polymeru na menší fragmenty, které se pak odpařují, mísí se s kyslíkem a hoří. Spalovací proces uvolňuje velké množství tepla, které se znovu vyzařuje na nespálený polymer, čímž pokračuje v pohonu pyrolýzy a spalování, dokud nedostatek tepla, paliva nebo kyslíku nezpůsobí uhašení ohně. Tohle je sice zjednodušené vysvětlení, ale v zásadě platí pro téměř všechny polymerní materiály. Termoplastické polymery mají při hoření tendenci odkapávat a stékat, což může vést k dalšímu šíření plamenů, zatímco reaktoplastické polymery nemají

tendenci odkapávat a stékat, ale místo toho produkují pyrolýzní plyny z povrchu přímo do kondenzované fáze. Obecné schéma tohoto chování je znázorněno na obrázku č. 6. [20]



Obrázek 6 Obecné schéma rozkladu polymeru a chování při hoření [20]

2.3 Princip retardace

Retardéry hoření snižují nebo zabraňují hoření dvěma principy: chemicky nebo fyzikálně. Ve většině případů dochází ke snížení hoření jejich kombinací. Chemické bránění hoření zháší plamen chemickou reakcí při vzniku plamene. Fyzikální bránění je nejčastěji formou zpomalení hoření. Některé retardéry zpomalující hoření vedou k vytvoření ochranné pevné nebo plynné vrstvy mezi plynnou fází, kde dochází ke spalování a pevnou fází, kde dochází k tepelné degradaci. Taková ochranná vrstva omezuje přenos látek, jako jsou hořlavé těkavé plyny a kyslík. [19; 20]

2.4 Fyzikální retardace

2.4.1 Chlazení

Přísady, jako jsou jíly, mastek, oxid křemičitý nebo magnézium, mohou jednoduše představovat nehořlavý materiál, který je třeba zahřát, aby se hořlavá část hmoty dostala na

teplotu vznícení. Tento způsob obecně vyžaduje velmi vysoké dávky přísad a je nejvhodnější u elastomerů, které takové dávkování snesou, aniž by ztratily potřebné mechanické vlastnosti. Má význam především v kombinaci s jinými zpomalovači hoření. [19; 20]

Účinnějším způsobem pohlcování tepla jsou aditiva, která se rozkládají při působení značného množství tepla (endotermický rozklad), aniž by uvolňovala hořlavé páry. Předními typy zpomalovače hoření s touto vlastností jsou trihydrát oxidu hlinitého – ATH (začíná uvolňovat vodu při teplotě kolem 200 °C), dihydroxid hořečnatý – MH (uvolňuje vodu při teplotě kolem 300 °C), zásaditý hydrát uhličitanu hořečnato-vápenatého (hydromagnezit), huntit-hydromagnezit, hydratované boritany zinečnaté a do určité míry nevápnité jíly. [19; 20]

2.4.2 Tvorba ochranné vrstvy

Šíření plamene se dá zastavit vytvořením tepelně izolační bariéry mezi hořící částí a nehořící částí. Zuhelnatělé polymery obecně vytvářejí takovou bariéru, zejména pokud je k tomu přiměje katalyzátor vyvolávající zuhelnatění. Tohle je hlavní způsob účinku mnoha zpomalovačů hoření obsahujících fosfor. Obdobný mechanismus lze pozorovat při použití přísad na bázi kyseliny borité či boritanu zinečnatého. Zuhelnatění je často také endotermické (alespoň v jeho počátečních fázích) a uvolňuje vodu, čímž dále přispívá k zhasnutí plamene. Důležité je, že zuhelnatělá bariéra musí být přiměřeně soudržná a souvislá. Pokud má příliš mnoho děr nebo trhlin, může být neúčinná. [19; 20]

2.4.3 Ředění

Přidáním inertních látek (např. plniv jako mastek nebo křída) a aditiv (které se při rozkladu vyvíjejí jako inertní plyny) do směsi se palivo v pevné a plynné fázi zředí. Díky tomu dochází ke zpomalování hoření. [20]

2.5 Chemická retardace

Zpomalování hoření prostřednictvím chemické modifikace procesu hoření může probíhat buď v plynné, nebo kondenzované fázi.

2.5.1 Reakce v plynné fázi

Volný radikálový mechanismus procesu hoření lze zastavit začleněním přísad zpomalujících hoření, které přednostně uvolňují specifické radikály (např. Cl a Br) v plynné fázi. Plameny jsou složitou řadou oxidačních reakcí, ale krokem určujícím rychlost je tzv. větvení, při němž

atmosférický kyslík O_2 reaguje s atomem vodíku H (pocházejícím z paliva) za vzniku atomu O (velmi reaktivní druh) a hydroxylového radikálu OH (rovněž velmi reaktivní druh). Atom O může napadnout molekulu vodíku nebo strukturu CH a vytvořit radikál OH a atom H nebo uhlíkový radikál. Z jednoho vysoce energetického druhu tak vznikají dva vysoce energetické druhy, což je krok větvení, který je pro šíření plamene rozhodující. Hlavním krokem produkujícím teplo v typickém plamenu je útok OH- na CO za vzniku CO_2 a atomu H. Přísady obsahující halogeny působí tak, že zasahují do spalovacího cyklu v plynné fázi, kde jsou klíčové radikály hoření (OH a H) odstraňovány rozkládanými halogenovanými formami, čímž účinně zasahují do jejich oxidace. Tato modifikace průběhu spalovací reakce vede k výraznému snížení exotermicity reakce, což vede ke snížení teploty, a tím i ke snížení množství vyrobeného „paliva“. Dle výzkumů porovnání různých druhů halogenovodíků stoupá účinnost halogenů v tomto pořadí $F < Cl < Br < I$. Z průmyslového hlediska je výroba organobromových sloučenin jako zpomalovačů hoření nízkonákladová. Velkou nevýhodou je však toxicita halogenových retardérů viz kapitola 2.6.1. [19; 20; 21]

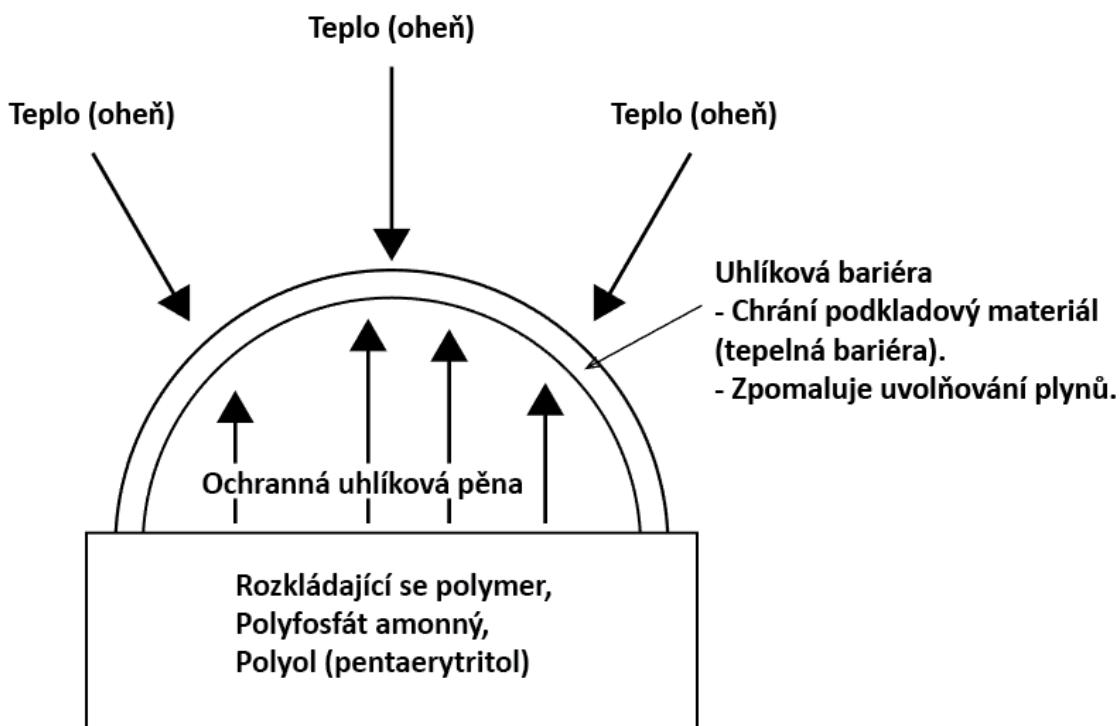
2.5.2 Reakce v kondenzované fázi

V kondenzované fázi jsou možné dva typy chemických reakcí vyvolaných zpomalovači hoření. Prvním typem je, že zpomalovače hoření mohou urychlit přetržení polymerních řetězců. V tomto případě polymer odkapává, a tím se vzdaluje od zóny působení plamene. Nejobvyklejším prostředkem pro tento typ reakce je přidání malého množství (<0,5 %) smykovým namáháním jemně fibrilovaného polytetrafluoretylénu. K tomuto účelu lze použít také jemně mletý oxid křemičitý nebo jíl. [19; 20]

Zpomalovač hoření může též způsobit vznik zuhelnatělé nebo sklovité vrstvy na povrchu polymeru chemickou přeměnou degradujících polymerních řetězců. Tato zuhelnatělá nebo sklovitá vrstva působí jako fyzikální izolační vrstva mezi plynnou fází a kondenzovanou fází. Některé polymery mají tuto schopnost i bez použití zpomalovače hoření, např. polyimidy, polyaramidy, polyestery s tekutými krystaly, polyfenylsulfid, polyarylény a mnoho reaktoplastů. U materiálů, které touto vlastností nedisponují, se používají jako přísady sloučeniny fosforu, boritan zinečnatý, zinek, amoniak nebo melanin. [19; 20]

Do této kategorie se také řadí intumescentní zpomalovače hoření. Název intumescentní je odvozen od způsobu jejich funkce, kdy při vzplanutí vytvářejí na povrchu materiálu ochrannou uhlíkovou pěnu. Tento proces je schematicky znázorněn na obrázku č. 7. Intumescentní zpomalovače hoření mají však některé nevýhody, například problémy s

absorpcí vody a nízkou tepelnou stabilitu. Fungují tak, že se aktivují mnohem dříve, než se polymer začne tepelně rozkládat. Většina intumescentních materiálů se aktivuje při teplotách kolem 180-200 °C. To bohužel vylučuje jejich použití u termoplastů s vyšší teplotou tání, protože by se aktivovaly už při samotné výrobě. Proto se intumescentní materiály, přestože poskytují vynikající požární ochranu, omezují na materiály s nižší teplotou tání. [20]



Obrázek 7 Schéma intumescentní reakce [20]

2.6 Druhy retardérů hoření

V současnosti je celá řada různých materiálů a produktů, u kterých je požadována ohnivzdornost. Retardéry je však nutno adaptovat vždy na specifické vlastnosti a podmínky, takže retardérů je velké množství a často se používají v různých kombinacích. Rozdělit je můžeme podle složení do pěti hlavních kategorií:

- Halogenové retardéry
- Anorganické retardéry
- Retardéry na bázi dusíku
- Retardéry na bázi fosforu
- Ostatní retardéry [19; 22; 23]

2.6.1 Halogenové retardéry

Nejúčinnější, obecně použitelné komerční systémy retardace hoření, které jsou v současné době k dispozici, jsou založeny na sloučeninách obsahujících halogeny. Mezi jejich kladné vlastnosti patří dobrá stabilita, malé dávkování, vysoká účinnost a zároveň nízká cena. Jejich velkou negativní vlastností je uvolňování toxických látek při hoření. Z tohoto důvodu je používání halogenových retardérů omezováno, ale ne vždy je jednoduché tyto zpomalovače nahradit. [18]

Mechanismus účinku halogenových retardérů souvisí se štěpením vazby uhlík-halogen. V tabulce č. 1 můžeme vidět porovnání jednotlivých halogenových sloučenin. Jedná se o jodové, fluorové, bromované nebo chlorované sloučeniny. [18]

Tabulka 1 Vazebné energie pro uhlíko-halogenové vazby [18]

Vazba	Vazebná energie [kJ/mol]	Teplota, při které začíná degradace [°C]
C _{aliph} – F	443 – 450	> 500
C _{arom} - Cl	419	> 500
C _{aliph} – Cl	339 – 352	370 – 380
C _{benzile} – Br	214	150
C _{aliph} – Br	285 – 293	290
C _{arom} – Br	335	360
C _{aliph} – I	222 – 235	180
C _{aliph} – C _{aliph}	330 – 370	400
C _{aliph} – H	390 – 436	> 500
C _{aliph} – H	469	> 500

Tepelná stabilita jodových sloučenin je nižší než běžná stabilita potřebná pro zpracování polymerů. K uvolnění halogenové směsi by docházelo daleko dříve, než by došlo k rozpadu polymeru. [18]

Fluorové sloučeniny jsou naopak příliš stabilní na to, aby byly obecně použitelné. Některé fluorové sloučeniny se však používají jako složka ve směsi se synergickým efektem. [18]

Obvykle se do polymerů přidává bromovaná nebo chlorovaná organická sloučenina nebo se ve vhodných případech zavádějí halogenované struktury do polymerního řetězce kopolymerací, aby se připravily polymerní materiály odolné proti ohni. [18]

Halogenové zpomalovače hoření přímo zasahují do procesu spalování. Díky halogenovým zpomalovačům se z materiálu uvolňují atomy halogenu nebo molekuly halogenvodíku. Tyto uvolněné molekuly postupně vyřazují volné radikály vodíku hydroxyly a díky tomu dochází ke zpomalení nebo úplnému zastavení hoření. [18; 19]

Halogenové retardéry fungují také v kapalně a pevné fázi. Části retardéru, které mají velkou molekulovou hmotnost, zamezují přístupu kyslíku k polymeru, díky čemuž vzniká zuhelnatěná povrchová vrstva. Díky vzniklé zuhelnatěné vrstvě dochází k zabránění průniku kyslíku a nedochází tak k dalšímu rozšíření hoření. [18; 20]

2.6.2 Anorganické retardéry

Mezi anorganické retardéry se řadí mnoho látek, které zpomalují hoření. Aby bylo dosaženo požadovaných výsledků, musí být tyto látky použity ve velkých koncentracích. Častěji se proto anorganické zpomalovače hoření přidávají společně s jinými zpomalovači hoření, aby se dosáhlo účinnějšího zpomalovacího účinku díky synergickému působení. Do této kategorie se řadí anorganické sloučeniny zahrnující:

- Hydroxidy kovů a alkalických zemin
- Oxidy antimonu
- Boritan zinečnatý
- Cíničitan sodný
- Anorganické sloučeniny fosforu
- Grafit [19; 23; 24]

Mezi anorganické zpomalovače hoření, které lze použít samostatně, patří hydroxidy hliníku a hořčíku. Tyto sloučeniny zasahují do procesu hoření uvolňováním inertních plynů (jako je vodní pára), vytvářením ochranné vrstvy zuhelnatění nebo energetickou absorpcí (což znamená, že se snižuje množství energie dostupné pro šíření požáru). Hydroxid hlinitý se přidává do materiálů zpracovávaných při teplotách do 200 °C. Kdežto hydroxid hořečnatý do materiálů zpracovávaných při teplotách nad 300 °C, je tedy vhodný pro zpracování polypropylénu. [19; 23]

Oxidy antimonu nemají samy o sobě zpomalovače hoření, ale v kombinaci se zpomalovači hoření na bázi bromu nebo chloru slouží jako synergické činidlo. To znamená, že oxidy antimonu působí jako katalyzátor, který způsobuje ještě rychlejší rozklad bromu nebo

chloru, a tím rychlejší uvolňování aktivních atomů bromu do plynné fáze. Oxidy antimonu také reagují se sloučeninami bromu nebo chloru za vzniku těkavých halogenových sloučenin antimonu. Zatímco oxidy antimonu nemají schopnost zpomalovat hoření, těkavé halogenové sloučeniny antimonu je mají, protože odstraňují vysokoenergetické radikály, které zásobují plynnou fázi požáru. Negativní vlastností je, že sloučeniny antimonu mají negativní vliv na životní prostředí a lidský organismus. [19; 23]

Boritan zinečnatý působí převážně v kondenzované fázi. Endotermickým rozkladem dochází k uvolňování vody, oxidu boru a kyseliny borité. Dále dochází ke zvýšené tvorbě popelu a ke snížení emisí kouře. Využívá se pro PVC a halogenové polyestery. [19]

Mezi anorganickými sloučeninami fosforu je hodně používaný fosforečnan amonný. Jeho účinnost se projevuje v polymerech, které obsahují kyslík a dusík a slouží jako zuhelnující činidlo. I když se jedná o sloučeniny na bázi fosforu, tak se neřadí mezi škodlivé díky tomu, že se fosfor váže na popel, který vzniká při hoření. Anorganické sloučeniny mají řadu negativních vlastností, jako špatnou tepelnou stabilitu nebo špatnou zhášivost. [19]

2.6.3 Retardéry na bázi dusíku

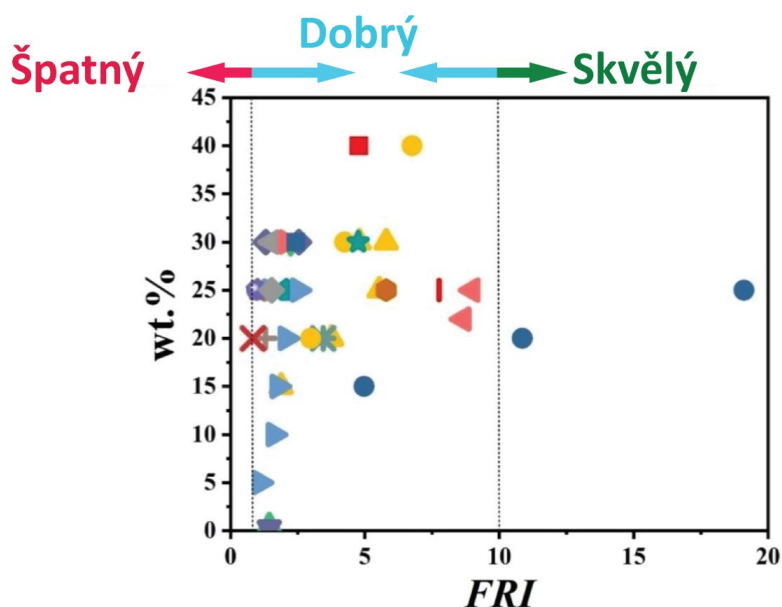
Mezi retardéry hoření se také řadí sloučeniny dusíku, které se využívají jako zpomalovače hoření u termoplastických nebo reaktoplastických materiálů. Zpomalovače hoření na bázi dusíku se velmi často používají jako synerganty pro zpomalovače hoření na bázi fosforu. Je však důležité poznamenat, že zpomalovače hoření na bázi dusíku mohou být účinné i samostatně, a proto jsou považovány za samostatnou třídu zpomalovačů hoření. Mezi výhody patří účinnost při nízkých koncentracích a dobrá UV stabilita. Největší nevýhodou je, že se váží pouze na specifické polymery. [23; 25; 26]

Mezi nejznámější představitele této třídy se řadí zpomalovače hoření na bázi amoniaku a melaminu. Jejich primárním způsobem účinku je endotermický rozklad s uvolňováním velkého množství nehořlavých plynů, jako je dusík a amoniak. Když je melamin v kondenzované fázi, molekulární struktury se mění na zesíťované struktury. Tato přeměna podporuje tvorbu uhlíku, který brání přísunu kyslíku. Jedná se o příklad zpomalovače hoření v pevné fázi. Často se používají ve formě solí, které mají vyšší tepelnou stabilitu a nižší těkavost. Mezi typické výrobky a aplikace patří např. melamin v polyuretanových pružných pěnách. [25; 26]

Dále jsou zvláštními členy této třídy N-alkoxy a azoalkany jako např. fosfazeny. Reakce těchto členů probíhá v kondenzované fázi a vede buď k rozkladu matricového polymeru,

nebo k intenzivnímu zuhelnatění. Vzhledem k tomu, že způsob účinku vyžaduje specifickou interakci s matricovým polymerem během rozkladu, je použití těchto typů omezeno na nízký počet základních polymerů, například N-alkoxychloridové aminy v polyolefinu nebo fosfazený v epoxidových pryskyřicích. [25; 26]

Rozsáhlý přehled různých retardérů na bázi dusíku vhodných pro polypropylén publikovali Seidi a kol. [27], kde zpomalovače hoření porovnávali dle hodnoty indexu zpomalení hoření (tzv. Fire Retardancy Index – FRI). Dle FRI se zpomalovače dělí na tři skupiny. Zpomalovače v rozmezí FRI 0-1 jsou neúčinné, v rozmezí FRI 1-10 dosahují zpomalovače dobré účinnosti a při hodnotách FRI větších než 10 dosahují zpomalovače skvělé účinnosti. Hodnoty FRI byly získány z kónického kalorimetru. Na obrázku č. 8 můžeme vidět graf závislosti FRI na koncentraci jednotlivých zpomalovačů v hmotnostních % (wt. %). Z grafu je patrné, že většina zpomalovačů hoření na bázi dusíku je plněna v rozmezí 20-30 hmotnostních %. Dále je patrné, že všechny zpomalovače na bázi dusíku dosahují dobré účinnosti a dva z nich dokonce skvělé účinnosti. Podrobnější data testovaných zpomalovačů hoření jsou k dispozici v odborném článku, z důvodu velkého počtu testovaných vzorků je v této práci neuvádím. [27]



Obrázek 8 Graf zobrazující hodnoty FRI v závislosti na koncentraci různých zpomalovačů hoření na bázi dusíku [27]

Dle výsledků z tohoto odborného článku je patrné, že zpomalovače hoření na bázi dusíku by mohly být dobrou alternativou halogenových zpomalovačů.

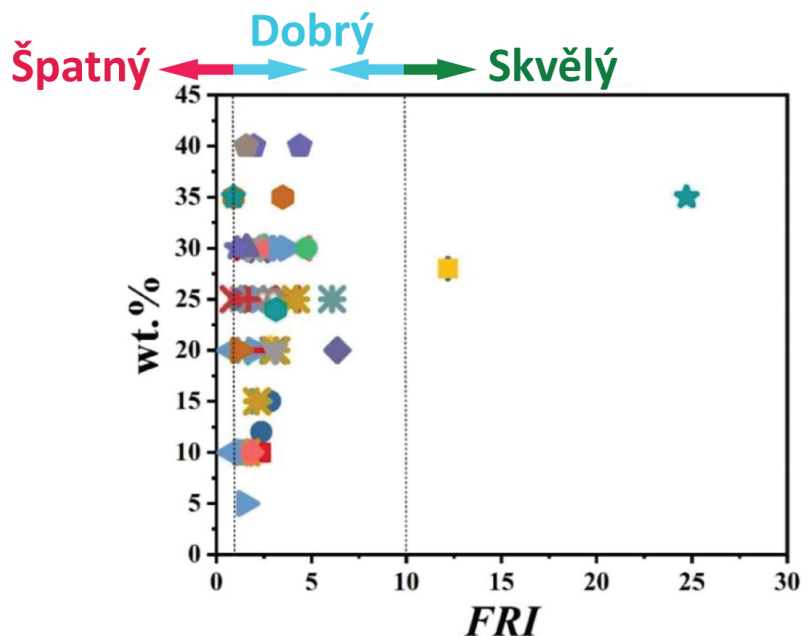
2.6.4 Retardéry na bázi fosforu

Zpomalovače hoření obsahující fosfor, jako je červený fosfor nebo fosfáty, jsou považovány za jednu z nejlepších náhrad za přísady na bázi halogenů, které mohou při hoření působit jak v kondenzované fázi, tak v plynné fázi. Během procesu spalování podléhají tepelnému rozkladu, který vede ke vzniku kyseliny fosforečné a pyrofosforečné, což podporuje zesíťování a zuhelnatění struktury molekulárních řetězců. Tyto kyselé látky jsou prospěšné pro vytvoření zuhelnatělé vrstvy na polymerním substrátu, která izoluje vzduch a chrání polymer pod vytvořenou vrstvou před plameny. Mezitím zpomalovače hoření na bázi fosforu také produkují aktivní volné radikály (jako PO_2 , PO , HPO atd.), které odstraňují radikály $\text{H}\cdot$ a $\text{OH}\cdot$ a snižují sklon k hoření. [28]

Nejběžnější formou retardérů hoření obsahujících fosfor používaných v polypropylénových výrobcích jsou intumescentní retardéry hoření (IFR). Ty jsou vysoce ceněny jako hlavní zpomalovač hoření pro vývoj nehořlavých PP výrobků. IFR je bezhalogenový kompozitní zpomalovač hoření, jehož hlavními prvky jsou fosfor, dusík a uhlík. Tento typ zpomalovače hoření se obvykle skládá ze tří složek: zdroje kyseliny (dehydratační činidlo), zdroje uhlíku (uhlíkotvorné činidlo) a zdroje plynu (nadouvadlo). Mechanismus spočívá v tom, že IFR při zahřívání vytváří na povrchu materiálů hustou porézní vrstvu pěnového uhlíku. Uhlíková vrstva může bránit další degradaci vnitřního polymeru a uvolňování hořlavých materiálů na povrch a bránit přenosu zdrojů tepla na polymer a izolovat zdroj kyslíku, aby se účinně zadrželo šíření a šíření plamene. V systému IFR uvolňuje zdroj kyseliny při určité teplotě kyselinu anorganickou, která esterifikuje polyol a působí jako dehydratační činidlo. Reakce esterifikace probíhá při teplotě vyšší než teplota kyseliny a pokračuje za vzniku tavného chování v systému; následně dochází k dehydrataci a karbonizaci polyolů a esterů. Mezitím vodní pára vzniklá reakcí a nehořlavý plyn generovaný zdrojem plynu způsobí, že systém zpění; nakonec systém zželíruje a ztuhne a vytvoří porézní zpěněnou vrstvu uhlíku. Ačkoli IFR hraje roli hlavně v kondenzované fázi, dílčí látky, jako je NO vznikající v systému, se mohou také kombinovat s volnými radikály a přerušit nebo ukončit řetězovou reakci, takže existuje také účinek zpomalení hoření v plynné fázi. [28]

Rozsáhlou databází testovaných zpomalovačů hoření na bázi fosforu lze nalézt opět v souhrnné publikaci [27]. Z grafu na obrázku č. 9 můžeme pozorovat, že plnění zpomalovačem hoření na bázi fosforu bylo nejčastěji mezi 20-30 hmotnostními %. Podobně jako u zpomalovačů na bázi dusíku i zde můžeme vidět, že většina testovaných materiálů spadá do kategorie dobré a některé dokonce do kategorie skvělé. Konkrétně se jedná o

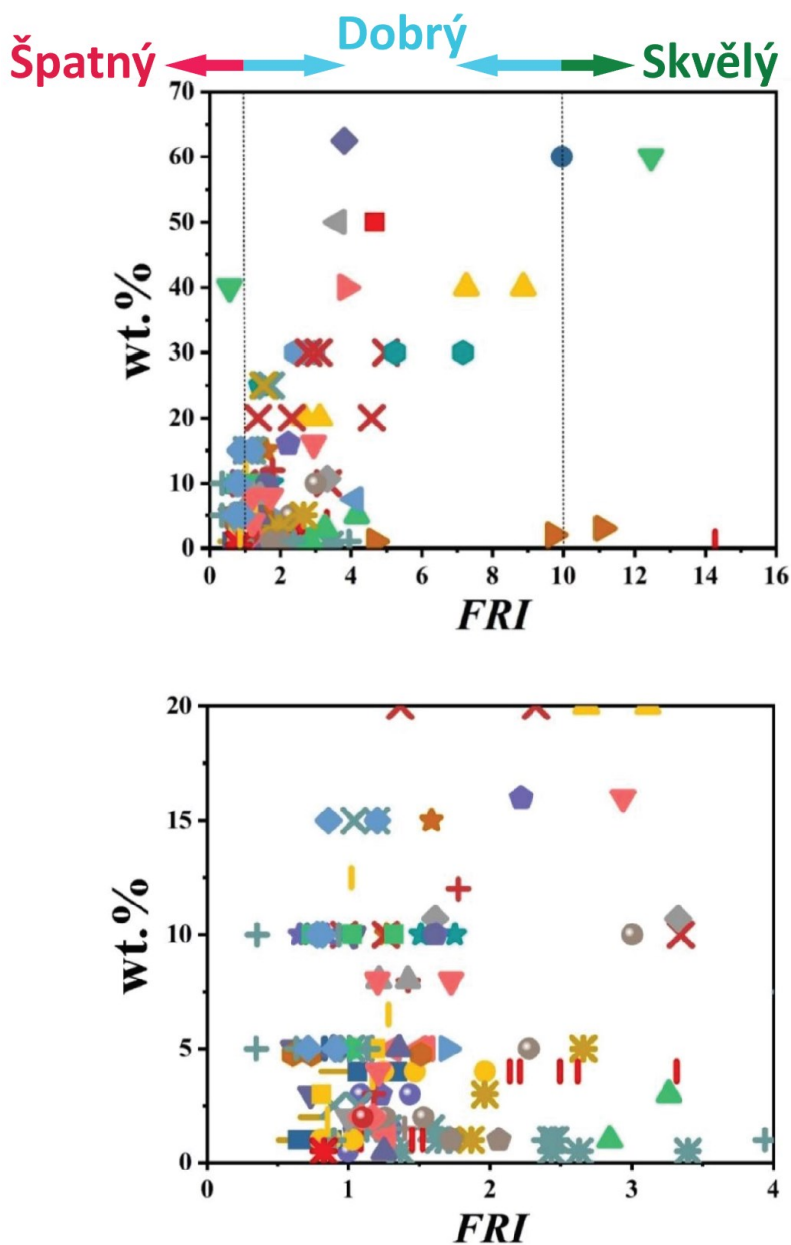
zpomalovač hoření na bázi polyfosfátu amonného modifikovaný etanolaminem (30 hmotnostních %) a zpomalovač hoření složený ze sloučeniny tvořené z 22 % fosforu a 18 % dusíku (28 hmotnostních %). [27]



Obrázek 9 Graf zobrazující hodnoty FRI v závislosti na koncentraci různých zpomalovačů hoření na bázi fosforu [27]

2.6.5 Retardéry na minerální bázi

Další skupinou používaných zpomalovačů hoření v PP jsou zpomalovače hoření na minerální bázi. Zpomalovače hoření na bázi minerálů včetně jílu jsou v PP široce používány díky své nízké ceně a přijatelné tepelné odolnosti. Dle Seidiho a kol. [27] byly nejpoužívanějšími zpomalovači hoření trihydroxid hlinitý (ATH) a dihydroxid hořečnatý (MDH). Vzhledem k jejich nízké účinnosti však bylo pro dosažení přijatelné úrovně retardace hoření polymerů nutné vysokých koncentrací. Na obrázku č. 10 můžeme vidět znázorněné srovnání zpomalovačů na minerální bázi, rovněž jako v předchozích kapitolách, podle hodnot FRI získaných z kónického kalorimetru a stupně plnění. Obrázek ukazuje, že i při nízkém plnění je možné dosáhnout relativně vysokých hodnot FRI, samozřejmě v závislosti na typu minerálu. Vliv na zpomalení hoření mají zajiště i další parametry. Bližší informace o testovaných zpomalovačích jsou k dispozici přímo v odborném článku. [27]



Obrázek 10 Grafy zobrazující hodnoty FRI v závislosti na koncentraci různých zpomalovačů hoření na minerální bázi [27]

2.6.6 Retardéry na bázi uhlíku

Mezi zpomalovače hoření, které jsou vhodné pro použití s PP, se řadí i zpomalovače hoření na bázi uhlíku. Příkladem může být černý uhlík (saze), jehož přítomnost vede k relativně malému uvolňování hořlavých plynů během pyrolýzy a také přerušuje únik degradačních produktů do plynné fáze a přenos tepla během hoření, což má pozitivní vliv na zpomalení hoření. [28]

Druhým příkladem retardérů na bázi uhlíku je grafen. Ten byl použit ke zlepšení mechanických vlastností mnoha polymerů a k vytvoření multifunkčních vlastností jako je elektrická a tepelná vodivost, ale v poslední době i nehořlavost. Ve srovnání s uhlíkem vyrobeným z konvenčních retardačních plniv je grafenová uhlíková vrstva mnohem hutnější a objemnější. Grafenové destičky (GnPs) i jeho prekurzory potlačují hoření polymerů prostřednictvím následujících tří přístupů. Zaprvé vzájemně propojené uhlíkaté struktury vrstvy uhlíku působí jako tepelná bariéra, která izoluje panenský polymer pod ní od zpětné tepelné vazby. Zadruhé uhlíková vrstva zpomaluje pyrolýzu primárních materiálů a snižuje celkový objem hořlavých prvků. A zatřetí, vrstva uhlíku zformovaná na povrchu vytváří "klikaté cesty", které poskytují dlouhou dráhu pro výměnu mezi těkavými látkami a plynnou fází, a tím minimalizují propustnost plynů. Tím se snižuje rychlost toku hořlavých paliv, která se dostávají do plynné fáze, a omezuje se tak potenciální počet exotermických reakcí. [29]

Dalším významným zástupcem zpomalovačů hoření na bázi uhlíku jsou uhlíkové nanotrubičky (CNT). Dělí se na víceštěnné a jednoštěnné. Jak více štěnné uhlíkové nanotrubičky (MWCNT), tak jednoštěnné uhlíkové nanotrubičky (SWCNT) mají velký potenciál zpomalování hoření polymerů. Byly použity jako plnivo zpomalující hoření pro celou řadu polymerů, jako jsou epoxidové pryskyřice, PMMA, EVA, polylaktid, polypropylén a polystyrén. CNT působí především prostřednictvím kondenzované fáze tím, že podporují tvorbu zuhelnatělé vrstvy, podobně jako grafen. Jejich zuhelnatělá vrstva je podobně odolná vůči teplu a chrání polymer pod ní před další degradací. CNT působí také jako fyzikální bariéra tím, že vytvářejí cesty pro propustné plyny. Jejich vysoký štíhlostní poměr pomáhá narušit přímou cestu do plynné fáze, a tím omezit přísun paliva. V důsledku vrstvy kompaktního uhlíku bylo běžně pozorováno znatelné snížení maximální rychlosti uvolňování tepla – PHRR (Peak of Heat Release Rate) a zlepšení limitního kyslíkového čísla – LOI (Limiting Oxygen Index). Očekává se, že SWCNT budou fungovat lépe než MWCNT, protože jednoštěnné uhlíkové nanotrubičky mají mnohem větší povrch na jednotku objemu, a tudíž menší vzdálenost mezi jednotlivými částicemi a větší mezifázovou plochu s polymerní maticí, což vede ke kompaktní vrstvě uhlíku. [27; 29]

2.6.7 Retardéry hoření na bázi křemíku

Mezi další zpomalovače hoření vhodné pro PP, které se testovaly, patří zpomalovače hoření na bázi křemíku. Sloučeniny obsahující křemík jsou považovány za jeden z ekologicky šetrných nehořlavých materiálů a jsou taktéž vhodné pro materiály z PP. Výrobky, které

obsahují zpomalovače hoření na bázi křemíků při požáru, neznečišťují životní prostředí. Značné množství výzkumů ukázalo, že přídavek relativně malých množství sloučenin křemíku do různých polymerních materiálů může významně zlepšit jejich odolnost proti vzplanutí. Díky své nízké povrchové energii se mohou při požáru koncentrovat na povrchu materiálu. Vznikne tak na povrchu ochranná vrstva oxidu křemičitého, která chrání zbytky polymeru před dalším tepelným rozkladem při vysokých teplotách. Typy materiálů na bázi křemíků jsou silikony, silany, oxid křemičitý a křemičitany. Obecně se však zpomalovače hoření na bázi křemíku používají spíše v kombinaci např. se zpomalovači hoření na bázi fosforu nebo dusíku pro vytvoření synergického účinku. [18; 30]

2.7 Retardéry vhodné pro polymerní pěny

Polymerní pěny jsou buněčné materiály a stejně jako všechny organické materiály jsou hořlavé, ale jejich chování při hoření se liší od chování objemového polymeru. Pěnové materiály jsou tvořeny mnoha buňkami, které se skládají z pevných stěn a vzpěr a jsou ohřívány plynnou fází (hlavně nadouvací látkou nebo vzduchem). Tato zvláštní struktura je příčinou typických vlastností pěn, jako je nízká tepelná vodivost a velký povrch, což těmto materiálům propůjčuje také vysokou hořlavost. Rozdíl se vyskytuje také mezi pěny s uzavřenými nebo otevřenými buňkami. U pěn s uzavřenými buňkami jsou buňky pěny navzájem izolovány a dutiny jsou obklopeny úplnými stěnami buněk a vyplněny nadouvadlem, které může být hořlavé. Pěny s otevřenými buňkami jsou naopak tvořeny porušenými buněčnými stěnami, a proto buňky obsahují vzduch. [18; 20]

Požár zahrnující polymerní buněčné materiály se ve srovnání s pevným polymerem rozvíjí extrémně rychle, vzniká při něm vysoká teplota a v krátkém čase se vytvoří velké množství kouře. To není způsobeno jejich chemickou povahou, ale jejich morfologickou strukturou, a pak, i když podíl paliva na jednotku objemu může být nízký (kvůli jejich nízké hustotě), rychlost uvolňování tepla (HRR) je vysoká. Díky své buněčné struktuře mají pěny velký povrch na jednotku hmotnosti, což vede k téměř úplné pyrolýze hořlavé látky v blízkosti záření a plamene, zatímco materiál je v bezprostředním kontaktu se vzdušným kyslíkem. V důsledku toho mají pěny větší tendenci hořet než pevný materiál. V případě pevných pěn s uzavřenými buňkami (např. pěn používaných pro tepelnou izolaci) způsobuje nízká tepelná vodivost pomalý přenos tepla, což vede k rychlému nárůstu tepla na povrchu, a tím ke zkrácení doby pro dosažení teploty vznícení. To samozřejmě významně přispívá k pyrolýze a hoření. Navíc se při pyrolýze pěn s uzavřenými buňkami může uvolňovat zvýšené

množství hořlavých sloučenin v důsledku možné přítomnosti hořlavého nadouvadla uvnitř pěnových buněk. V opačném případě může být u pěny s otevřenými buňkami pyrolýza a hoření urychleno, protože kyslík, který napájí hoření, je v pěně snadno dostupný, což může vést k doutnání; může také dojít ke komínovému efektu, který urychluje šíření. [18; 20]

U běžných tepelně silných hořlavých materiálů (větších než několik milimetrů) je doba do vzplanutí úměrná součinu $k \times \rho \times c$ (k je tepelná vodivost, ρ je hustota a c je tepelná kapacita), který představuje tepelnou setrvačnost vzorku. Tepelná setrvačnost charakterizuje rychlost nárůstu povrchové teploty materiálu při působení tepla. Nízké hodnoty tepelné setrvačnosti vedou k rychlému nárůstu teploty při daném tepelném toku, a tedy k rychlému vznícení. Polymerní pěny mají mnohem nižší tepelnou vodivost a hustotu než odpovídající pevné materiály, proto se povrchová teplota prvních zahřívá rychleji než povrchová teplota druhých. Povrch pěny může dosáhnout teploty vznícení desetkrát rychleji než pevný polymer. [18]

Z výše zmíněného je patrné, že pěnové materiály se od pevných plných materiálů svou hořlavostí liší. V odborné literatuře a ve výzkumech z posledních let se hojně objevují informace o zpomalovačích hoření v polystyrenových, polyuretanových či epoxidových pěnách, ale o zpomalovačích hoření v PP pěnách mnoho informací není. V jednom z mála publikovaných výzkumů z poslední let byl úspěšně testován retardér na bázi polyfosforečnanu amonného v kombinaci s pentaeritritolem v poměru 3:1. Z výzkumu je patrné, že při plnění 25 hm.% retardéru docházelo k vynikajícímu zpomalení hoření. [31]

Při hledání a testování dalších zpomalovačů hoření vhodných pro použití v PP pěnách by se dalo vycházet ze zpomalovačů hoření, které byly zkoumány v pevném PP. Otázkou zůstává, jaký vliv budou mít tyto zpomalovače hoření na tvorbu PP pěny a na její mechanické vlastnosti.

2.8 Perspektivy v oblasti retardérů hoření

V přechodí rešerši jsou analyzovány nejvíce používané či testované skupiny zpomalovačů hoření, které jsou především vhodné pro použití v materiálech z PP. V odborných pracích se dá dohledat mnoho dalších zpomalovačů hoření nebo kombinací různých zpomalovačů hoření, které mají potenciál. Ačkoliv některé z nich mají dobré vlastnosti, většina z nich je stále ve fázi laboratorního výzkumu a je třeba překonat několik problémů, aby bylo zajištěno jejich průmyslové použití a komerční dostupnost.

Při navrhování složení zpomalovače hoření je třeba vzít v úvahu nejen účinnost zpomalovače hoření, ale i jeho vliv na mechanické vlastnosti, jakožto i podmínky zpracování a náklady spojené s procesem aplikace. Je potřeba také brát v potaz skutečnost, že výzkumy a testování některých zpomalovačů hoření mohou být o mnoho dále, než se dočteme ve vědeckých publikacích, a to především z důvodů utajování a udržení konkurenčních výhod. [18; 27; 28]

Trendem posledních let a jistojistě trendem let budoucích, a to nejen pro materiály z PP, je hledání zpomalovačů hoření, které jsou šetrné nebo alespoň šetrnější pro životní prostředí. Snaha o nalezení takových zpomalovačů hoření je dlouhodobá, o čemž svědčí značné množství vědeckých prací, které se na toto téma zaměřují. Bohužel mezi zpomalovači hoření, které jsou v současnosti na trhu a dosahují vynikající účinnosti za nízkého plnění a zároveň za nízké ceny, stále vévodí zpomalovače hoření na bázi halogenů, které produkují během používání toxické látky. [27; 28]

3 VLIV UV ZÁŘENÍ NA POLYMERY

Polymery v čase degradují a mění se jejich mechanické vlastnosti, tento proces je nazýván stárnutím. Mezi vlivy, které způsobují stárnutí polymerů, patří:

- Světlo
- Kyslík
- Ozón
- Voda
- Teplota [32]

Největší vliv na stárnutí polymerů z výše zmíněných má ultrafialové záření (UV záření), které je složkou slunečního záření. Paprsky UV záření, které na polymer dopadají, způsobují porušení vazeb mezi atomy v řetězci makromolekuly, což způsobuje její rozpad na menší části, které poté snadno reagují s kyslíkem, čímž dochází k tzv. fotooxidaci. Následně postupně od povrchu až do větší hloubky dochází k značným změnám v chemické struktuře polymerů. Materiál křehne a ztrácí pružnost. Dále vlivem UV záření často dochází k nežádoucí změně barvy. Zároveň při mechanickém či tepelném namáhání dochází ke vzniku trhlinek na povrchu materiálu, které časem způsobují postupný rozpad polymeru. [32]

Na většinu polymerů má UV záření negativní dopad a jen malá skupina polymerů je proti UV odolná sama o sobě. Na obrázku č. 11 můžeme vidět odolnost vybraných polymerů proti UV záření. [32]

		PC/ABS	
		PPO	
		PET	
		PBT	
		PC	
	LCP	PA-12	POM
	PEI	PA-11	ABS
	PEEK	PA-6	PA-46
	PPS	PP	PA-66
PI			
excelentní	dobrá	nízká	špatná

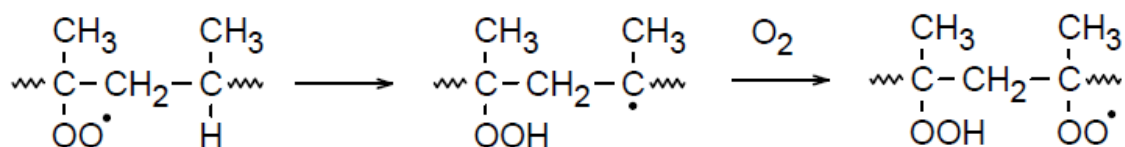
Obrázek 11 Odolnost polymerů proti UV záření [32]

Z obrázku č. 11 je patrné, že odolnost PP proti UV záření je nízká. UV záření způsobuje, že se vazby drží PP pohromadě rozpadají, což jej oslabuje. Proto je PP nevhodný pro použití, která vyžadují dlouhodobé vystavení slunečnímu záření. Existují však možnosti, jak PP nejen chránit, aby nedocházelo k jeho degradaci, ale aby se případně odolnost výrobku prodloužila na dostatečnou dobu.

3.1 Vliv UV záření na polypropylén

Degradace PP vlivem UV záření probíhá zejména karbonylovou a hydroperoxidovou fotooxidací. Příjem kyslíku polypropylénem je proces podstatně rychlejší než u některých jiných polymerů, jako je polyamid, polyester a polyetylén. Při tepelném zpracování vznikají produkty oxidace, které se dále přeměňují při vystavení UV záření. [33; 34]

Polypropylén je zvláštní tím, že obsahuje terciární hydrogeny, které značně usnadňují tvorbu hydroperoxidů, a tím urychlují vznik hydroperoxidů v hlavním řetězci. Přítomnosti β vodíku v sousedství peroxidové skupiny podporuje procesy zpětného štěpení, jež je znázorněno na obrázku č. 12. [33]



Obrázek 12 Proces zpětného štěpení u PP vlivem tepelného zpracování a UV záření [33]

Tyto reakce pokračují podél řetězce a vytvářejí stále větší počet hydroperoxidových skupin. Jejich následný rozklad vede k přednostní tvorbě metylketonů na konci řetězce a těkavých produktů. Přibližně 70 % polypropylénových hydroperoxidů se přemění na aceton, kyselinu octovou a metanol. Zbývajících 30 % hydroperoxidů se přemění na CO, CO₂ a další produkty. [33]

Degradace UV zářením se u PP projevuje žloutnutím, poklesem mechanických vlastností a vznikem trhlin. Na obrázku č. 13 lze pozorovat degradaci způsobenou vlivem UV záření a vzduchu. [33; 34]



Obrázek 13 Degradace potrubí z PP způsobená vlivem UV záření a vzduchu. [35]

3.2 Ochrana polypropylénu proti UV záření

Většina nejčastěji používaných polymerů, jako PP, PET, ABS, PC a další, spadá do skupiny, jež má nízkou ochranu proti UV záření. Ne vždy však lze pro výrobky, které budou vystaveny UV záření, zvolit materiál, který bude mít dobrou odolnost proti UV záření. A abychom se vyvarovali změny vlastností výrobku vlivem UV záření, je třeba takové materiály chránit. [32]

Výrobky z polymerů můžeme chránit několika způsoby. Jedním typem ochrany mohou být různé nátěry, povlaky či jiné dodatečné povrchové prvky, které ochrání výrobek a prodlouží jeho životnost. Druhou možností jsou přísady, které se přidávají do materiálu již při výrobě. [35]

Přísady přidávané do materiálů při výrobě, které mají za úkol ochránit polymery proti UV záření, se obecně nazývají UV stabilizátory. V praxi a literatuře se mnohdy můžeme setkat s užíváním obecného názvu – antidegradanty. Často totiž různé přísady působí více mechanismy – tedy například některé zpomalovače hoření zároveň poskytují ochranu proti UV záření apod. [34; 36]

UV stabilizátory můžeme dále dělit na:

- Zhášecí
- Lapače radikálů
- UV absorbéry [34; 36; 37]

Zhášecí fungují na principu přenosu energie z chromoforu na UV stabilizátor. Vzniklá energie se přemění na teplo nebo na nižší frekvence světla. Nevýhodou je, že nejdou touto metodou zhaset hydroperoxydy. Nejčastěji se používají k UV stabilizaci výrobků, které mají malou tloušťku. Zástupcem zhášecí jsou sloučeniny na bázi niklu, od kterých se však upouští z důvodu nižší tepelné odolnosti, a také z důvodu škodlivosti pro životní prostředí. [34; 36]

Principem lapačů radikálů je deaktivování volných radikálů, které se vytvářejí reakcí s UV zářením, čímž dochází ke snížení produkce hydroperoxidů. Mezi nejvýznamnější zástupce se řadí skupina HALS (prostorově stíněné aminy). [34; 36]

Posledním typem UV stabilizátorů jsou UV absorbéry. Těm se podrobněji věnuje následující kapitola.

3.2.1 UV absorbéry

UV absorbéry slouží k tomu, aby se UV záření nedostalo do kontaktu s materiálem. První metodou z této kategorie je tzv. pigmentace. Pigmenty absorbují všechny vlnové délky UV záření a přeměňují je na teplo, přičemž fyzicky blokují průnik UV záření. Metoda je však nejméně účinná. Její výhody spočívají v levnosti, stabilitě a jednoduchosti. Typickým zástupcem této skupiny jsou saze. Kvůli svému zabarvení je však nelze použít v aplikacích, kde je vyžadována transparentnost, proto se používají v neprůhledných nebo poloprůhledných aplikacích. [34; 38]

Dalšími UV absorbéry jsou anorganická pigmentová plniva, jako je oxid titaničitý, oxid zinečnatý a oxidy ceru a železa. Blokují a rozptylují UV záření anebo přeměňují UV energii na teplo. Zejména TiO_2 se často používá pro své reflexní a rozptylující vlastnosti, které zabraňují tomu, aby se UV záření dostalo k chromoforům hluboko pod povrchem výrobku. V závislosti na velikosti částic a požadovaných absorpčních vlastnostech může být pro odolnost vůči UV záření zapotřebí plnění těmito UV absorbéry až v několika hmotnostních procentech. Oxid zinečnatý, poskytuje menší absorpci v UV spektru, ale nekatalyzuje

chemické reakce jako TiO_2 , takže je vhodnější pro dlouhodobé aplikace. Obecně se tyto přísady se dodávají ve formě kapaliny, koncentrátu nebo jako tzv. masterbatch. [34; 38; 39]

Organické UV absorbéry jsou transformovány UV zářením na excitované typy, které stárnou kvůli UV energii, kterou absorbují prostřednictvím přenosu protonů/elektronů a molekulárních (tautomerních) přeskupení. Elektrony se vlivem UV záření přesunou a vytvoří tautomer absorbující molekuly, poté se energie uvolní jako teplo a elektrony se přenesou zpět do původní formy absorbující UV záření. Organické absorbéry jsou účinné, ale časem degradují a ztrácejí účinnost. Organické UV absorbéry používané v polyolefinech jsou založeny na několika chemických sloučeninách obsahujících benzenové jádro, včetně následujících:

- benzofenony, které absorbují UV záření od 230 do 390 nm a zahrnují produkty označované v průmyslu jako UVA-1;
- benzotriazoly (UVA-2 a UVA-3) – na výrobu komplikovaný typ UVA, který absorbuje UV záření silněji než benzofenony, zejména od 280 do 390 nm
- triaziny (UVA-4), které nabízejí dlouhodobou UV stabilitu, zejména v kombinaci s HALS
- fenylové nebo arylové estery (např. salicyláty nebo benzoáty), které se někdy označují jako UV absorbéry, protože absorbují UV záření při nižších vlnových délkách. [34; 40; 41; 42]

Účinnost jednotlivých UV absorbérů závisí na koncentraci daného UV absorbéru, jeho absorpčnímu koeficientu, tloušťce výrobku, použitém polymeru a dalších látkách ve směsi, na správném homogenním rozložení UV absorbéru nebo také na dalších použitých procesních stabilizátorech, se kterými se UV absorbéry mohou rušit a ztratit tak svou účinnost, nebo naopak jejich účinnost může vzrůst díky synergickému efektu [34; 40; 41; 42].

Při volbě UV absorbérů může často docházet ke kompromisům. Stejně jako u jiných organických přísad mohou být UV absorbéry s nízkou molekulovou hmotností účinnými absorbéry, ale mají vysokou těkavost a mohou se během procesu nebo později ztratit. Jiné UV absorbéry mohou mít nízkou těkavost při vysokých teplotách, ale poskytují pouze okrajovou absorpci, ačkoliv mohou poskytovat dobrou stabilitu barvy (nežloutnutí). [34]

4 SHRUTÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

Teoretická část diplomové práce je zaměřena na porozumění polymerním pěnám, jejich dělení a tvorbu. Část této kapitoly popisuje konkrétněji pěny z polypropylénu, které jsou pro tuto diplomovou práci stěžejní. Další kapitola je věnována retardérům hoření, důvodům jejich užívání, principům funkce a dále podrobněji popisuje jednotlivé typy retardérů hoření se zaměřením na nalezení zdravotně nezávadných alternativ za halogenové retardéry hoření. Ačkoliv se halogenové retardéry řadí mezi nejúčinnější a nejlevnější, při jejich hoření se uvolňují toxické látky, a proto je cílem této práce jejich nahrazení. Jako nejvhodnější komerčně dostupné alternativy se zdají být retardéry hoření na bázi fosforu, dusíku či jejich kombinace. Poslední část popisuje vliv UV záření na polymery, konkrétně na výrobky z polypropylénu a na možnosti, jak je chránit. Z literární rešerše vyplývá, že retardéry hoření mohou mít v řadě případů, díky synergickým efektům, vliv nejen na nehořlavost výrobku, ale také na další vlastnosti, jimiž může být právě i zlepšení UV odolnosti.

Pěna z polypropylénu, u které je snaha nahradit halogenový retardér hoření, je jedním ze strategických produktů firmy Spur a.s., kterého se ve formě panelů ročně vyrobí více než milion kusů. Nalezení vhodné zdravotně nezávadné alternativy by firmě pomohlo posunout se o krok blíže k naplnění cíle snižovat dopady výroby a produktů na zdraví a životní prostředí.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE

Cílem diplomové práce je modifikace lehčené pěny z polypropylénu (EPP) zdravotně nezávadnými retardéry hoření a UV absorbérem. Testované zdravotně nezávadné retardéry hoření byly vybrány na základě zjištěných poznatků v teoretické části a dle aktuální nabídky na trhu. Důležité je nalézt takové zdravotně nezávadné retardéry hoření, které nebudou mít negativní vliv na výrobu pěny a zároveň splní předem stanovená kritéria.

V rámci UV stabilizace EPP pěny je ve směsi ponechán původní UV absorbér, který dostatečně splňuje stanovená kritéria. Avšak všechny testované retardéry hoření by měly mít synergické účinky, tedy kromě zpomalení hoření by měly zlepšovat i UV stabilitu.

Hlavní cíle praktické části diplomové práce jsou:

- a) Příprava nových receptur EPP pěn se zdravotně nezávadnými retardéry hoření
- b) Zkouška účinnosti zdravotně nezávadných retardérů hoření
- c) Zkouška vlivu zdravotně nezávadných retardérů na UV stabilitu EPP pěn
- d) Mechanické zkoušky EPP pěn se zdravotně nezávadnými retardéry hoření
- e) Sledování vlivu dlouhodobého vystavení EPP pěn UV záření

6 POŽADAVKY NA VLASTNOSTI EPP PĚNY

EPP pěna modifikovaná zdravotně nezávadnými retardéry hoření má sloužit jako náhrada původní EPP pěny, která obsahuje halogenový retardér hoření na bázi brómu.

Původní EPP pěna s halogenovým retardérem hoření a UV absorbérem splňovala všechna potřebná kritéria, jako nehořlavost dle normy ČSN EN ISO 11 925-2, odolnost proti UV záření po dobu tří let, rozměrovou stálost a nízkou cenu přísad. V rámci omezování užívání halogenových retardérů hoření je však snaha nalézt vhodnou modifikaci zdravotně nezávadnou alternativou. Proto jsou všechny naměřené výsledky modifikovaných EPP pěn porovnávány s původní EPP pěnou (dále označovanou jako „Reference“).

UV absorbér použitý v původní EPP pěně je zachován, jelikož dostatečně splňuje požadované vlastnosti. Cílem však je sledovat, zda se UV stabilita modifikovaných EPP pěn nezhorší, nebo naopak zda dojde k jejímu zlepšení díky synergickému efektu použitých retardérů hoření.

Základní kritéria, která musí modifikovaná EPP pěna splňovat, jsou:

- rozměrová stálost v čase
- tloušťka pěny +/- 5 mm
- nehořlavost dle normy ČSN EN ISO 11 925-2
- srovnatelná nebo lepší odolnost proti tlakovému zatížení v porovnání s referencí
- srovnatelná nebo lepší odolnosti proti UV záření v porovnání s referencí
- cenová dostupnost zdravotně nezávadných retardérů hoření
- nízké plnění zdravotně nezávadných retardérů hoření

7 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA SMĚSÍ A VÝROBA VZORKŮ

7.1 Původní směs

V tabulce č. 2 je uvedena původní směs, která obsahuje halogenový retardér hoření. Ten byl do směsi dávkován v 9 % ve formě směsi, z čehož účinná složka činila 3,15 %.

Tabulka 2 Složení původní směsi

SUROVINA	DÁVKOVÁNÍ [%]
Polypropylén – Ultra Melt Strength (PP UMS)	74,52
Polyetylén – homopolymer (PE HOMO)	11,13
Barvivo	2,85
Retardér hoření <ul style="list-style-type: none">- bromovaný- ve formě kompaundu- účinná složka 35 %	9,00
Stabilizační systém - UV stabilizátor a antioxidant	2,50

7.2 Testované zdravotně nezávadné retardéry hoření

Pro modifikaci EPP pěny nehalogenovými retardéry hoření byly na základně dostupnosti na trhu a cenové nabídky navrženy retardéry hoření, které jsou uvedeny v tabulce č. 3. Všechny uvedené retardéry hoření jsou zdravotně nezávadné a dle dodavatelů by měly díky synergickým efektům zlepšovat i UV stabilitu finálního výrobku.

Zkratka FR použitá u jednotlivých retardérů hoření pochází z anglického názvu Flame Retardant (zpomalovač hoření). Označení retardérů hoření dále slouží pro identifikaci jednotlivých retardérů při přípravě směsí.

Tabulka 3 Testované zdravotně nezávadné retardéry hoření

Označení	Účinná látka	Matrice	Účinná složka [%]
FR 1	Bezhalogenový retardér hoření založený na intumescentní kombinaci na bázi polyfosforečnanu amonného, dodán v prášku	–	100
FR 2	Bezhalogenový retardér hoření na bázi jemných částic polyfosforečnanu amonného, dodán v prášku	–	100
FR 3	Bezhalogenový retardér hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS	PP	45
FR 4	Koncentrovanější bezhalogenový retardér hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS	PP	55
FR 5	Bezhalogenový retardér hoření na synergické bázi fosfor/dusík	LLDPE	50
FR 6	Bezhalogenový retardér hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi fosforu se samozhášivým systémem	PE	40
FR 7	Bezhalogenový retardér hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi fosforu se samozhášivým systémem	PP	40
FR 8	Bezhalogenový retardér hoření na bázi synergie fosfor/dusík v pevné fázi - intumescentní	PP	30
FR 9	Bezhalogenový retardér hoření na synergické bázi fosfor/dusík/zuhelňovadlo	PP	37
FR 10	Bezhalogenový retardér hoření na bázi dusíku	PP	14
FR 11	Bezhalogenový retardér hoření na bázi synergie fosfor/dusík v plynné fázi – lapáč radikálů	PP	18
FR 12	Bezhalogenový retardér hoření na synergické bázi fosfor/dusík/zuhelňovadlo	LDPE	37
FR 13	Bezhalogenový retardér hoření na bázi dusíku s přísádkem jemně mletého teflonu	LDPE	30

7.3 Příprava směsí pro výrobu vstupních vzorků

Základem nových směsí byla původní receptura, ve které bylo ponecháno barvivo a stabilizátory. Dále byl zachován poměr 87:13 mezi PP UMS a PE HOMO, jejich plnění záviselo na % obsahu nových nehalogenových retardérů hoření. Složení jednotlivých směsí je uvedeno v tabulce č. 4.

Tabulka 4 Složení směsí pro výrobu vstupních vzorků

Směs	Zpomalovač hoření			PP UMS [%]	PE HOMO [%]	Barvivo [%]	Stabilizátory [%]
	Označení	Dávkování [%]	Z toho účinná složka [%]				
Reference	-	9,0	35	74,52	11,13	2,85	2,5
Vzorek 1	FR 1	4,0	100	78,87	11,78	2,85	2,5
Vzorek 2	FR 1	8,0	100	75,39	11,26	2,85	2,5
Vzorek 3	FR 1	13,0	100	71,04	10,61	2,85	2,5
Vzorek 4	FR 1	18,0	100	66,69	9,96	2,85	2,5
Vzorek 5	FR 2	4,0	100	78,87	11,78	2,85	2,5
Vzorek 6	FR 2	8,0	100	75,39	11,26	2,85	2,5
Vzorek 7	FR 2	13,0	100	71,04	10,61	2,85	2,5
Vzorek 8	FR 2	18,0	100	66,69	9,96	2,85	2,5
Vzorek 9	FR 3	8,0	45	75,39	11,26	2,85	2,5
Vzorek 10	FR 3	13,0	45	71,04	10,61	2,85	2,5
Vzorek 11	FR 3	18,0	45	66,69	9,96	2,85	2,5
Vzorek 12	FR 4	8,0	55	75,39	11,26	2,85	2,5
Vzorek 13	FR 4	13,0	55	71,04	10,61	2,85	2,5
Vzorek 14	FR 4	18,0	55	66,69	9,96	2,85	2,5
Vzorek 15	FR 5	6,5	50	76,69	11,46	2,85	2,5
Vzorek 16	FR 5	9,0	50	74,52	11,13	2,85	2,5

7.4 Výroba vstupních vzorků

Pro prvotní otestování účinnosti vybraných retardérů hoření byly jednotlivé směsi promíchány v laboratorním dvoušnekovém vytlačovacím stroji Scientific – LabTech. Otáčky malého šneku v násypce byly nastaveny na 38 otáček za minutu, otáčky velkého šneku na 80 otáček za minutu. Nastavené teploty jsou zobrazeny v tabulce č. 5, kde zóna 1 je u vytlačovací hlavy a zóna 10 u násypky.

Tabulka 5 Nastavení teploty vytlačovacího stroje pro přípravu směsí

	Zóna 1	Zóna 2	Zóna 3	Zóna 4	Zóna 5	Zóna 6	Zóna 7	Zóna 8	Zóna 9	Zóna 10
Teplota [°C]	225	225	220	215	210	205	200	195	190	180

Z vytlačených strun byly následně v ručním lise při teplotě 200 °C vyrobeny destičky o tloušťce 0,5 mm. Účinnost retardérů hoření na tenkých destičkách se bohužel nedá srovnatelně přenést na účinnost v pěnách, avšak pro výrobu pěn je zapotřebí velké množství materiálu, který by pro vstupní testy byl nákladný. Proto na základě předpokladu, že účinnost v pěně bude horší než účinnost na vylisované destičce, byla pro prvotní testy zvolena výroba lisovaných destiček.

Na vyrobených destičkách byla následně zkoušena účinnost jednotlivých retardérů hoření. Retardéry hoření, jejichž účinnost ve vylisovaných destičkách nesplnily test hořlavosti dle normy ČSN EN ISO 11 925-2, byly následně vyloučeny z dalších zkoušek. Z destiček s retardéry hoření, jejichž účinnost splnila test hořlavosti dle normy ČSN EN ISO 11 925-2, tj. z těch, které vykazovaly náznaky zpomalování hoření, byly následně vyrobeny pěny.

7.5 Příprava směsí pro výrobu pěn

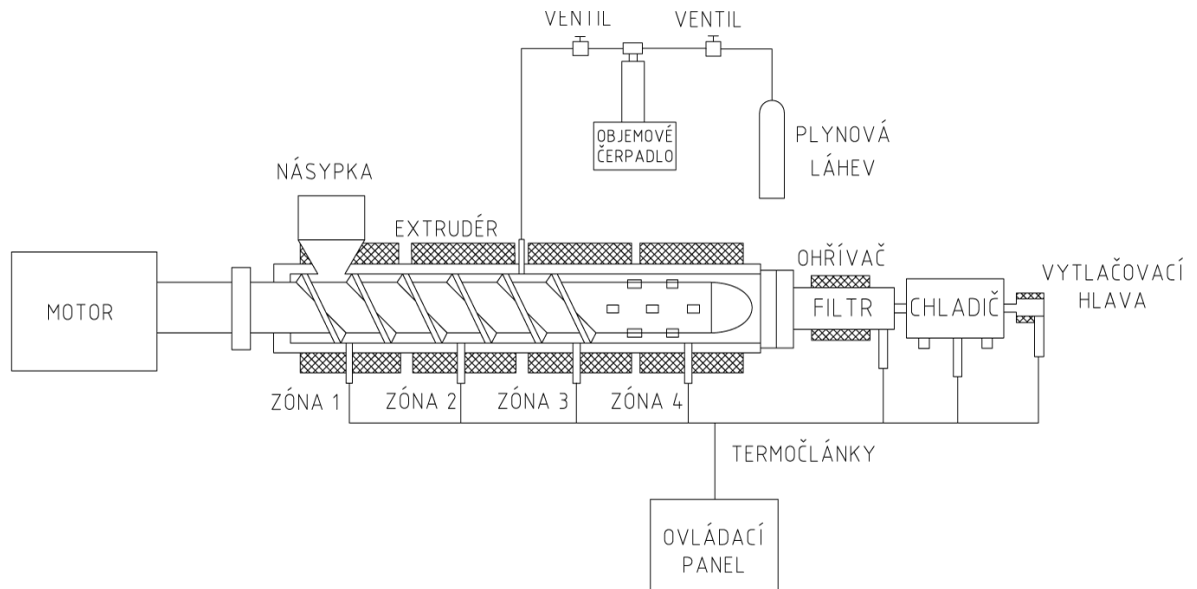
Dle prvních testů hoření vylisovaných destiček byly do směsí pro výrobu EPP pěn navrženy různé koncentrace plnění retardéry hoření. Dále se navíc do jednotlivých směsí při výrobě přidával talek, který sloužil pro zlepšení nukleace. Mezi připravené směsi byly zařazeny i směsi s nehalogenovými retardéry hoření, které nebyly testovány v prvotním testu. Složení jednotlivých směsí je uvedeno v tabulce č. 6.

Tabulka 6 Složení směsí pro výrobu pěn

Směs	Retardér hoření			PP UMS [%]	PE HOMO [%]	Barvivo [%]	Stabilizátory [%]
	Označení	Dávkování [%]	Z toho účinná složka [%]				
Reference	-	9,00	35	74,52	11,13	2,85	2,5
Směs 1	FR 3	13,00	45	71,04	10,61	2,85	2,5
Směs 2	FR 6	12,00	40	71,91	10,74	2,85	2,5
Směs 3	FR 6	16,00	40	68,43	10,22	2,85	2,5
Směs 4	FR 8	46,67	30	41,74	6,24	2,85	2,5
Směs 5	FR 9	37,84	37	49,42	7,39	2,85	2,5
Směs 6	FR 10	50,00	14	38,85	5,80	2,85	2,5
Směs 7	FR 11	50,00	18	38,85	5,80	2,85	2,5
Směs 8	FR 3	14,00	45	70,17	10,48	2,85	2,5
Směs 9	FR 12	37,84	37	49,42	7,39	2,85	2,5
Směs 10	FR 12	54,05	37	35,32	5,28	2,85	2,5
Směs 11	FR 13	46,67	30	41,74	6,24	2,85	2,5
Směs 12	FR 13	66,67	30	24,34	3,64	2,85	2,5
Směs 13	FR 6	20,00	40	64,95	9,70	2,85	2,5
Směs 14	FR 12	30,00	37	56,25	8,40	2,85	2,5
Směs 15	FR 4	19,00	45	65,82	9,83	2,85	2,5

7.6 Výroba EPP pěn

Pro přípravu vzorků pěn byl použit vytlačovací stroj, jehož schéma je vyznačeno na obrázku č. 14. Nastavení teplot jednotlivých zón se odvíjelo podle vlastností matric (polypropylén a polyetylén), ve kterých byly testované retardéry hoření. Nastavené teploty jsou zobrazeny v tabulce č. 7. Všechny vyráběné pěny byly nadouvané butanem. Vytlačená pěna byla ve formě rukávu, který se následně rozřezal a vznikla rovinná pěna.



Obrázek 14 Schéma vytlačovací linky [43]

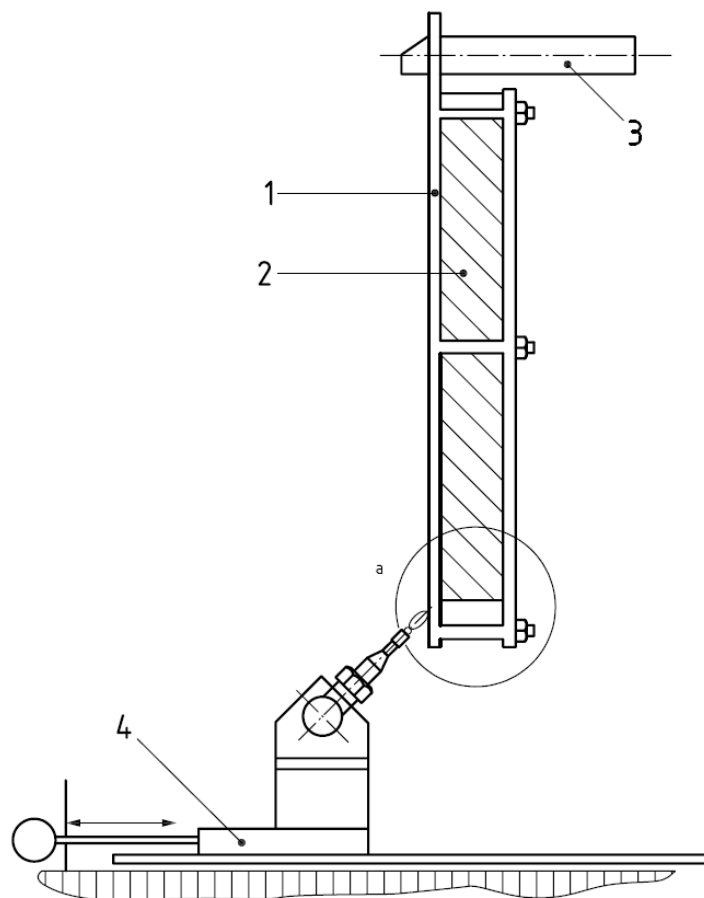
Tabulka 7 Nastavení teplot vytlačovacího stroje pro výrobu pěn

Nosič retardéru hoření	Teplota v jednotlivých zónách [°C]							Vytlačovací hlava
	Zóna 1	Zóna 2	Zóna 3	Zóna 4	Filtr	Chladič		
						Před	Po	
PP	195	205	210	210	180	170	160	160
PE, LDPE, LLDPE	165	175	180	180	150	140	130	130

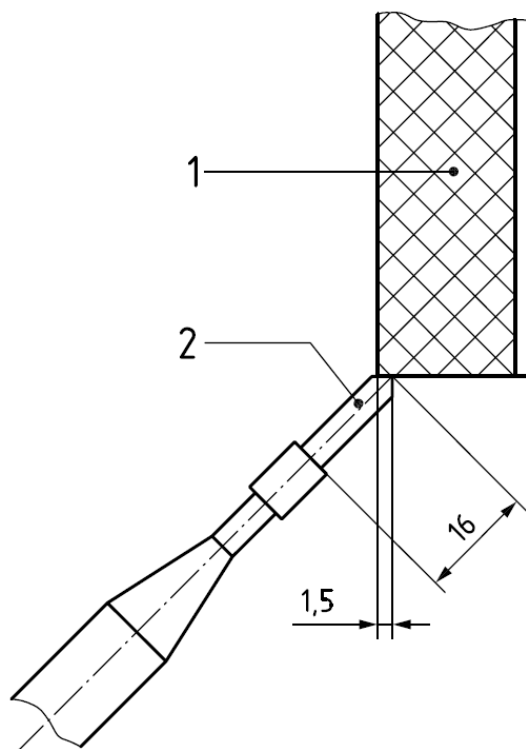
8 TESTOVACÍ METODY

8.1 Zkouška hořlavosti

Zkouška hořlavosti byla prováděna podle normy ČSN EN ISO 11 925-2. Ta předepisuje nastavení velikosti plamene, úhel sklonu plamene a vzdálenost plamene od zkušební vzorku. Dále norma stanovuje působení plamene na zkoušený vzorek, a to v délce 15 nebo 30 sekund. Pro účely této práce byl zvolen čas 30 sekund. Po uplynutí doby se plamen odsune mimo dosah vzorku. Zkouška probíhala v kouřové komoře, kde byly zkušební vzorky umístěny ve speciálním závěsném držáku. Pod zkušebním vzorkem byl rozložen filtrační papír o dvou vrstvách, který měl za úkol zachytávat odkapávající materiál, došlo-li k odkapávání – a zároveň se sledovalo, zda filtrační papír vzplál nebo nikoliv. Schéma zkoušky je zobrazeno na obrázcích č. 15 a 16. [44]



Obrázek 15 Schéma zkoušky hořlavosti podle normy ČSN EN ISO 11 925-2,
1 – držák vzorku, 2 – vzorek, 3 – podpěra, 4 – posuvný hořák, a – viz obrázek č. 16 [44]



Obrázek 16 Detail místa zasažení plamenem u výrobků o tloušťce větší než 3 mm, 1 – vzorek, 2 – distanční vložka hořáku [44]

Cílem zkoušky dle normy je zaznamenat, zda dojde k prohoření vzorku na hranici 150 mm a čas, ve kterém k tomu dojde. Jelikož bylo účelem práce nahradit původní halogenový retardér hoření, který měl skvělou účinnost a prohoření vzorků nedosahovalo hranice 150 mm, byl pro porovnání zaznamenáván čas a délka propálení do chvíle, kdy vzorek přestal hořet. Vzorky, které překročily hranici 150 mm, byly hodnoceny jako nevhodné.

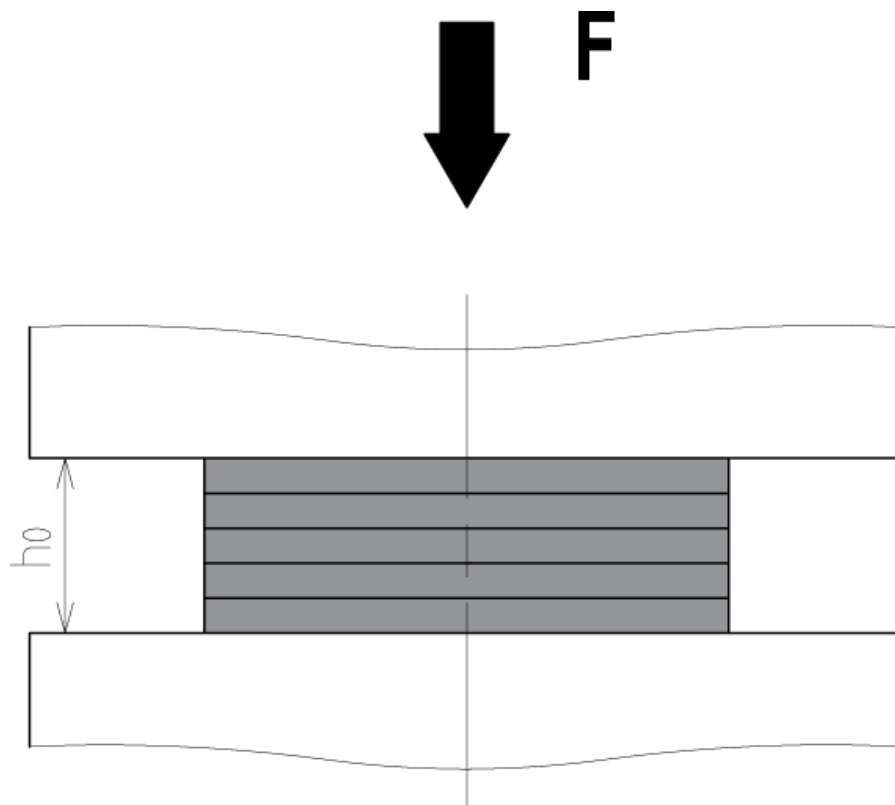
U testovaných vzorků byly tedy pozorovány tyto parametry:

- a) zda došlo ke vznícení vzorku
- b) jak dlouho vzorek hořel
- c) zda prohoření vzorku přesahuje 150 mm nad bodem působení plamene
- d) přítomnost hořících částic (kapek), které způsobí vznícení filtračního papíru
- e) chování zkušební vzorku během zkoušky.

Pro zkoušky hořlavosti dle normy ČSN EN ISO 11 925-2 byly vyseknuty vzorky o rozměru 90 x 250 mm. Vzorky byly vyseknuty pomocí vysekávacího nože na hydraulickém vysekávacím stroji.

8.2 Mechanická zkouška v tlaku

Mechanická zkouška v tlaku podle normy ČSN EN ISO 3386-1 probíhala na univerzálním trhacím stroji Testometric 2710. Zkouška spočívala ve stlačení pěti na sobě položených vzorků pěny o rozměrech jednoho vzorku vždy 50 x 50 x 5 mm do 80 % jeho původní tloušťky. Cílem zkoušky bylo posouzení odolnosti jednotlivých pěn vůči tlakovému namáhání po jednom a po pěti stlačeních. Jednotlivá stlačení vždy probíhala z původní tloušťky vzorků před zkouškou. Schéma průběhu zkoušky je zobrazeno na obrázku č. 17. Jednotlivé vzorky byly vyseknuty pomocí vysekávacího nože na hydraulickém vysekávacím stroji.



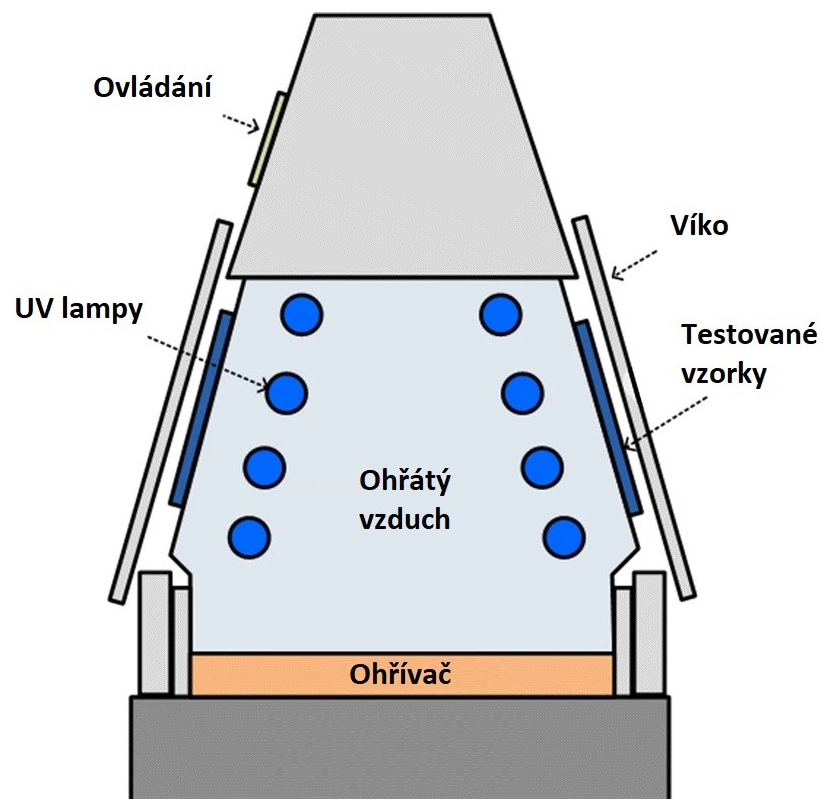
Obrázek 17 Schéma mechanické zkoušky v tlaku;
F – označení síly, h_0 označení počáteční výšky

U testovaných vzorků byly pozorovány tyto parametry:

- velikost potřebného napětí pro stlačení do 80 % původní tloušťky
- pokles potřebného napětí pro stlačení do 80 % původní tloušťky při pěti stlačeních
- trvalý pokles tloušťky po pěti stlačeních do 80 % původní tloušťky

8.3 Zkouška UV stability

Zkouška UV stability často nazývaná jako zkouška zrychleného stárnutí vlivem UV záření byla provedena na QUV testeru (jehož schéma je zobrazeno na obrázku č. 18) o vlnové délce a intenzitě záření $0,35 - 1,23 \text{ W/m}^2$ (UVB 313). Zařízení slouží pro sledování poškození materiálu vlivem UV záření, ke kterému by při běžném používání došlo během několika měsíců či let. Do zařízení byly vzorky EPP pěn o velikosti $80 \times 250 \text{ mm}$ umístěny na dobu 28 dní. V případě použitého zkušebního zařízení by doba působení záření za zdejších podmínek odpovídala zhruba padesáti násobku dnů, tedy přibližně 3,8 letům. Teplota byla nastavena na $50 \text{ }^\circ\text{C}$.



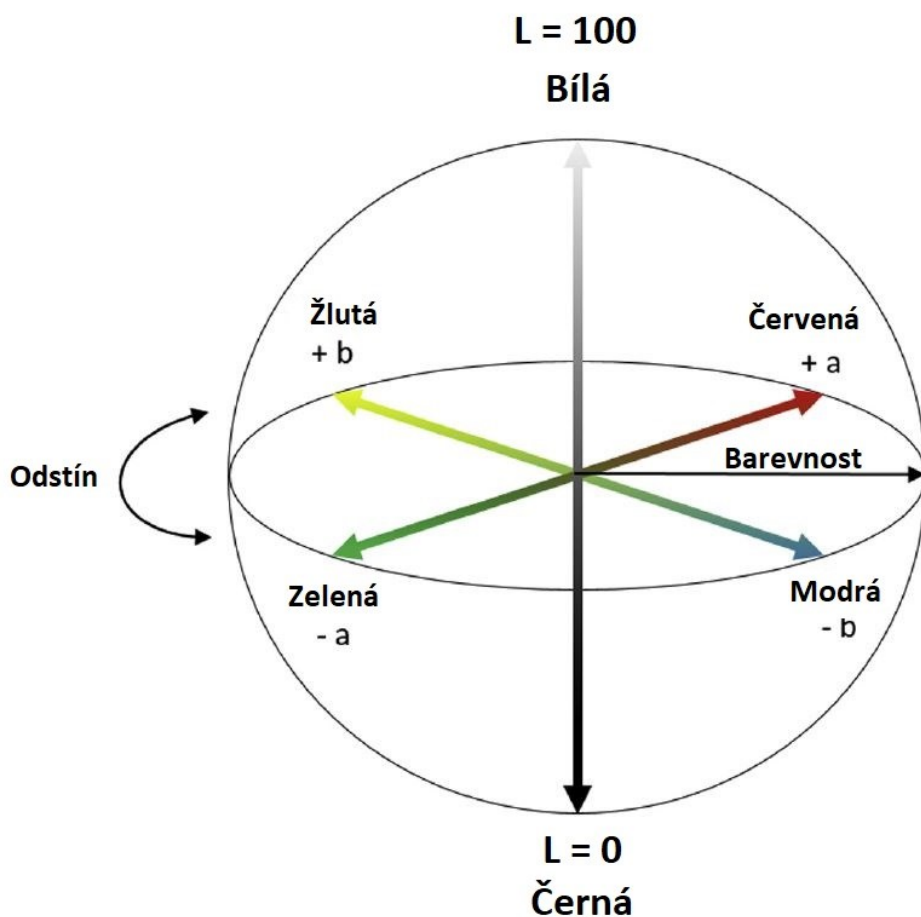
Obrázek 18 Schéma QUV testeru [45]

U testovaných vzorků byly pozorovány tyto parametry:

- d) pokles hmotnosti
- e) změna barvy a povrchu vzorků
- f) změna mechanických vlastností
- g) úbytek hmotnosti vlivem tření

8.4 Měření barevnosti

Po dlouhodobém působení UV záření se u vzorků pěn měnila jejich barva, ale posouzení okem nelze brát jako objektivní hodnocení. Proto pro zjištění přesné barvy bylo po každém týdnu v QUV testeru provedeno měření barevnosti pomocí přístroje pro kontrolu barvy a lesku BYK Spectro Guide Gloss S, který funguje na principu měření barev podle barevného modelu CIELAB (CIE – International Commission on Illumination / Mezinárodní komise pro osvětlení, LAB – označení měřených hodnot). Spektrometr zaznamenává hodnoty na třech osách L , a a b , kde L označuje světlost a a a b jsou souřadnice chromatičnosti, konkrétně a označuje červeno-zelenou složku barvy a žluto-modrou složku barvy označuje b . Model barev CIELAB je názorněji zobrazen v diagramu na obrázku č. 19. [46]

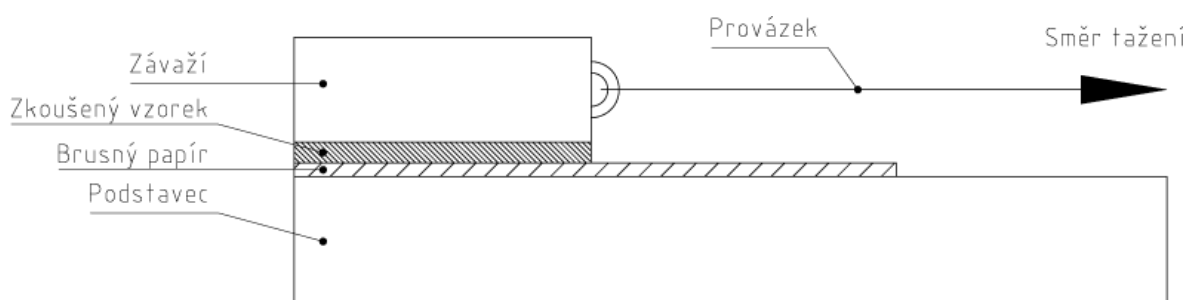


Obrázek 19 Diagram barevného modelu CIELAB [46]

8.5 Zkouška oděru vzorků pěn po působení UV záření

Jelikož se většina pěn po působení UV záření na povrchu drolila a jelikož při využívání pěny může docházet ke styku pěny s okolními předměty, byla dále provedena zkouška odolnosti jednotlivých pěn proti oděru dle podmínek interní zkoušky firmy Spur, a.s.

Zkouška probíhala táhnutím jednotlivých vzorků pěn po působení UV záření o rozměru 75 x 100 mm po brusném papíru o zrnitosti 160. Jednotlivé vzorky byly nalepeny na závaží o hmotnosti 3,16 kg s očkem na provázek, kterým se poté vzorek táhnul. Dráha tažení vzorku byla 150 mm. Schematicky je zkouška znázorněna na obrátku č. 20. Konstantní rychlost tažení jednotlivých vzorků byla zaručena využitím univerzálního trhacího stroje Testometric 2710, kde byla síla tažení nastavena na 100 mm/min. Oděr byl proveden u každého vzorku třikrát. Zkouška probíhala dle podmínek interní zkoušky firmy Spur.



Obrázek 20 Schéma zkoušky oděru vzorků

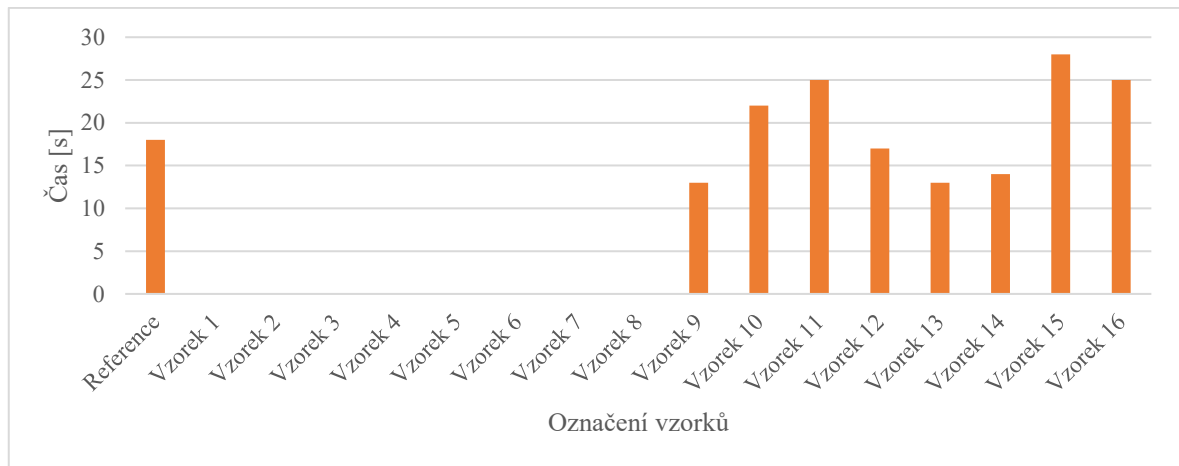
9 VÝSLEDKY A DISKUSE

9.1 Výsledky zkoušky hořlavosti vstupních vzorků

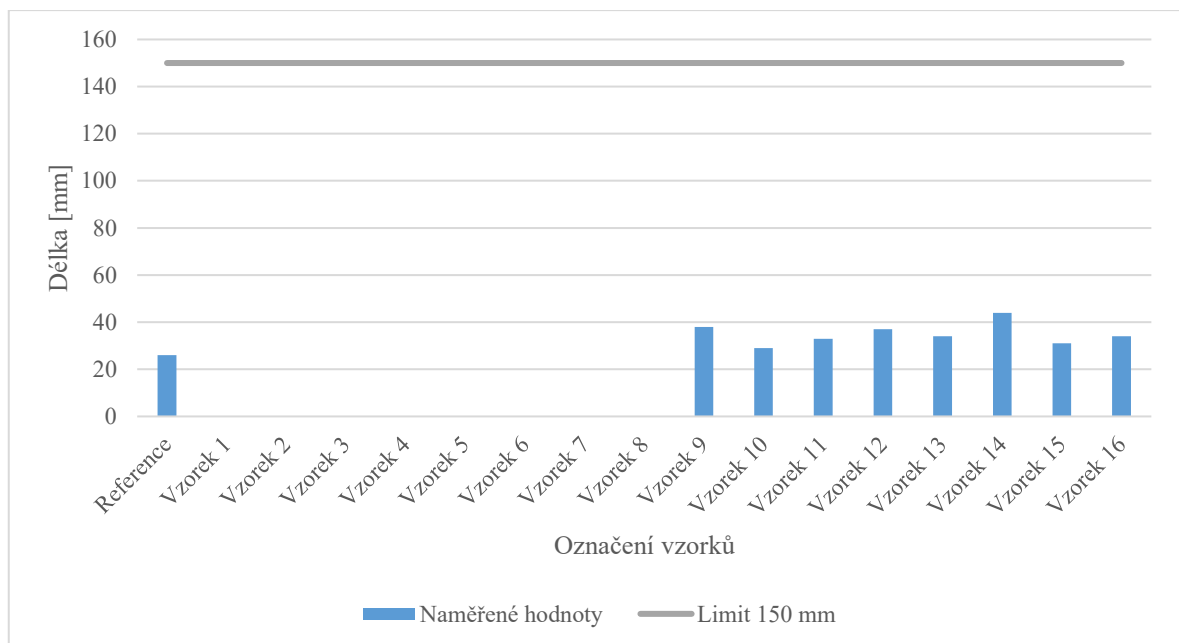
Výsledky zkoušky vstupních vzorků ve formě vylisovaných destiček se porovnávaly s referenční hodnotou, kterou představovala vylisovaná destička z původní pěny také o tloušťce 0,5 mm, která obsahovala halogenový retardér hoření. Naměřené výsledky jsou sumarizovány v tabulce č. 8 a pro názornost v grafech č. 1 a 2.

Tabulka 8 Výsledky zkoušky hořlavosti vstupních vzorků

Vzorek	Čas hoření [s]	Délka propálení [mm]	Vzplanutí filtračního papíru [-]
Reference	18	26	ANO
Vzorek 1		Celý vzorek shořel	
Vzorek 2		Celý vzorek shořel	
Vzorek 3		Celý vzorek shořel	
Vzorek 4		Celý vzorek shořel	
Vzorek 5		Celý vzorek shořel	
Vzorek 6		Celý vzorek shořel	
Vzorek 7		Celý vzorek shořel	
Vzorek 8		Celý vzorek shořel	
Vzorek 9	13	38	NE
Vzorek 10	22	29	NE
Vzorek 11	25	33	ANO
Vzorek 12	17	37	NE
Vzorek 13	13	34	NE
Vzorek 14	14	44	NE
Vzorek 15	28	31	NE
Vzorek 16	25	34	NE



Graf 1 Čas hoření lisovaných destiček



Graf 2 Délka propálení lisovaných destiček

Z dat v tabulce č. 8 lze pozorovat, že vstupní vzorky v podobě vylisovaných destiček označené jako vzorek 1 až 8 shořely celé. Vzorky 1 až 4 obsahovaly bezhalogenový retardér hoření založený na intumescentní kombinaci na bázi polyfosforečnanu amonného (FR 1) a vzorky 5 až 8 obsahovaly bezhalogenový retardér hoření na bázi jemných částic polyfosforečnanu amonného (FR 2). Na základě těchto výsledků, a z důvodu dostupnosti těchto retardérů hoření pouze ve formě prášku, což by představovalo komplikace při homogenním promíchání při výrobě pěn, byly tyto retardéry hoření vyloučeny z dalších měření. Zbylé retardéry hoření nepřekročily délku propálení 150 mm, tudíž splnily stanovené kritérium.

9.2 Výsledky zkoušky hořlavosti EPP pěn

Z testovaných vzorků ve formě fólií byly kromě těch, které shořely celé, vyloučeny také vzorky obsahující bezhalogenový retardér hoření na synergické bázi fosfor/dusík (FR 5) z důvodu nezdařeného napěnění namíchané směsi. Jelikož ze vstupního testu do dalšího testování zbyly jen dva retardéry hoření, byly vybrány další označené jako FR 6, 8, 9, 10, 11, 12 a 13, ze kterých byly přímo vyrobeny pěny.

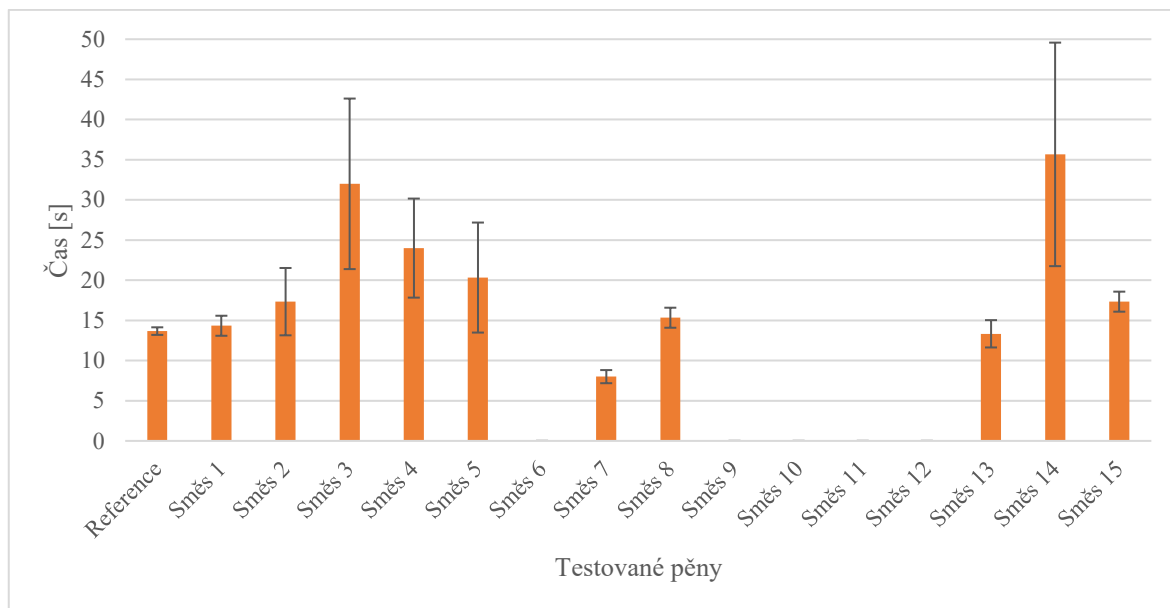
Každý vzorek byl testován třikrát v podélném a třikrát v příčném směru. Výsledky se opět porovnávaly s referenční hodnotou, kterou představoval vzorek připravený z původní pěny, která obsahovala halogenový retardér hoření.

9.2.1 Zkouška hořlavosti v podélném směru

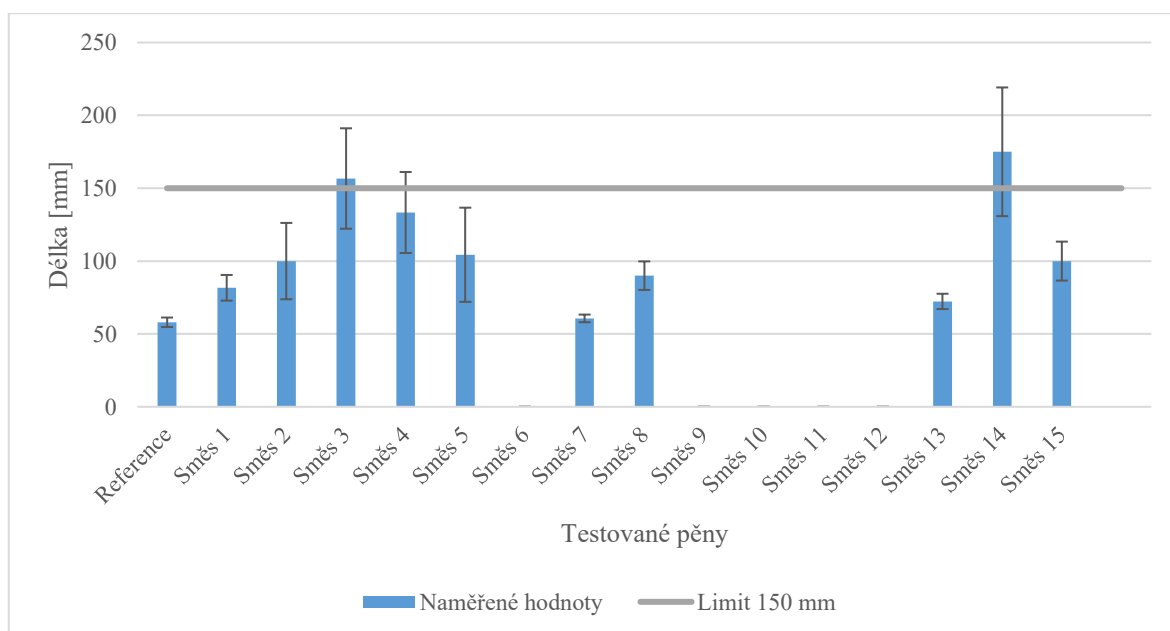
Výsledky zkoušky hořlavosti v podélném směru jsou zobrazeny v tabulce č. 9 a v grafech č. 3 a 4. Všechny naměřené hodnoty, ze kterých vychází hodnoty v tabulce č. 9, jsou uvedeny v příloze P I. V příloze P II jsou zobrazeny fotografie jednotlivých vzorků pěn po zkoušce hoření.

Tabulka 9 Výsledky zkoušky hořlavosti pěn v podélném směru

Vzorek	Čas propálení		Délka propálení	
	Průměr	Směrodatná odchylna	Průměr	Směrodatná odchylna
	[s]	[s]	[mm]	[mm]
Reference	13,67	0,47	58,00	3,27
Směs 1	14,33	1,25	81,67	8,81
Směs 2	17,33	4,19	100,00	26,19
Směs 3	32,00	10,61	156,67	34,47
Směs 4	24,00	6,16	133,33	27,79
Směs 5	20,33	6,85	104,33	32,31
Směs 6	Celý vzorek shořel			
Směs 7	8,00	0,82	60,67	2,62
Směs 8	15,33	1,25	90,00	9,80
Směs 9	Celý vzorek shořel			
Směs 10	Celý vzorek shořel			
Směs 11	Celý vzorek shořel			
Směs 12	Celý vzorek shořel			
Směs 13	13,33	1,70	72,33	5,25
Směs 14	35,67	13,91	175,00	44,16
Směs 15	17,33	1,25	100,00	13,37



Graf 3 Čas hoření pěn v podélném směru



Graf 4 Délka propálení pěn v podélném směru

Z výsledků v tabulce č. 9 je zřejmé, že vzorky pěn ze směsí 6, 9, 10, 11 a 12 shořely celé a nesplnily tak kritérium prohoření nižšího než 150 mm. V grafu č. 4 jsou porovnány délky propálení jednotlivých vzorků pěn. Z grafu je patrné, že vzorky pěn ze směsí 3 a 14 prohořely více než 150 mm, čímž nesplnily stanovenou podmínku. Ostatní vzorky pěn podmínku splnily. Nejlepších výsledků dosáhly vzorky pěn ze směsi 7 obsahující 50 % bezhalogenového retardéru hoření na bázi synergie fosfor/dusík v plynné fázi (FR 11) a

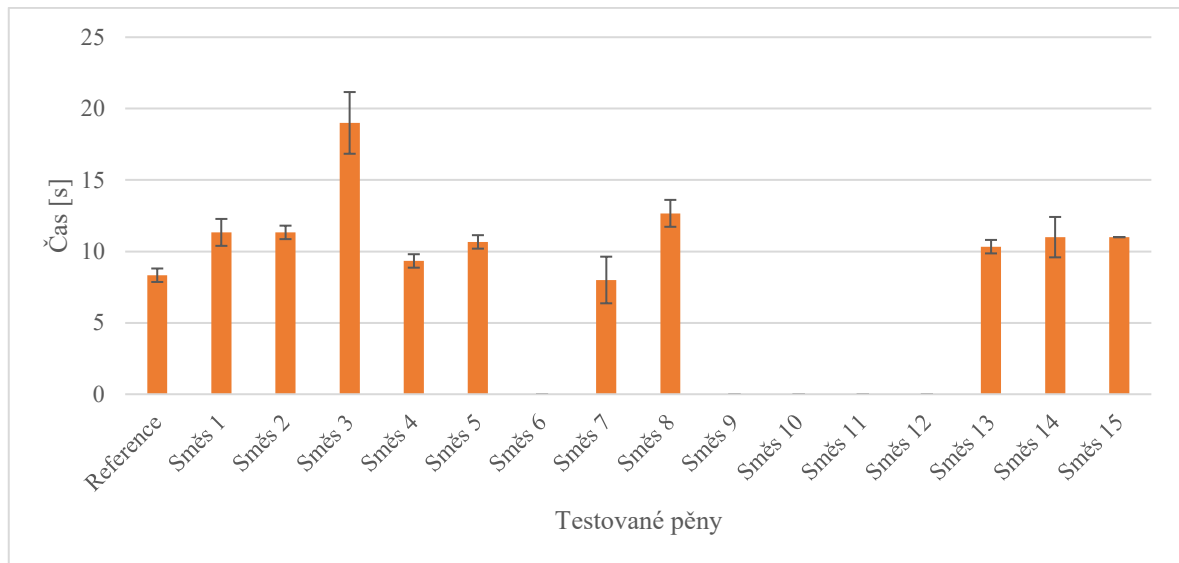
směsi 13 obsahující 20 % bezhalogenového retardéru hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi fosforu se samozhášivým systémem (FR 6). Nutno podotknout, že pěna ze směsi 7 se nepodařila vyrobit v požadované tloušťce, ale pouze v tloušťce 2 mm, což ovlivnilo výsledky v porovnání s ostatními.

9.2.2 Zkouška hořlavosti v příčném směru

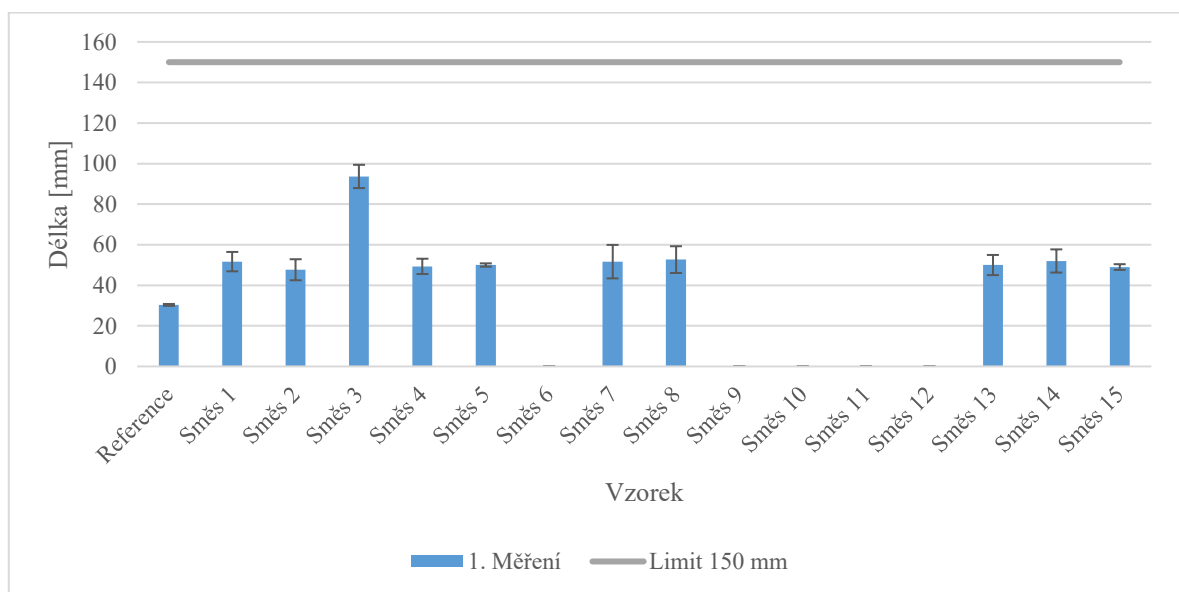
Výsledky zkoušky hořlavosti v příčném směru jsou zobrazeny v tabulce č. 10 a v grafech č. 5 a 6. Všechny naměřené hodnoty, ze kterých vychází hodnoty v tabulce č. 10, jsou uvedeny v příloze P III. V příloze P IV jsou zobrazeny fotografie jednotlivých vzorků pěn po zkoušce hoření.

Tabulka 10 Výsledky zkoušky hořlavosti pěn v příčném směru

Vzorek	Čas propálení		Délka propálení	
	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka
	[s]	[s]	[mm]	[mm]
Reference	8,33	0,47	30,33	0,47
Směs 1	11,33	0,94	51,67	4,78
Směs 2	11,33	0,47	47,67	5,19
Směs 3	19,00	2,16	93,67	5,73
Směs 4	9,33	0,47	49,33	3,77
Směs 5	10,67	0,47	50,00	0,82
Směs 6	Celý vzorek shořel			
Směs 7	8,00	1,63	51,67	8,26
Směs 8	12,67	0,94	52,67	6,60
Směs 9	Celý vzorek shořel			
Směs 10	Celý vzorek shořel			
Směs 11	Celý vzorek shořel			
Směs 12	Celý vzorek shořel			
Směs 13	10,33	0,47	50,00	4,97
Směs 14	11,00	1,41	52,00	5,72
Směs 15	11,00	0,00	49,00	1,41



Graf 5 Čas hoření pěn v příčném směru



Graf 6 Délka propálení pěn v příčném směru

Výsledky v tabulce č. 10 a v grafech č. 5 a 6 jsou v porovnání s výsledky hoření v podélném směru u všech vzorků pěn výrazně lepší. Důvodem je především protažení pórů v podélném směru výroby pěny, které zapříčiňuje vyšší hořlavost. V příčném směru žádný ze vzorků nepřesahuje limit prohoření 150 mm, ale také opět žádný ze vzorků není lepší než referenční vzorek. Většina testovaných pěn mimo těch, které shořely, dosahuje délky propálení okolo 50 mm. Horších výsledků dosahuje pouze vzorek pěny ze směsi 3 obsahující 16 % bezhalogenového retardéru hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi

fosforu se samozhášivým systémem (FR 6), který jak v délce propálení, tak v čase hoření dosahuje až trojnásobně vyšších hodnot oproti referenčním.

Zde se ukazuje důležitost zkoušky hoření v obou směrech, protože na základě výsledků hoření v příčném směru by mohly být za vhodné označeny i pěny, které v podélném směru nesplňují stanovené podmínky.

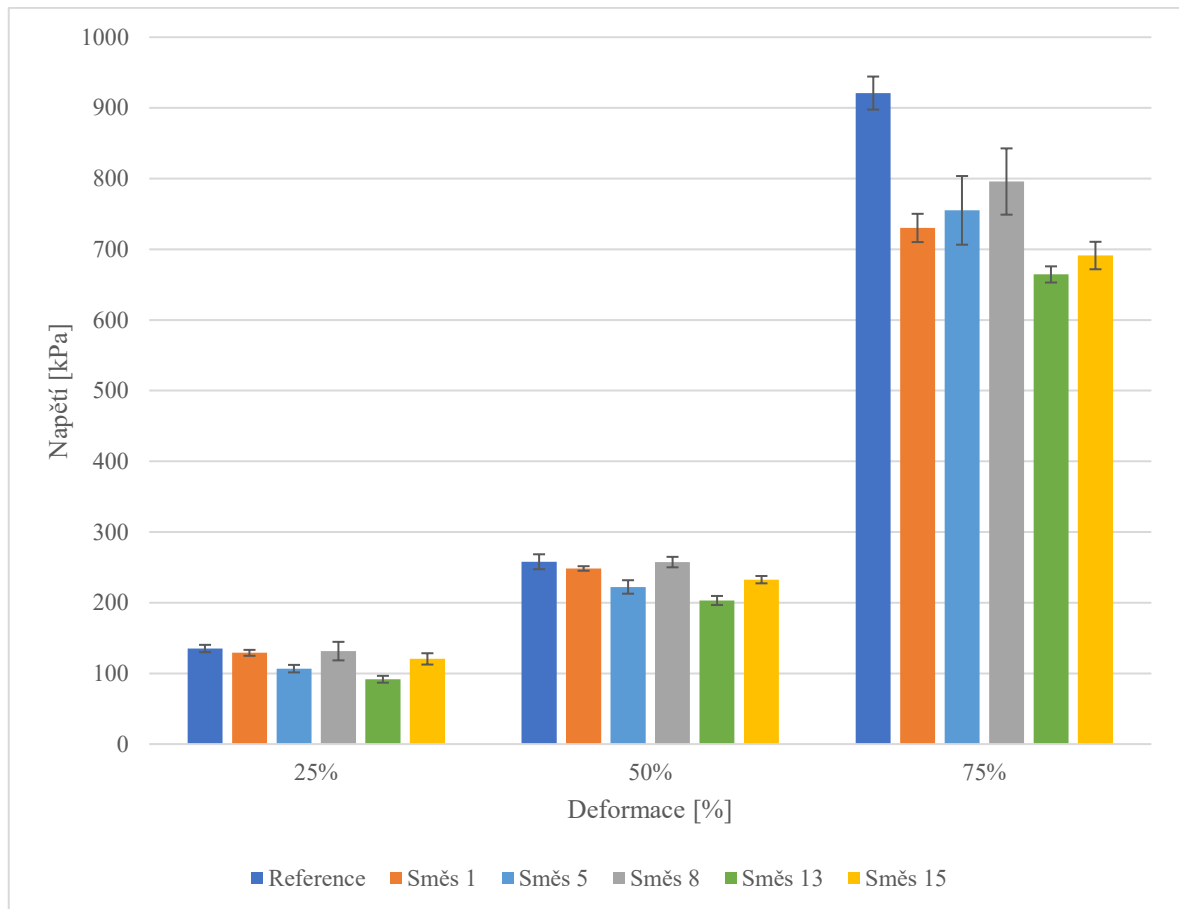
Pro další zkoušky bylo třeba z naměřených výsledků v obou směrech vybrat pěny pro další zkoumání. Zvoleny byly pěny ze směsí 1, 5, 8, 13 a 15. Z výsledků je však patrné, že některé pěny, které nebyly zvoleny, měly srovnatelné nebo lepší výsledky. Pěna ze směsi 2 nebyla zvolena, protože byl zvolen stejný retardér hoření jen na nosiči PP a o vyšší koncentraci (směs 13). Pěna ze směsi 4 nebyla zvolena z důvodu vyššího plnění retardérem hoření, respektive jeho kompaundem, což by se výrazně promítlo na ceně pěny. U pěny ze směsi 7, která dosáhla nejlepší odolnosti proti hoření, se bohužel nepodařilo vyrobit pěnu o požadované tloušťce, z tohoto důvodu tahle směs dosáhla i nejlepších výsledků. A pěny ze směsí 3 a 14 překročily v podélném směru hranici prohoření 150 mm.

9.3 Mechanické vlastnosti při namáhání tlakem po jednom stlačení

Každá sada vzorků byla testována pětkrát dle normy ČSN EN ISO 11 925-2. Z naměřených výsledků byly vypočteny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky. Všechny naměřené hodnoty, ze kterých vychází hodnoty v tabulce č. 11, jsou uvedeny v příloze P V. Cílem měření bylo porovnat napětí potřebné pro deformaci tlakem do 80 % původních tloušťek jednotlivých vzorků pěn. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 11 a grafu 7.

Tabulka 11 Mechanická zkouška v tlaku po jednom stlačení

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]					
	25 %		50 %		75 %	
	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka
Reference	135,26	5,16	257,98	10,56	921,02	23,36
Směs 1	129,10	4,23	248,42	3,23	730,20	19,99
Směs 5	106,74	5,33	222,32	9,54	755,08	48,57
Směs 8	131,56	13,12	257,48	7,42	795,86	46,87
Směs 13	91,74	4,84	203,18	6,42	664,42	11,44
Směs 15	120,54	8,03	232,62	5,19	691,18	19,43



Graf 7 Mechanická zkouška tlakem při deformaci 25, 50 a 75 % po jednom stlačení

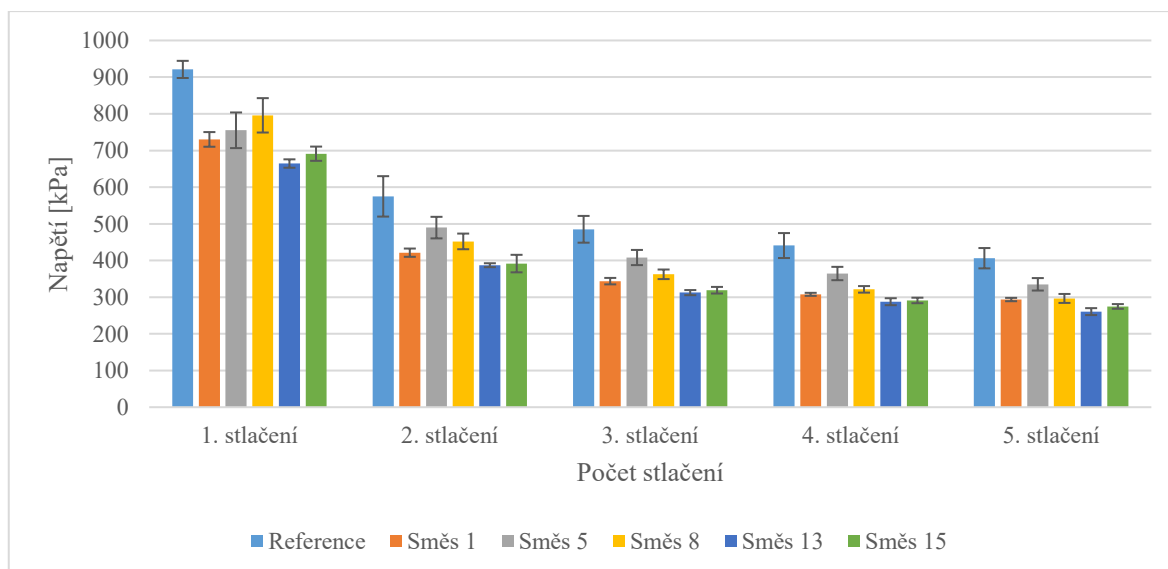
Z tabulky č. 11 a grafu č. 7 je patrné, že nejlepší odolnost proti jednomu stlačení má referenční vzorek a ostatní pěny dopadly hůře. Nejlepší odolnosti z modifikovaných směsí dosáhla směs 8 obsahující 8 % bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 3). Nejhůře si vedl vzorek ze směsi 13 obsahující 20 % bezhalogenového retardéru hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi fosforu se samozhášivým systémem.

9.4 Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních

Každá sada vzorků byla testována pět-krát. Z naměřených výsledků byly opět vypočteny průměrné hodnoty a směrodatné odchylky. Všechny naměřené hodnoty, ze kterých vychází hodnoty v tabulce č. 12, jsou uvedeny v příloze P VI. Cílem měření bylo porovnat klesající napětí potřebné pro deformaci jednotlivých vzorků pěn do 80 % původních tloušťek při opakovaném stlačení, kdy pro porovnání bylo zvoleno napětí při stlačení do 75 % původní tloušťky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 12 a grafu č. 8.

Tabulka 12 Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]									
	1. stlačení		2. stlačení		3. stlačení		4. stlačení		5. stlačení	
	Průměr	Směr. odchylka	Průměr	Směr. odchylka	Průměr	Směr. odchylka	Průměr	Směr. odchylka	Průměr	Směr. odchylka
Reference	921,02	23,36	574,84	55,09	485,10	36,50	440,78	34,04	406,30	27,72
Směs 1	730,20	19,99	421,32	11,26	343,70	8,78	307,72	4,11	293,56	4,53
Směs 5	755,08	48,57	489,72	29,40	408,14	20,69	364,54	18,18	335,08	16,98
Směs 8	795,86	46,87	452,08	21,37	362,38	13,06	321,36	8,91	296,60	12,23
Směs 13	664,42	11,44	387,18	5,35	312,46	7,00	287,66	9,48	260,66	9,46
Směs 15	691,18	19,43	391,62	23,89	318,96	9,03	291,06	7,53	274,76	6,41



Graf 8 Mechanická zkouška tlakem při deformaci 75 % po pěti stlačeních

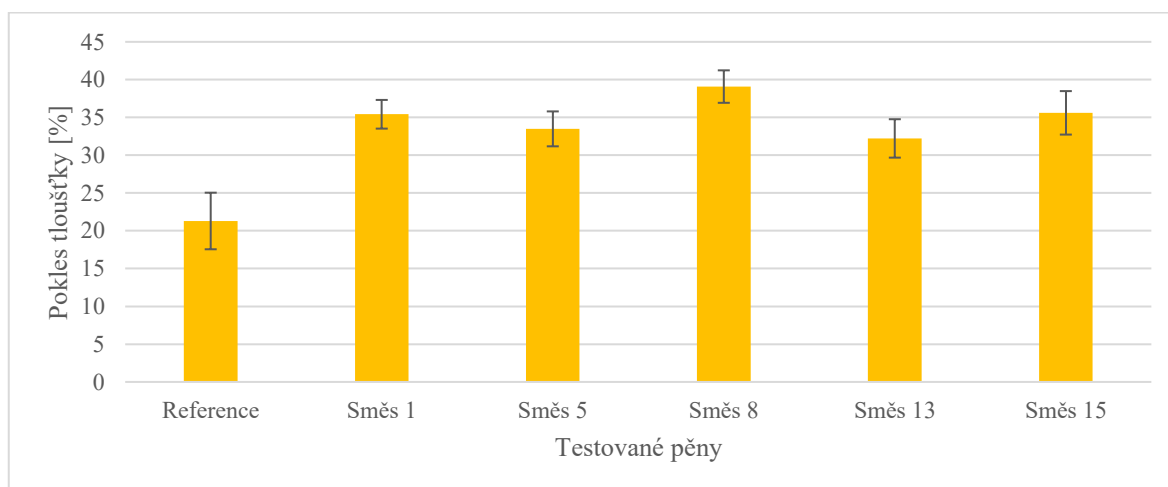
Z tabulky č. 12 a grafu č. 8 vyplývá, že nejlepší odolnost po pěti stlačeních vykazoval referenční vzorek. Druhý nejlepší byl vzorek ze směsi 5 obsahující 37,84 % bezhalogenového retardéru hoření na synergické bázi fosfor/dusík/zuhelňovadlo (FR 9), který byl o 71,22 kPa horší než referenční. Nejhůře dopadl vzorek ze směsi 13, který byl ve srovnání s referenčním horší o 145,64 kPa.

Dále byl měřen vliv opakovaného stlačení na tloušťku jednotlivých vzorků pěn. Tloušťka vzorků po zkoušce byla měřena po dvou hodinách od posledního stlačení. Výsledky jsou

uvedeny v tabulce č. 13 a pro lepší přehlednost také v grafu č. 9. Všechny naměřené hodnoty, ze kterých vychází hodnoty v tabulce č. 13, jsou uvedeny v příloze P VII.

Tabulka 13 Vliv opakovaného stlačení na tloušťku jednotlivých vzorků (vždy pět vzorků jednotlivé pěny na sobě)

Vzorek	Před stlačením [mm]		Po pěti stlačeních [mm]		Pokles tloušťky [%]	
	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka
Reference	29,26	0,50	23,02	0,90	21,30	3,74
Směs 1	33,69	0,68	21,75	0,41	35,42	1,90
Směs 5	35,00	1,09	23,28	1,07	33,48	2,31
Směs 8	35,47	0,63	21,61	0,91	39,08	2,15
Směs 13	33,13	1,67	22,42	0,73	32,22	2,54
Směs 15	35,87	0,69	23,11	1,37	35,60	2,88



Graf 9 Pokles tloušťky pěn po pěti stlačeních

Z naměřených hodnot v tabulce č. 13 je patrné, že si nejlépe v odolnosti proti tlaku vedla referenční pěna. Na ostatní pěny mělo opakované stlačení výraznější vliv. Nejlépe z nich dopadla pěna ze směsi 13 obsahující 20 % bezhalogenového retardéru hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi fosforu se samozhášivým systémem (FR 6).

Odolnost pěn proti stlačení však není stěžejní kritérium, proto na základě získaných výsledků nedošlo k vyloučení žádného ze vzorků. Výsledná pěna totiž nebude namáhána v tlaku, cílem bylo pouze porovnání modifikovaných pěn oproti referenční pěně.

9.5 Vliv UV záření na vzorky pěn

Z důvodu časové náročnosti zkoušky dlouhodobého stárnutí v QUV testeru a možné kapacitě vzorků byly od každé pěny testovány vždy dva vzorky. Označení jednotlivých vzorků je uvedeno v tabulce č. 14.

Tabulka 14 Označení vzorků při testování vlivu UV záření na jednotlivé pěny

Označení vzorků	Pěna
1, 2	Reference
3, 4	Směs 13
5, 6	Směs 5
7, 8	Směs 1
9, 10	Směs 8
11, 12	Směs 15

9.5.1 Pokles hmotnosti vzorků po 28 dnech v QUV testeru

U jednotlivých vzorků pěn byla změřena hmotnost před a po 28 dnech v QUV testeru, aby bylo zjištěno, zda vlivem UV záření došlo k úbytku hmotnosti způsobenému degradací. Výsledky jsou zobrazeny v tabulce č. 15.

Tabulka 15 Pokles hmotnosti vzorků působením UV záření

Označení	Hmotnost před UV [g]	Hmotnost po UV [g]	Úbytek hmotnosti [%]
1	9,66	9,36	3,11
2	9,06	8,67	4,30
3	9,26	9,14	1,30
4	10,16	10,09	0,69
5	9,72	9,67	0,51
6	8,65	8,58	0,81
7	9,32	9,26	0,64
8	9,71	9,66	0,51
9	9,25	9,15	1,08
10	9,51	9,40	1,16
11	9,82	9,68	1,43
12	10,48	10,36	1,15

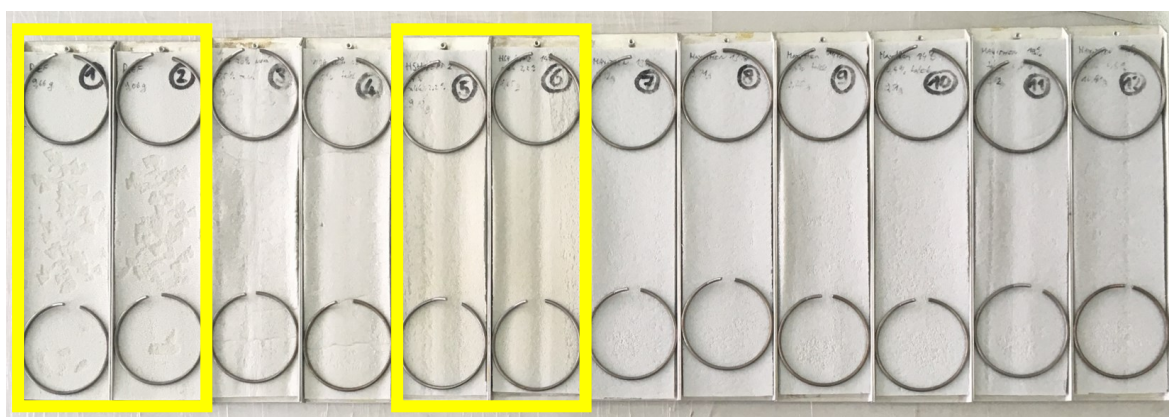
Z naměřených dat v tabulce č. 15 je vidět, že u většiny vzorků byl úbytek hmotnosti velmi nízký. Výraznější úbytek hmotnosti ve srovnání s ostatními lze pozorovat u vzorků 1 a 2 (vzorky z referenční pěny), což je zřejmě způsobeno výrazným drobením povrchové vrstvy právě vlivem působení UV záření. Vliv na strukturu jednotlivých vzorků je více rozveden v následující kapitole (9.5.2).

9.5.2 Změna barvy a povrchu vzorků po 28 dnech v QUV testeru

Vlivem dlouhodobého působení UV záření došlo u vzorků pěn dle očekávání k viditelným změnám barevnosti. Z obrázků č. 21 a č. 22 lze u zvýrazněných vzorků pozorovat výraznější zežloutnutí.



Obrázek 21 Vzorky pěn před umístěním do QUV testeru



Obrázek 22 Vzorky pěn po 30 dnech v QUV testeru

Pro objektivnější zhodnocení bylo po každém týdnu v QUV testeru provedeno měření barevnosti pomocí přístroje pro kontrolu barvy a lesku. Výsledky z měření jsou zobrazeny v tabulce č. 16.

Tabulka 16 Změna barevnosti vlivem UV záření v QUV testeru změřená pomocí přístroje pro kontrolu barvy a lesku BYK Spectro Guide Gloss S

Označení	Vzorek	Před zkouškou			Čas: 194 hodin			Čas: 361 hodin			Čas: 526 hodin			Čas: 674 hodin		
		L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b	L	a	b
1	Reference	77,42	-0,91	-1,53	77,77	-1,77	3,47	76,97	-1,60	3,02	77,31	-1,52	3,00	76,28	-1,59	3,72
3	Směs 13	77,79	-0,60	-1,03	75,86	-1,45	3,26	74,83	-1,03	2,92	75,54	-1,01	2,78	75,14	-0,97	2,49
5	Směs 5	76,91	-0,58	-0,38	76,13	-1,68	1,23	75,47	-1,57	2,84	74,86	-1,66	4,45	74,80	-1,69	6,75
7	Směs 1	78,19	-0,93	-1,29	76,90	-1,33	-0,37	75,34	-1,34	-0,40	76,03	-1,23	-0,33	76,89	-1,04	-0,21
9	Směs 8	78,07	-0,96	-1,48	76,40	-1,36	-0,05	74,90	-1,21	-0,08	74,67	-1,18	-0,12	75,96	-1,18	0,21
11	Směs 15	74,40	-0,74	-1,08	73,95	-1,31	0,43	73,58	-1,34	0,40	72,23	-1,27	0,12	74,29	-1,06	0,68

Z naměřených dat v tabulce č. 16 vyplývá, že u všech vzorků došlo k zažloutnutí, mírnému ztmavení a k lehkému zezelenání. K nejvýraznějšímu zežloutnutí došlo u vzorku č. 5 (hodnota b vzrostla 7,13) a u referenčního vzorku (hodnota b vzrostla o 5,25). Naopak nejnižší zežloutnutí bylo u vzorku č. 7 (hodnota b vzrostla pouze o 1,08).

Podle parametru L došlo u všech vzorků k mírnému ztmavení, nejméně u vzorku č. 11 (hodnota L klesla o 0,11) a nejvíce u vzorku č. 3 (hodnota L klesla o 2,65).

Podle parametru a došlo u všech vzorků také k mírnému zezelenání, nejméně u vzorku č. 7 (hodnota a klesla o 0,11) a nejvíce u vzorku č. 5 (hodnota a klesla o 1,11).

Z naměřených hodnot lze konstatovat, že k největším barevnostním změnám došlo už po první týdnu působení UV záření v QUV testeru, obzvláště u parametru b , který značí zežloutnutí.

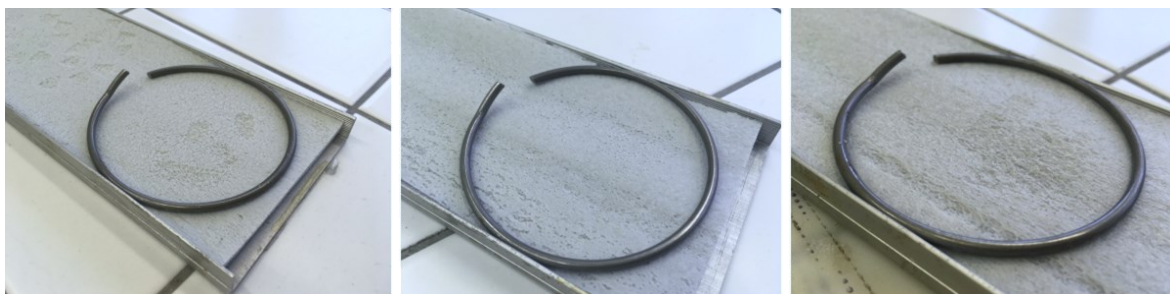
Změna barevnosti však nemusí vždy znamenat zhoršení i jiných vlastností. Proto byly sledovány i morfologické změny povrchu pěnové struktury. Už po prvním týdnu působení UV záření v QUV testeru došlo ke zhoršení povrchu pěnové struktury u vzorků 1 a 2 (referenční pěna), kde bylo pozorováno drolení povrchu po lehkém přejetí prstem.

Po druhém týdnu se povrch u vzorků 1 a 2 (vzorky z referenční pěny) drolil o něco více. U vzorků 5 a 6 se na povrchu začaly tvořit malé póry. Povrch vzorků 9, 10, 11 a 12 se po lehkém zatlačení začínal drolit a vzorky 3 až 6 začaly lehce žloutnout. Na obrázku č. 23 je zaznamenán povrch vzorků 1, 10 a 12 po dvou týdnech v QUV testeru.



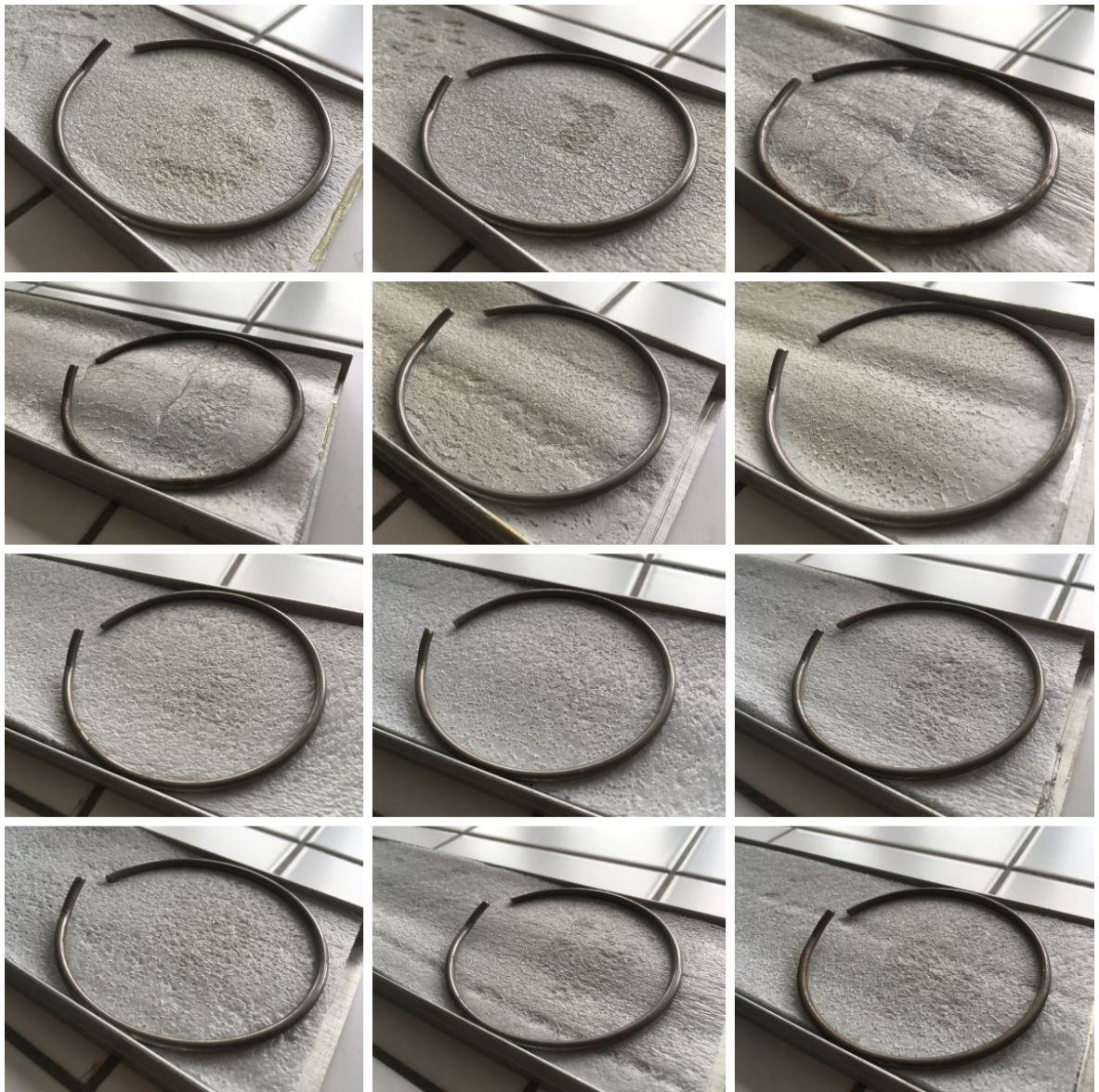
Obrázek 23 Změna struktury pěn po dvou týdnech v QUV testeru, označení vzorků zleva: 1, 10 a 12

Po třech týdnech v QUV testeru se vzorky 1 a 2 (vzorky z referenční pěny) po sebemenším doteku výrazně drolily a došlo k popraskání povrchu obou vzorků. U vzorků 5 a 6 byla viditelná vznikající pórovitost. Drolení povrchu vzorků 9, 10, 11 a 12 se zhoršilo, ale nebylo tak výrazné jako u vzorků 1 a 2 (vzorky z referenční pěny). Vzorky 3 a 4 na povrchu lehce ztvrdly. U vzorků 3 až 6 bylo viditelné výraznější zežloutnutí. Vzhled vzorků 1, 5 a 9 po třech týdnech v QUV testeru je zobrazen na obrázku č. 24.



Obrázek 24 Změna struktury pěn po třech týdnech v QUV testeru, označení vzorků zleva: 1, 5 a 9

Po čtyřech týdnech byly vzorky 1 a 2 velmi citlivé na jakýkoliv dotek, povrch se hodně drolil. Ostatní vzorky v porovnání se vzorky 1 a 2 nevykazovaly tak velké zhoršení. U vzorků 3 a 4 ke drolení povrchu nedošlo vůbec, ale bylo viditelné jejich zežloutnutí. Nejvýraznější zežloutnutí bylo vidět u vzorků 5 a 6. U vzorků 7 až 12 nedošlo k výrazné změně barvy, ale naopak povrchová vrstva se po doteku drolila, avšak ani zdaleka ne jako u vzorků 1 a 2. Vzhled vzorků po čtyřech týdnech v QUV testeru je zobrazen na obrázku č. 25.



Obrázek 25 Změna struktury pěn čtyřech týdnech v QUV testeru, označení vzorků vždy zleva: 1 až 12.

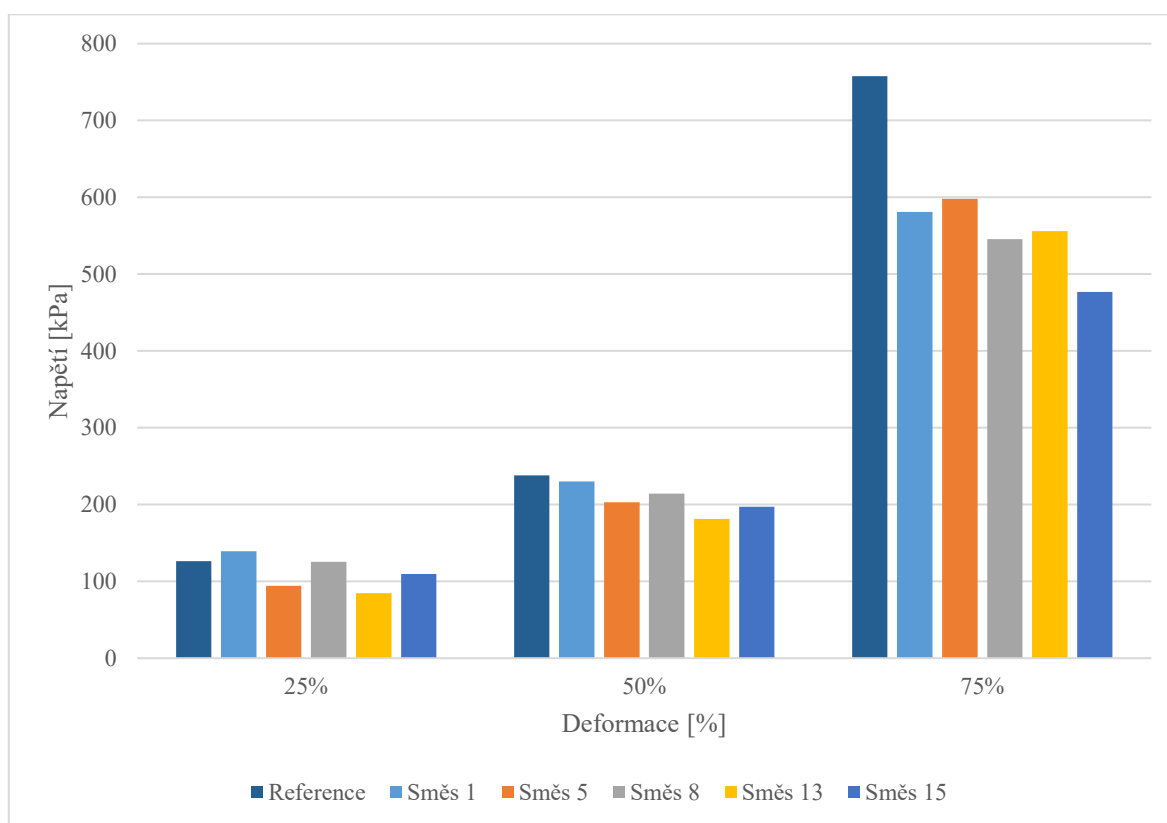
Tyto poznatky jsou pouze kvalitativní, a proto byly provedeny další zkoušky, podle kterých se dá detailněji posoudit vliv dlouhodobého UV záření na mechanické vlastnosti jednotlivých pěn.

9.5.3 Mechanická zkouška tlakem po 28 dnech v QUV testeru

U vzorků byla provedena zkouška v tlaku za stejných podmínek jako zkouška popsaná v kapitole 8.2. Cílem bylo porovnat vliv vystavení vzorků UV záření v QUV testeru po dobu 28 dní na mechanické vlastnosti jednotlivých pěn. V tabulce č. 17 a v grafu č. 10 jsou zobrazeny výsledky po jednom stlačení.

Tabulka 17 Výsledky mechanické zkoušky v tlaku vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru po jednom stlačení

Vzorek	Napětí při deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
Reference	126,2	238,1	757,5
Směs 1	139,2	230,1	581,1
Směs 5	94,2	202,8	598,0
Směs 8	125,3	214,3	545,4
Směs 13	84,7	181,2	555,8
Směs 15	109,7	197,0	476,6

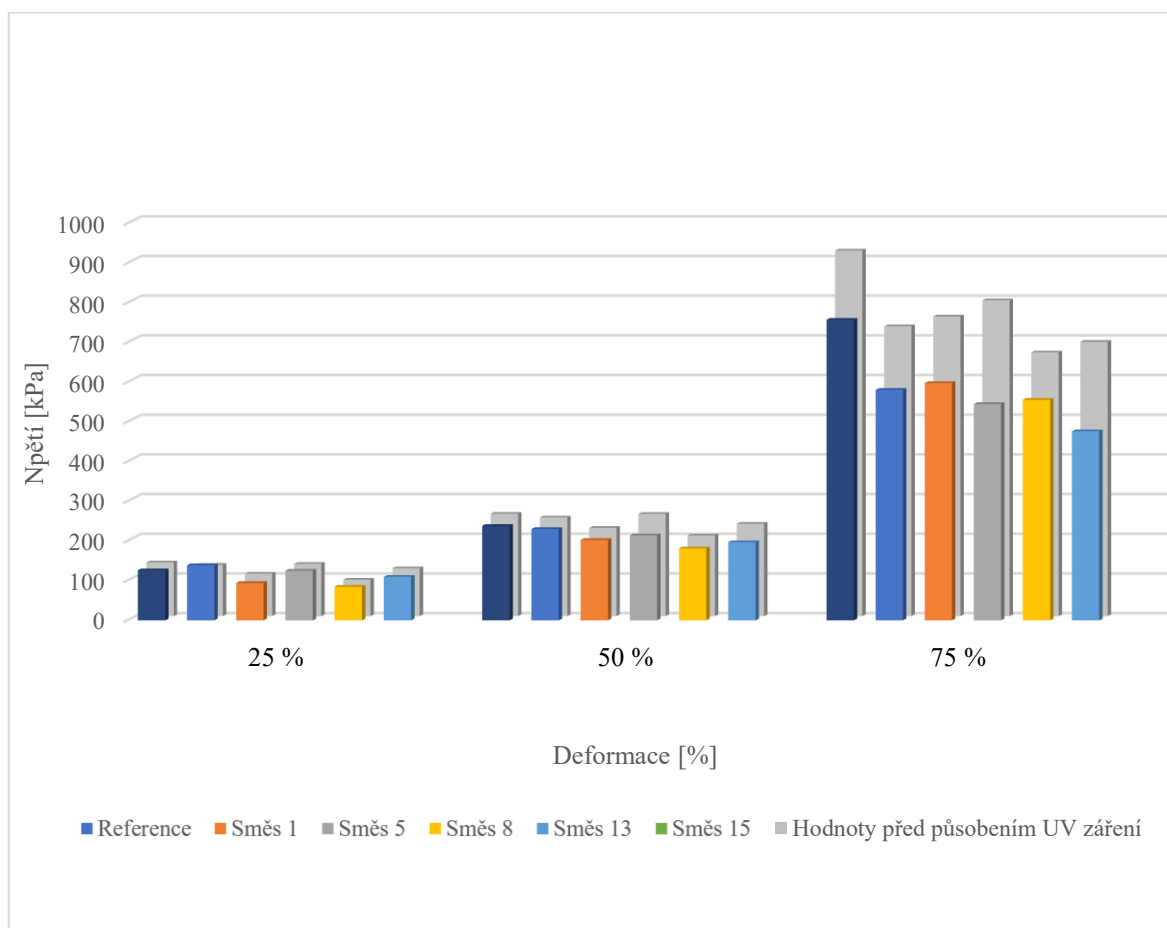


Graf 10 Mechanická zkouška tlakem vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 25, 50 a 75 % po jednom stlačení

V tabulce č. 18 a grafu č. 11 jsou naměřené výsledky zobrazené v tabulce č. 17 porovnány s průměrnými výsledky stlačení jednotlivých pěn před působením UV záření.

Tabulka 18 Porovnání výsledků mechanické zkoušky v tlaku před a po dlouhodobém působení UV záření

Vzorek	Napětí při deformaci [kPa]					
	25 %		50 %		75 %	
	Před	Po	Před	Po	Před	Po
Reference	135,3	126,2	258,0	238,1	921,0	757,5
Směs 1	129,1	139,2	248,4	230,1	730,2	581,1
Směs 5	106,7	94,2	222,3	202,8	755,1	598,0
Směs 8	131,6	125,3	257,5	214,3	795,9	545,4
Směs 13	91,7	84,7	203,2	181,2	664,4	555,8
Směs 15	120,5	109,7	232,6	197,0	691,2	476,6



Graf 11 Porovnání výsledků mechanické zkoušky tlakem vzorků pěn před a po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 25, 50 a 75 % po jednom stlačení

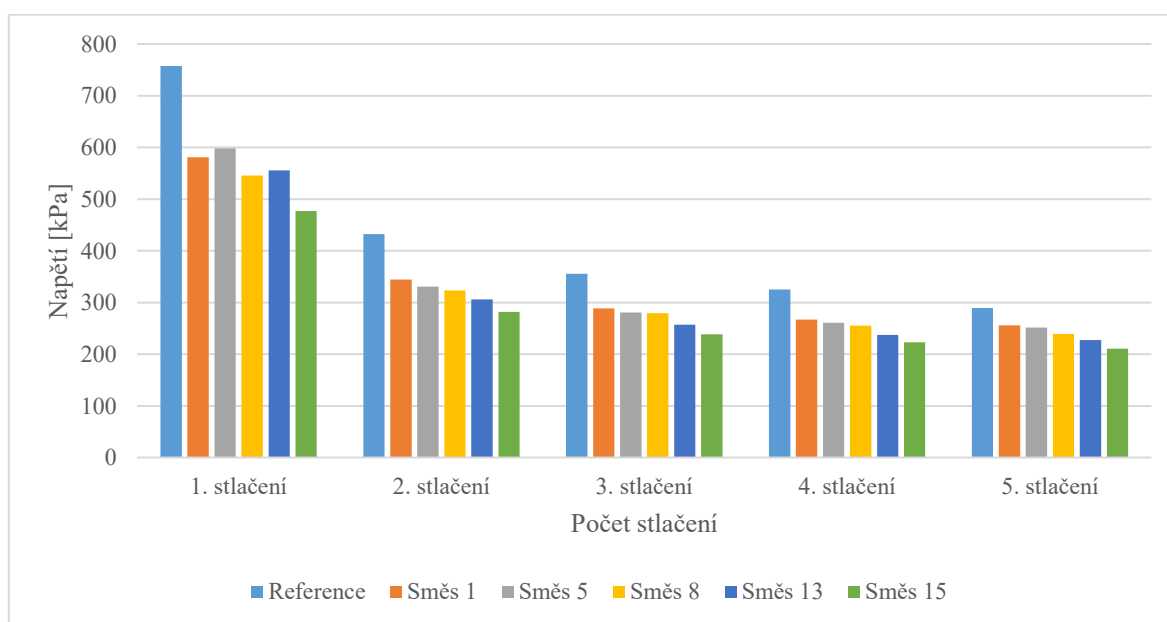
Z grafu č. 11 lze pozorovat, že dlouhodobé působení UV záření dle očekávání zhoršilo odolnost proti stlačení u všech pěn. Z výsledků je také patrné, že k největším změnám došlo

až při deformaci 75 %, kdy se očividně projevila degradace povrchové vrstvy jednotlivých vzorků. V porovnání s referenční pěnou, u které došlo ke zhoršení o 163,5 kPa dosáhly všechny pěny, stejně jako před dlouhodobým působením UV záření, horších výsledků, nejhůře dopadla pěna ze směsi 15 obsahující 19 % koncentrovanějšího bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 4), u které došlo ke zhoršení o 214,6 kPa.

Následně byly vzorky pěn po 28 dnech v QUV testeru podrobeny opakovanému stlačení. Porovnáván byl opět pokles potřebného napětí pro deformaci 75 % z původní tloušťky. Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních jsou uvedeny v tabulce č. 19 a v grafu č. 12.

Tabulka 19 Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
Reference	757,5	432,0	355,7	325,3	289,0
Směs 1	581,1	344,6	288,7	267,2	255,5
Směs 5	598,0	330,7	280,5	260,8	251,7
Směs 8	545,4	323,2	279,1	255,4	239,0
Směs 13	555,8	306,0	256,8	236,9	227,3
Směs 15	476,6	281,6	238,7	223,0	210,7

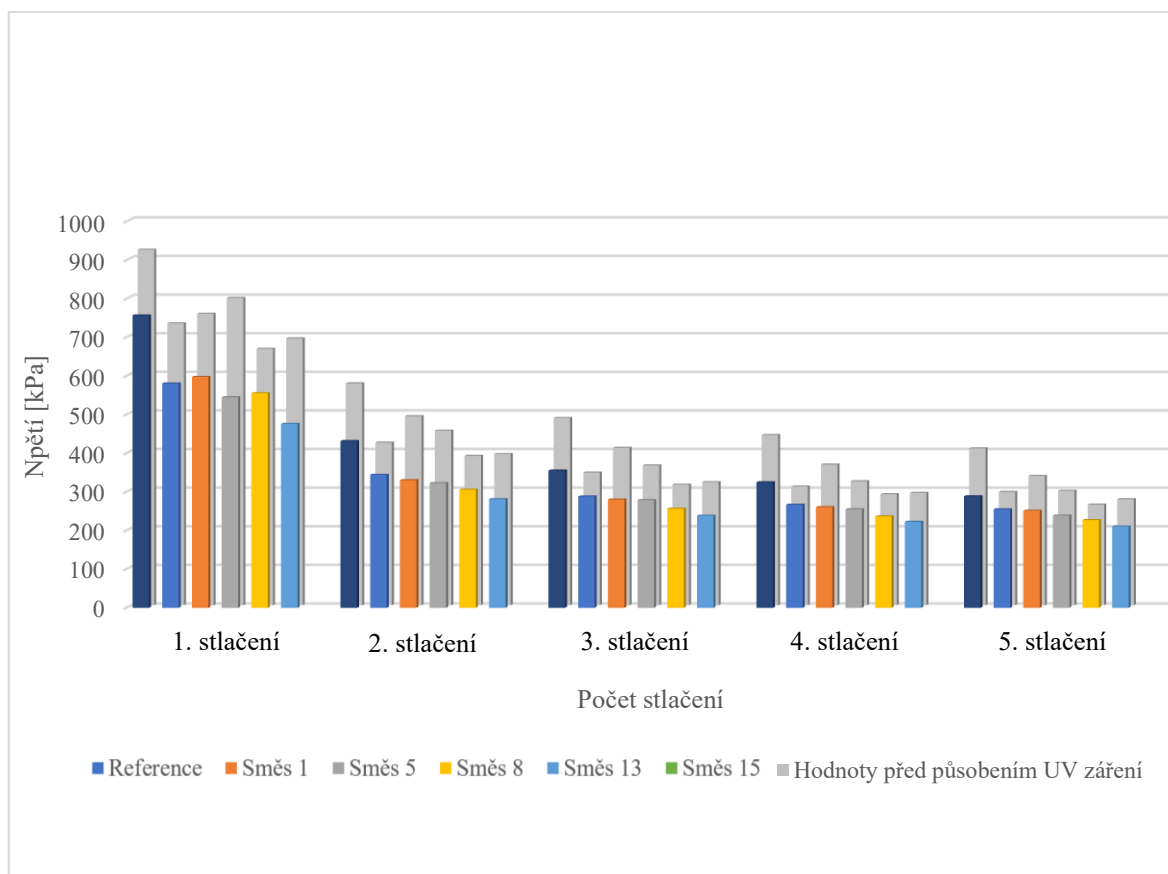


Graf 12 Porovnání výsledků mechanické zkoušky tlakem vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 75 % po pěti stlačeních

V tabulce č. 20 a grafu č. 13 jsou naměřené výsledky zobrazené v tabulce č. 19 porovnány s průměrnými výsledky opakovaných stlačení jednotlivých pěn před působením UV záření.

Tabulka 20 Porovnání výsledků opakovaného zatížení pěn v tlaku před a po dlouhodobém působení UV záření

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]									
	1. stlačení		2. stlačení		3. stlačení		4. stlačení		5. stlačení	
	Před	Po	Před	Po	Před	Po	Před	Po	Před	Po
Reference	921,02	757,50	574,84	432,00	485,10	355,70	440,78	325,30	406,30	289,00
Směs 1	730,20	581,10	421,32	344,60	343,70	288,70	307,72	267,20	293,56	255,50
Směs 5	755,08	598,00	489,72	330,70	408,14	280,50	364,54	260,80	335,08	251,70
Směs 8	795,86	545,40	452,08	323,20	362,38	279,10	321,36	255,40	296,60	239,00
Směs 13	664,42	555,80	387,18	306,00	312,46	256,80	287,66	236,90	260,66	227,30
Směs 15	691,18	476,60	391,62	281,60	318,96	238,70	291,06	223,00	274,76	210,70



Graf 13 Porovnání výsledků mechanické zkoušky tlakem vzorků pěn před a po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 75 % po pěti stlačeních

Graf č. 13 ukazuje, že i po dlouhodobém působení UV záření nejlepších výsledků po pěti stlačeních stále dosahoval vzorek z referenční pěny. Lze si však povšimnout, že u vzorků po dlouhodobém působení UV záření mizí po pěti stlačeních výraznější rozdíly mezi jednotlivými pěny a referencí. Rozdíl mezi vzorkem z referenční pěny a nejhorším vzorkem pěny ze směsi 15 obsahující 19 % koncentrovanějšího bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 4) byl 78,3 kPa. Dále lze také pozorovat, že k největším změnám došlo po prvním stlačení, při dalších stlačeních už rozdíly před a po nejsou tak velké. Nejmenší rozdíly v napětí před a po dlouhodobém působení UV záření po pěti stlačeních jsou u pěny ze směsi 1 obsahující 13 % bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 3), kde byl rozdíl 38,06 kPa a ze směsi 13 obsahující 20 % bezhalogenového retardéru hoření neobsahující antimon a obsahující sloučeninu na bázi fosforu se samozhášivým systémem (FR 6), kde byl rozdíl 33,36 kPa.

Dále byl měřen vliv provedené opakované zkoušky v tlaku na tloušťku jednotlivých vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru. Tloušťka vzorků po zkoušce byla měřena po 2 hodinách od posledního stlačení. Výsledky jsou uvedeny v tabulce č. 21.

Tabulka 21 Vliv mechanické zkoušky v tlaku na jednotlivé vzorky po 28 dnech v QUV testeru

Vzorek	Tloušťka pěti vzorků na sobě před stlačení [mm]	Tloušťka pěti vzorků na sobě po pěti stlačení [mm]	Pokles tloušťky [%]
Reference	28,7	17,8	38,10
Směs 1	30,6	24,4	20,29
Směs 5	30,4	20,8	31,74
Směs 8	30,1	23,8	20,96
Směs 13	32,1	23,4	27,02
Směs 15	32,3	24,8	23,15

Z naměřených hodnot v tabulce č. 21 plyne, že si nejlépe v odolnosti proti opakovanému tlaku vedly pěny ze směsí 1 a 8. Naopak nejhůře si vedla referenční pěna.

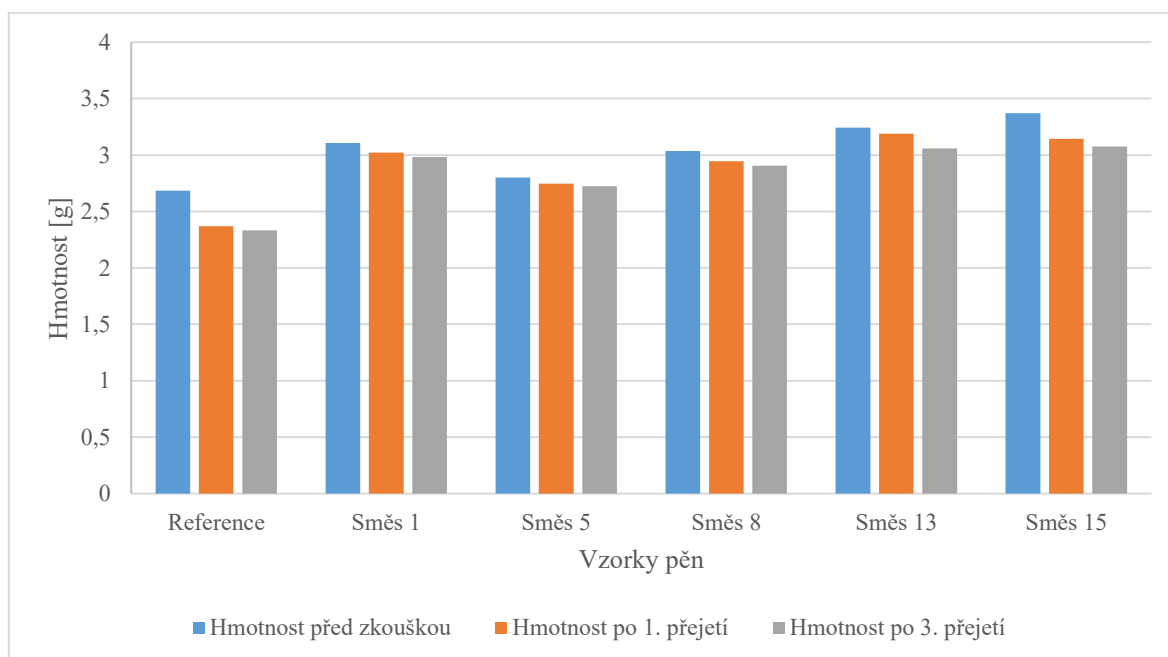
Z výsledků lze však říct, že dlouhodobé působení UV záření na modifikované vzorky pěn nemá tak velký negativní vliv jako na referenční pěnu z čehož lze usuzovat, že testované zdravotně nezávadné retardéry hoření opravdu disponují synergickými efekty, díky kterým dochází ke zlepšení UV odolnosti jednotlivých pěn.

9.5.4 Zkouška oděru vzorků pěn po působení UV záření

Všechny vzorky pěn včetně referenční byly po dlouhodobém působení UV záření v QUV testeru podrobeny zkoušce oděru. Oděr byl proveden u každého vzorku třikrát. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce č. 22 a pro lepší názornost v grafu č. 14.

Tabulka 22 Úbytek hmotnosti vzorků po působení UV záření opakovaným oděrem po brusném papíře

Vzorek	Hmotnost před zkouškou [g]	Hmotnost po 1. přejetí [g]	Hmotnost po 3. přejetí [g]	Rozdíl před a po 3. přejetí [g]
Reference	2,685	2,369	2,332	0,353
Směs 1	3,107	3,023	2,982	0,125
Směs 5	2,801	2,747	2,724	0,077
Směs 8	3,035	2,945	2,905	0,130
Směs 13	3,243	3,190	3,058	0,185
Směs 15	3,369	3,143	3,076	0,293



Graf 14 Úbytek hmotnosti vzorků pěn po působení UV záření opakovaným oděrem po brusném papíře

Z tabulky č. 22 a grafu č. 14 vyplývá, že k nejmenšímu úbytku hmotnosti po oděru došlo u pěn ze směsi 1 obsahující 13 % bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 3) a ze směsi 5 obsahující 37,87 % bezhalogenového

retardéru hoření na synergické bázi fosfor/dusík/zuhelňovadlo (FR 9). Naopak u referenční pěny a u pěny ze směsi 15 obsahující 19 % koncentrovanějšího bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 4) došlo k největšímu úbytku hmotnosti.

9.6 Shrnutí výsledků

V praktické části této práce bylo testováno celkem 13 zdravotně nezávadných retardérů hoření, které měly za cíl nahradit původní zdraví škodlivý halogenový retardér hoření v polypropylénové pěně. Účinnost jednotlivých retardérů hoření se testovala pomocí zkoušky hořlavosti dle normy ČSN EN ISO 11 925-2. Ze 13 retardérů hoření se ukázalo 5 jako zcela nevhodných z důvodu nedostatečné retardace. Ze zbylých 8 retardérů hoření bylo na základě výsledků zkoušky hořlavosti vybráno 5 nejlepších vzorků pěn, respektive směsí o různých koncentracích viz tabulka č. 23.

Tabulka 23 Pět nejlepších směsí po zkoušce hořlavosti

Směs	Retardér hoření			PP UMS [%]	PE HOMO [%]	Barvivo [%]	Stabilizátory [%]
	Označení	Dávkování [%]	Z toho účinná složka [%]				
Směs 1	FR 3	13	45	71,04	10,61	2,85	2,5
Směs 5	FR 9	37,84	37	49,42	7,39	2,85	2,5
Směs 8	FR 3	14	45	70,17	10,48	2,85	2,5
Směs 13	FR 6	20	40	64,95	9,70	2,85	2,5
Směs 15	FR 4	19	45	65,82	9,83	2,85	2,5

Těchto 5 nejlepších vzorků pěn bylo následně podrobena mechanické zkoušce v tlaku, kde se porovnávala jejich odolnost proti stlačení. Porovnání výsledků ukázalo, že žádná z pěn nedosáhla lepších nebo alespoň stejných výsledků než původní referenční pěna. Ale i tak výsledky nejsou natolik kritické, aby bránily užívání výrobku, protože výsledný výrobek nebude tlakově namáhán, tudíž toto zjištění slouží pouze pro orientační srovnání a pro srovnání mechanických vlastností po dlouhodobém působení UV záření.

Vzorky pěn byly následně vystaveny dlouhodobému působení UV záření v QUV testeru po dobu 28 dní. Cílem bylo porovnat, zda díky synergickým vlastnostem testovaných retardérů

hoření dojde ke zlepšení UV odolnosti jednotlivých vzorků pěn v porovnání s původní referenční pěnou či nikoliv. U vzorků se měřila změna struktury na povrchu, barevnosti a vliv na odolnost pěn proti stlačení a vliv odírání povrchu na hmotnost vzorku. Výsledky ukázaly, že největší vliv mělo UV záření na původní referenční pěnu, u které došlo k výraznému zkřehnutí povrchu, který se drotil. Při srovnání odolnosti proti stlačení dosahovala referenční pěna stále nejlepších výsledků, avšak rozdíl mezi výsledky před a po UV záření byly právě u referenční pěny největší. Díky těmto výsledkům se potvrdil předpoklad, že zvolené retardéry hoření díky synergickému efektu zlepšují odolnost pěn proti UV záření.

Ze všech výsledků je zřejmé, že se nepodařilo nalézt zdravotně nezávadný retardér hoření, který by dosahoval lepších nebo alespoň podobných výsledků jako původní halogenový retardér hoření. Z testovaných směsí se na základě výsledků dá jako nejlepší označit směs 5 obsahující 37,84 % bezhalogenového retardéru hoření na synergické bázi fosfor/dusík/zuhelňovadlo (FR 9), která ale má nejvyšší cenu kvůli vysokému plnění retardérem hoření a směs 1 obsahující 13 % bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 3), která naopak má nejnižší plnění.

Pro dosažení lepších účinků použitých retardérů hoření by mohlo pomoci testování více různých koncentrací jednotlivých retardérů hoření, které by mohlo ukázat, jaký stupeň plnění daného retardéru ve směsi přináší nejlepší účinek.

Dalším řešením, jak dosáhnout o něco lepších účinků retardace hoření nebo dokonce srovnatelných jako halogenový retardér hoření, by mohla být retardace dalších vrstev. Finální pěna se totiž bude využívat ve formě sendviče, kde na spodní a horní vrstvě budou nalaminovány tenké ochranné vrstvy, které doposud neobsahovaly žádné zpomalovače hoření. Cena finálního sendviče by samozřejmě tak či tak vzrostla, ale díky retardaci dalších vrstev by se už více nezhoršovaly zpracovatelské a užitné vlastnosti pěny. V dalším vývoji bude tedy záležet, zda bude důraz kladen primárně na nízkou cenu výrobku nebo zda se bude více přihlížet na zdravotní nezávadnost výrobku.

ZÁVĚR

Tato diplomová práce byla zaměřená na modifikaci polypropylénové pěny zdravotně nezávadným retardérem hoření a UV absorbérem. Hlavním cílem bylo nahradit halogenový retardér hoření v původní pěně vhodnou zdravotně nezávadnou alternativu. Druhým cílem bylo zlepšení UV stability. Při modifikaci původní receptury bylo důležité nejen splnit požadovaná kritéria hořlavosti a UV stability, ale také zachovat zpracovatelnost a nejlépe stejné procesní podmínky. I když se práce primárně nezaměřovala na ekonomické srovnání jednotlivých retardérů hoření, bylo při výběru přihlíženo i k ceně, aby finální cena výrobku mnohonásobně nevzrostla oproti původním nákladům.

Díky poznatkům získaným z literární rešerše byly vybrány vhodné, a především komerčně dostupné zdravotně nezávadné retardéry hoření. Ty byly následně v různých koncentracích (převážně dle doporučení výrobce) zamíchány do směsí, ze kterých se vyrobily testovací vzorky. Pomocí zkoušky hoření byly porovnány retardační účinky jednotlivých směsí, z nichž bylo následně vybráno pět nejlepších na další testování. Žádný testovaný nehalogenový retardér nedosáhl lepších nebo srovnatelných výsledků jako původní halogenový retardér hoření. Našla se však řada těch, které splnily stanovená kritéria.

Vytipované zdravotně nezávadné retardéry hoření, respektive pěny ze směsí, do kterých byly přidány, bylo testováno mechanickou zkouškou v tlaku a podrobena zkoušce zrychleného stárnutí. Z výsledků je patrné, že pěna s halogenovými retardéry hoření měla lepší odolnosti proti stlačení než pěny s nehalogenovými retardéry hoření.

Avšak UV záření mělo vliv na zhoršení mechanických vlastností u všech vzorků, nejvíce však u původní referenční pěny. Ostatní testované vzorky, vykazovaly po dlouhodobém působení UV záření menší zhoršení odolnosti proti stlačení než původní pěna, čímž se potvrdily dobré synergické efekty nehalogenových retardérů hoření.

Z dosažených výsledků plyne, že nahrazování halogenových retardérů hoření je poměrně náročné a mnohdy se může zdát i nereálné, hlavně z důvodu narůstající ceny. Z testovaných směsí se na základě výsledků dají jako nejperspektivnější označit směs 5 obsahující 37,84 % bezhalogenového retardéru hoření na synergické bázi fosfor/ dusík/zuhelňovadlo (FR 9) a směs 1 obsahující 13 % bezhalogenového retardéru hoření na bázi fosforečnanu hlinitého v kombinaci s HALS (FR 3), která naopak má nejnižší plnění. Pro výběr retardéru v praxi bude rozhodující, zda bude důraz kladen na cenu výrobku nebo bude prioritní jeho zdravotní nezávadnost.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LEE, Shau-Tarng, Chul B. PARK a N.S. RAMESH. *Polymeric foams : technology and science of polymeric foams*. United States of America: CRC Press, 2007. ISBN 9780849330759.
- [2] SORRENTINO, L., M. AURILIA a S. IANNACE. Polymeric foams from high-performance thermoplastics. *Advances in Polymer Technology*. 2011, **30**(3), 234-243. ISSN 07306679. Dostupné z: doi:10.1002/adv.20219
- [3] KLEMPNER, Daniel, Vahid SENDIJAREVIĆ a R. M. ASEVA. *Handbook of polymeric foams and foam technology*. 2nd ed. Cincinnati: Hanser Gardener [i.e. Gardner] Publications, 2004. ISBN 1569903360.
- [4] SRIVASTAVA, Vivek a Rajeev SRIVASTAVA. On the polymeric foams: modeling and properties. *Journal of Materials Science*. 2014, **49**(7), 2681-2692. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-013-7974-5
- [5] Polymer Foam. In: *OpenPR: Worldwide Public Relations* [online]. 2019 [cit. 2021-10-04]. Dostupné z: <https://www.openpr.com/news/1795537/polymer-foam-market-by-top-players-latest-technology-status>
- [6] ALTAN, Mihrigul. Thermoplastic Foams: Processing, Manufacturing, and Characterization. CANKAYA, Nevin, ed. *Recent Research in Polymerization* [online]. InTech, 2018 [cit. 2021-10-08]. ISBN 978-953-51-3746-7. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.71083
- [7] BLACKLEY, D. C. *Polymer Latices: Science and Technology Volume 3: Applications of latices*. 3rd edition. Dordrecht: Springer Netherlands, 1997. ISBN 978-94-011-5848-0.
- [8] HADI, Nizar Jawad, Zoalfokkar KAREEM a Jawad MOHAMED. *Investigation the Rheological Effect on the Cellular Thermoplastic Polymer: A Review*. The Mattingley Publishing Co., Inc., 2020, **83**, 12812-12827. ISSN 193-4120.
- [9] CANKAYA, Nevin, ed. *Recent Research in Polymerization* [online]. InTech, 2018 [cit. 2022-03-01]. ISBN 978-953-51-3746-7. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.68265
- [10] ARAM, Elham a Shahram MEHDIPOUR-ATAEI. A review on the micro- and nanoporous polymeric foams: Preparation and properties. *International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials*. 2016, (65), 358-375. Dostupné z: doi:10.1080/00914037.2015.1129948
- [11] GEORGE WYPYCH. *Handbook of Nucleating Agents*. 2021. ISBN 9781927885819. Dostupné také z: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsebk&an=2660027&scope=site>
- [12] GENDRON, Richard. *Thermoplastic foam processing : principles and development*. USA: CRC Press, 2004. ISBN 9780367393700.
- [13] YU, Liping, Qiqiang ZHU a Jiaying YU. Development and application of expanded polypropylene foam. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed* [online]. 2013, **28**(2), 373-379 [cit. 2021-10-13]. ISSN 1000-2413. Dostupné z: doi:10.1007/s11595-013-0698-1

- [14] RUMIANEK, Przemysław, Tomasz DOBOSZ, Radosław NOWAK, Piotr DZIEWIT a Andrzej AROMIŃSKI. Static Mechanical Properties of Expanded Polypropylene Crushable Foam. *Materials* [online]. 2021, **14**(2) [cit. 2021-10-29]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14020249
- [15] PIYAMANOCCHA, Pongprapat, Tomáš SEDLÁČEK, Petr FILIP a Petr SÁHA. Charakterizace reologického chování směsí HMW-PP/HMS-PP pro přípravu plastových pěn. *Chemické listy* [online]. **108** [cit. 2021-12-01]. ISSN 0009-2770. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/common/content-issue_s1-volume_108-year_2014.html
- [16] GOTSIS, A. D., B. L. F. ZEEVENHOVEN a C. TSENOGLOU. Effect of long branches on the rheology of polypropylene. *Journal of Rheology* [online]. 2004, **48**(4), 895-914 [cit. 2021-12-01]. ISSN 0148-6055. Dostupné z: doi:10.1122/1.1764823
- [17] LI, Shuzhao, Miaomiao XIAO, Yong GUAN, Dafu WEI, Huining XIAO a Anna ZHENG. A novel strategy for the preparation of long chain branching polypropylene and the investigation on foamability and rheology. *European Polymer Journal* [online]. 2012, **48**(2), 362-371 [cit. 2022-03-01]. ISSN 00143057. Dostupné z: doi:10.1016/j.eurpolymj.2011.11.015
- [18] WILKIE, Charles A. a Alexander B. MORGAN. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. Second Edition. USA: Taylor & Francis Group, 2010. ISBN 9781420083996.
- [19] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK. *RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ*. 109. Praha: Chemické listy, 2015. ISSN 0009-2770.
- [20] HU, Yuan a Xin WANG. *Flame retardant polymeric materials: a handbook*. Boca Raton: CRC Press, 2020, 1 online zdroj (1 svazek. Series in materials science and engineering. ISBN 9781315100456. Dostupné také z: <https://proxy.k.utb.cz/-login?url=https://www.taylorfrancis.com/books/9781315100456>
- [21] HULL, T.R., R.J. LAW a Åke BERGMAN. *Polymer Green Flame Retardants*. 2014, 119-179 s. ISBN 9780444538086. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-444-53808-6.00004-4
- [22] Flame Retardants. In: *Chemical Safety Facts* [online]. 2021 [cit. 2021-12-07]. Dostupné z: <https://www.chemicalsafetyfacts.org/flame-retardants/>
- [23] 5 Major Categories of Flame Retardants. In: *Polymer Solutions Incorporated* [online]. 2016 [cit. 2021-12-07]. Dostupné z: <https://www.polymersolutions.com/blog/major-categories-flame-retardants/>
- [24] BROWN, S. C. Flame retardants: inorganic oxide and hydroxide systems. PRITCHARD, Geoffrey, ed. *Plastics Additives* [online]. Dordrecht: Springer Netherlands, 1998, s. 287-296 [cit. 2022-01-03]. Polymer Science and Technology Series. ISBN 978-94-010-6477-4. Dostupné z: doi:10.1007/978-94-011-5862-6_32
- [25] KLATT, Martin. Nitrogen-Based Flame Retardants. MORGAN, Alexander B. a Charles A. WILKIE, ed. *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook* [online]. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2014, s. 143-168 [cit. 2022-01-04]. ISBN 9781118939239. Dostupné z: doi:10.1002/9781118939239.ch4

- [26] LAOUTID, F., L. BONNAUD, M. ALEXANDRE, J.-M. LOPEZ-CUESTA a Ph. DUBOIS. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* [online]. 2009, **63**(3), 100-125 [cit. 2022-01-04]. ISSN 0927796X. Dostupné z: doi:10.1016/j.mser.2008.09.002
- [27] SEIDI, Farzad, Elnaz MOVAHEDIFAR, Ghasem NADERI, Vahideh AKBARI, Franck DUCOS, Ramin SHAMSI, Henri VAHABI a Mohammad Reza SAEB. Flame Retardant Polypropylenes: A Review. *Polymers* [online]. 2020, **12**(8) [cit. 2022-01-05]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym12081701
- [28] ZHAO, Wenjing, Chanchal KUMAR KUNDU, Zhiwei LI, Xiaohong LI a Zhijun ZHANG. Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2021, **145** [cit. 2022-01-05]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2021.106382
- [29] ARABY, Sherif, Brock PHILIPS, Qingshi MENG, Jun MA, Tahar LAOUI a Chun H. WANG. Recent advances in carbon-based nanomaterials for flame retardant polymers and composites. *Composites Part B: Engineering* [online]. 2021, **212** [cit. 2022-01-07]. ISSN 13598368. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesb.2021.108675
- [30] LI, Qiang, Pingkai JIANG, Zhanpai SU, Ping WEI, Genglin WANG a Xiaozhen TANG. Synergistic effect of phosphorus, nitrogen, and silicon on flame-retardant properties and char yield in polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2005, **96**(3), 854-860 [cit. 2022-01-10]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.21522
- [31] HUANG, Pengke, Minghui WU, Yongyan PANG, Bin SHEN, Fei WU, Xiaoqin LAN, Haibin LUO a Wenge ZHENG. Ultrastrong, flexible and lightweight anisotropic polypropylene foams with superior flame retardancy. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* [online]. 2019, **116**, 180-186 [cit. 2022-01-11]. ISSN 1359835X. Dostupné z: doi:10.1016/j.compositesa.2018.10.027
- [32] BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. www.publi.cz, 2015 [cit. 2021-10-13]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [33] WYPYCH, George. *Handbook of UV degradation and stabilization*. 2nd edition. Toronto: ChemTec Publishing, 2015. ISBN 9781927885017.
- [34] TOLINSKI, MICHAEL. *Additives for Polyolefins: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO* [online]. 2nd Edition. 2015 [cit. 2022-01-29]. ISBN 9780323358842. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPGMOPP2/additives-polyolefins/additives-polyolefins>
- [35] FORT-PLASTY S.R.O. Důležitost UV stabilizace plastů v průmyslových aplikacích. In: *Plastic Portal* [online]. 2019 [cit. 2022-01-29]. Dostupné z: <https://www.plasticportal.cz/cs/fort-plasty-sro-dulezitest-uv-stabilizace-plastu-v-prumyslovych-aplikacich/c/5657/>
- [36] PODEŠVA, Jiří a Jana KOVÁŘOVÁ. Možnosti přípravy makromolekulárních antidegradantů pro polymery. *Chemické listy* [online]. 2010, (104), 1034-1039 [cit. 2022-02-20].
- [37] ZWEIFEL, Hans. *Stabilization of Polymeric Materials* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998 [cit. 2022-01-29]. ISBN 978-3-642-80307-9. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-642-80305-5

- [38] GILBERT MARIANNE. *Brydson's Plastics Materials*. 8th Edition. Elsevier, 2017. ISBN 9780323370226. Dostupné také z: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsknv&an=edsknv.kpBPME0001&scope=site>
- [39] ZANDE, Steve. *The UV Resistance of Polypropylene and Polyester Explained* [online]. [cit. 2022-02-21]. Dostupné z: <https://www.servicethread.com/blog/the-uv-resistance-of-polypropylene-and-polyester-explained>
- [40] LAURENCE W. MCKEEN. *The Effect of UV Light and Weather on Plastics and Elastomers*. 2019. ISBN 9780128164570. Dostupné také z: <https://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=edsebk&an=1914286&scope=site>
- [41] FLICK, Ernest W. *Plastics Additives, Volume 3*. Volume 3. William Andrew, 2002. ISBN 9780815518648.
- [42] RANI, Manviri, Won Joon SHIM, Gi Myung HAN, Mi JANG, Najat Ahmed AL-ODAINI, Young Kyong SONG a Sang Hee HONG. Qualitative Analysis of Additives in Plastic Marine Debris and Its New Products. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* [online]. 2015, **69**(3), 352-366 [cit. 2022-02-21]. ISSN 0090-4341. Dostupné z: doi:10.1007/s00244-015-0224-x
- [43] PARK, C. B., Jingjing ZHANG a Gulzar RIZVI. Effects of Wood Fiber Content on the Rheological Properties, Crystallization Properties and Cell Morphology of Extruded HDPE/Wood Fiber Composites Foams. *Bioresources*. 6. 2011, s. 4979-4989.
- [44] ČSN EN ISO 11925-2. *Zkoušení reakce na oheň – Zápalnosť stavebních výrobků vystavených přímému působení plamene – Část 2: Zkouška malým zdrojem plamene*. 2020, 40 s.
- [45] JAVIER, Carlos, Taylor SMITH, James LEBLANC a Arun SHUKLA. Effect of Prolonged Ultraviolet Radiation Exposure on the Blast Response of Fiber Reinforced Composite Plates. *Journal of Materials Engineering and Performance* [online]. 2019, **28**(6), 3174-3185 [cit. 2022-04-21]. ISSN 1059-9495. Dostupné z: doi:10.1007/s11665-019-03900-y
- [46] LY, Bao Chau K., Ethan B. DYER, Jessica L. FEIG, Anna L. CHIEN a Sandra DEL BINO. Research Techniques Made Simple: Cutaneous Colorimetry. *Journal of Investigative Dermatology* [online]. 2020, **140**(1), 3-121 [cit. 2022-03-28]. ISSN 0022202X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jid.2019.11.003

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

°C	Stupeň Celsia
%	Procento
<i>a</i>	Označení červeno zelené složky barvy dle barevného modelu CIELAB
ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
apod.	A podobně
ATH	Trihydrát oxidu hlinitého
<i>b</i>	Označení žluto modré složky barvy dle barevného modelu CIELAB
Br	Chemická značka brómu
<i>c</i>	Označení měrné tepelné kapacity
CIELAB	Druh barevného modelu: CIE = International Commission on Illumination – Mezinárodní komise pro osvětlení, LAB = označení měřených hodnot
Cl	Chemická značka chloru
CNT	Uhlíkové nanotrubičky
CO ₂	Oxid uhličitý
č.	Číslo
dm ³	Decimetry krychlové
EPP	Lehčená pěna z polypropylénu
EVA	Ethylenvinylacetát
F	Chemická značka fluoru
<i>F</i>	Označení síly
FR	Flame retardant - zpomalovač hoření
FRI	Fire Retardancy Index - index zpomalení hoření
g	Gram - jednotka hmotnosti
GnPs	Grafenové destičky
H	Chemická značka vodíku
<i>h</i> ₀	Označení počáteční výšky
H ₂ O	Chemický vzorec vody
HALS	Prostorově stíněné aminy
hm.	Hmotnost
HMS PP	Rozvětvený polypropylén s vysokou pevností v tavenině
HPO	2-OXOHEPTYLPHOSPHONIC ACID
HRR	Rychlost uvolňování tepla
CH	Vazba uhlík-vodík

I	Chemická značka jodu
<i>k</i>	Tepelná vodivost
kg	Kilogram - označení hmotnosti
kJ	Kilojoule - jednotka práce
kol.	Kolegové
<i>L</i>	Označení světlosti dle barevného modelu CIELAB
LCB	Long Chain Branching - Rozvětvení dlouhého řetězce
LCP	Liquid Crystal Polymers - Polymery tekutých krystalů
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
LLDPE	Lineární polyethylen s nízkou hustotou
LOI	Limiting Oxygen Index - limitní kyslíkové číslo
MDH	Dihydroxid hořečnatý
MH	Dihydroxid hořečnatý
min	Minuta - označení času
mm	Milimetr - jednotka délky
mol	Jednotka látkového množství
MWCNT	Více stěnné uhlíkové nanotrubičky
např.	Například
nm	Nanometr - jednotka elektromagnetického záření
NO	Oxid dusnatý
O	Chemická značka kyslíku
O ₂	Kyslík
OH	Hydroxil
PA-11	Polyamid 11
PA-12	Polyamid 12
PA-46	Polyamid 46
PA-6	Polyamid 6
PA-66	Polyamid 66
PBT	Polybutyltereftalát
PC	Polykarbonát
PE HOMO	Polyetylen homopolymer
PEEK	Polyetheretherketon
PEI	Polyethylenimin
PET	Polyethyltereftalát
pH	Jednotka vyjádření kyselosti či zásaditosti vodných roztoků

PHRR	Peak of Heat Release Rate - snížení maximální rychlosti uvolňování tepla
PI	Polyimid
PMMA	Polymethylmethakrylát
PO	Oxid fosforu
PO ₂	Hypofosfát
POM	Polyoxymetylen
PP	Polypropylén
PP UMS	Polypropylén Ultra Melt Strength - vysoká pevnost taveniny
PPO	Polyfenylenoxid
PPS	Polyfenylsulfid
PVC	Polyvinylchlorid
QUV tester	Zařízení pro zkoušky zrychleného stárnutí materiálů
<i>R</i>	Označení odolnost proti tepelnému toku
ρ	Označení hustoty
SWCNT	Jednotěnné uhlíkové nanotrubičky
TiO ₂	Oxid titaničitý
UV záření	Ultrafialové záření
UVA	Polyoxymetylen
UVA-1	Polyamid 1
UVA-2	Polyamid 2
UVA-3	Polyamid 3
UVA-4	Polyamid 4
UVB	Druh ultrafialového záření s vlnovou délkou 290–320 nm
W/m ²	Watt na metr čtvereční - jednotka intenzity záření
wt. %	Hmotnostní procenta

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Příklady typické struktury polymerních pěn [5]	13
Obrázek 2 Porovnání pěn s uzavřenými (vlevo) a otevřenými buňkami (vpravo). [9]	15
Obrázek 3 Proces vzniku pěnové struktury pomocí nadouvadel [1]	16
Obrázek 4 Proces vytlačování fyz. lehčené pěny rozdělený na tři oblasti, (1) smykový tok, (2) nukleace, (3) stabilizace lehčené struktury [12].....	18
Obrázek 5 Buněčná struktura expandovaného polypropylénu o hustotě 20 g/dm ³ zaznamenaná elektronovým mikroskopem [14]	19
Obrázek 6 Obecné schéma rozkladu polymeru a chování při hoření [20].....	22
Obrázek 7 Schéma intumescentní reakce [20].....	25
Obrázek 8 Graf zobrazující hodnoty FRI v závislosti na koncentraci různých zpomalovačů hoření na bázi dusíku [27]	29
Obrázek 9 Graf zobrazující hodnoty FRI v závislosti na koncentraci různých zpomalovačů hoření na bázi fosforu [27].....	31
Obrázek 10 Grafy zobrazující hodnoty FRI v závislosti na koncentraci různých zpomalovačů hoření na minerální bázi [27].....	32
Obrázek 11 Odolnost polymerů proti UV záření [32]	37
Obrázek 12 Proces zpětného štěpení u PP vlivem tepelného zpracování a UV záření [33]	38
Obrázek 13 Degradace potrubí z PP způsobená vlivem UV záření a vzduchu. [35]	39
Obrázek 14 Schéma vytlačovací linky [43].....	51
Obrázek 15 Schéma zkoušky hořlavosti podle normy ČSN EN ISO 11 925-2, 1 – držák vzorku, 2 – vzorek, 3 – podpěra, 4 – posuvný hořák, a – viz obrázek č. 16 [44]	52
Obrázek 16 Detail místa zasažení plamenem u výrobků o tloušťce větší než 3 mm, 1 – vzorek, 2 – distanční vložka hořáku [44].....	53
Obrázek 17 Schéma mechanické zkoušky v tlaku; F – označení síly, h ₀ označení počáteční výšky	54
Obrázek 18 Schéma QUV testeru [45]	55
Obrázek 19 Diagram barevného modelu CIELAB [46]	56
Obrázek 20 Schéma zkoušky oděru vzorků.....	57
Obrázek 21 Vzorky pěn před umístěním do QUV testeru.....	69
Obrázek 22 Vzorky pěn po 30 dnech v QUV testeru	69
Obrázek 23 Změna struktury pěn po dvou týdnech v QUV testeru, označení vzorků zleva: 1, 10 a 12.....	71
Obrázek 24 Změna struktury pěn po třech týdnech v QUV testeru, označení vzorků zleva: 1, 5 a 9.....	71
Obrázek 25 Změna struktury pěn čtyřech týdnech v QUV testeru, označení vzorků vždy zleva: 1 až 12.	72

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vazebné energie pro uhlíko-halogenové vazby [18].....	26
Tabulka 2 Složení původní směsi	46
Tabulka 3 Testované zdravotně nezávadné retardéry hoření.....	47
Tabulka 4 Složení směsí pro výrobu vstupních vzorků.....	48
Tabulka 5 Nastavení teploty vytlačovacího stroje pro přípravu směsí.....	49
Tabulka 6 Složení směsí pro výrobu pěn.....	50
Tabulka 7 Nastavení teplot vytlačovacího stroje pro výrobu pěn	51
Tabulka 8 Výsledky zkoušky hořlavosti vstupních vzorků	58
Tabulka 9 Výsledky zkoušky hořlavosti pěn v podélném směru	60
Tabulka 10 Výsledky zkoušky hořlavosti pěn v příčném směru	62
Tabulka 11 Mechanická zkouška v tlaku po jednom stlačení	64
Tabulka 12 Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních.....	66
Tabulka 13 Vliv opakovaného stlačení na tloušťku jednotlivých vzorků (vždy pět vzorků jednotlivé pěny na sobě)	67
Tabulka 14 Označení vzorků při testování vlivu UV záření na jednotlivé pěny	68
Tabulka 15 Pokles hmotnosti vzorků působením UV záření	68
Tabulka 16 Změna barevnosti vlivem UV záření v QUV testeru změřená pomocí přístroje pro kontrolu barvy a lesku BYK Spectro Guide Gloss S	70
Tabulka 17 Výsledky mechanické zkoušky v tlaku vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru po jednom stlačení	73
Tabulka 18 Porovnání výsledků mechanické zkoušky v tlaku před a po dlouhodobém působení UV záření	74
Tabulka 19 Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních.....	75
Tabulka 20 Porovnání výsledků opakovaného zatížení pěn v tlaku před a po dlouhodobém působení UV záření	76
Tabulka 21 Vliv mechanické zkoušky v tlaku na jednotlivé vzorky po 28 dnech v QUV testeru.....	77
Tabulka 22 Úbytek hmotnosti vzorků po působení UV záření opakovaným oděrem po brusném papíře.....	78
Tabulka 23 Pět nejlepších směsí po zkoušce hořlavosti	79

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Čas hoření lisovaných destiček	59
Graf 2 Délka propálení lisovaných destiček	59
Graf 3 Čas hoření pěn v podélném směru.....	61
Graf 4 Délka propálení pěn v podélném směru	61
Graf 5 Čas hoření pěn v příčném směru	63
Graf 6 Délka propálení pěn v příčném směru	63
Graf 7 Mechanická zkouška tlakem při deformaci 25, 50 a 75 % po jednom stlačení.....	65
Graf 8 Mechanická zkouška tlakem při deformaci 75 % po pěti stlačeních.....	66
Graf 9 Pokles tloušťky pěn po pěti stlačeních	67
Graf 10 Mechanická zkouška tlakem vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 25, 50 a 75 % po jednom stlačení	73
Graf 11 Porovnání výsledků mechanické zkoušky tlakem vzorků pěn před a po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 25, 50 a 75 % po jednom stlačení	74
Graf 12 Porovnání výsledků mechanické zkoušky tlakem vzorků pěn po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 75 % po pěti stlačeních.....	75
Graf 13 Porovnání výsledků mechanické zkoušky tlakem vzorků pěn před a po 28 dnech v QUV testeru při deformaci 75 % po pěti stlačeních	76
Graf 14 Úbytek hmotnosti vzorků pěn po působení UV záření opakovaným oděrem po brusném papíře.....	78

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Výsledky hoření pěn v podélném směru

Příloha P II: Fotografie pěn po zkoušce hoření v podélném směru

Příloha P III: Výsledky hoření pěn v příčném směru

Příloha P IV: Fotografie pěn po zkoušce hoření v příčném směru

Příloha P V: Výsledky mechanické zkoušky tlakem po jednom stlačení

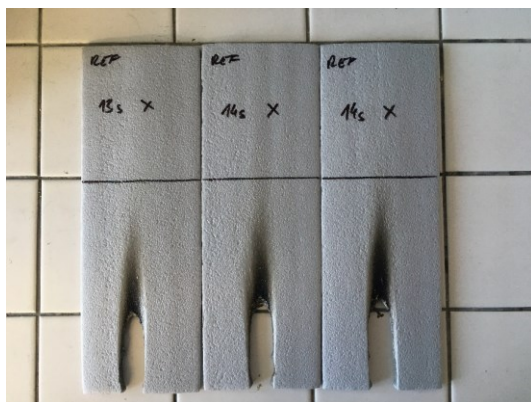
Příloha P VI: Výsledky mechanické zkoušky tlakem po pěti stlačeních

Příloha P VII: Vliv opakovaného stlačení na tloušťku jednotlivých vzorků pěn

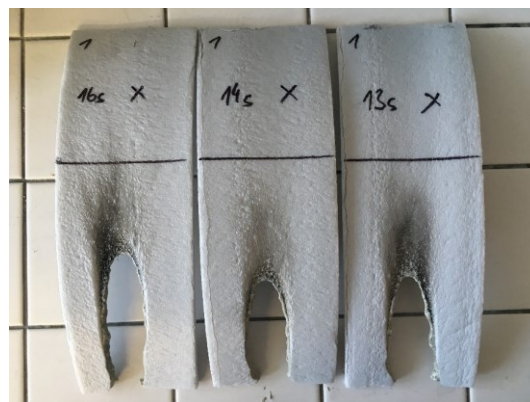
PŘÍLOHA P I: VÝSLEDKY HOŘENÍ PĚN V PODÉLNÉM SMĚRU

Vzorek	1. Měření				2. Měření				3. Měření				Čas propálení		Délka propálení	
	Čas hoření [s]	Délka propálení [mm]	Vzplanutí filtr. papíru [-]	Čas hoření [s]	Délka propálení [mm]	Vzplanutí filtr. papíru [-]	Čas hoření [s]	Délka propálení [mm]	Vzplanutí filtr. papíru [-]	Průměr [s]	Směrodatná odchylka	Průměr [mm]	Směrodatná odchylka	Průměr [mm]	Směrodatná odchylka	
																Čas propálení
Reference	13	54	NE	14	58	NE	14	62	NE	13,67	0,47	58,00	3,27	58,00	3,27	
Směs 1	16	94	NE	14	74	NE	13	77	NE	14,33	1,25	81,67	8,81	81,67	8,81	
Směs 2	16	93	ANO	13	72	NE	23	135	NE	17,33	4,19	100,00	26,19	100,00	26,19	
Směs 3	47	205	ANO	25	138	ANO	24	127	ANO	32,00	10,61	156,67	34,47	156,67	34,47	
Směs 4	25	145	NE	16	95	NE	31	160	NE	24,00	6,16	133,33	27,79	133,33	27,79	
Směs 5	16	80	ANO	15	83	NE	30	150	ANO	20,33	6,85	104,33	32,31	104,33	32,31	
Směs 6	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		-	-	-	-	-	-	
Směs 7	7	63	NE	8	62	NE	9	57	NE	8,00	0,82	60,67	2,62	60,67	2,62	
Směs 8	15	90	ANO	14	78	ANO	17	102	NE	15,33	1,25	90,00	9,80	90,00	9,80	
Směs 9	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		-	-	-	-	-	-	
Směs 10	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		-	-	-	-	-	-	
Směs 11	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		-	-	-	-	-	-	
Směs 12	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel	Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		Celý vzorek shořel		-	-	-	-	-	-	
Směs 13	14	77	ANO	15	75	ANO	11	65	ANO	13,33	1,70	72,33	5,25	72,33	5,25	
Směs 14	18	115	ANO	52	220	ANO	37	190	NE	35,67	13,91	175,00	44,16	175,00	44,16	
Směs 15	19	118	NE	16	96	NE	17	86	NE	17,33	1,25	100,00	13,37	100,00	13,37	

PŘÍLOHA P II: FOTOGRAFIE PĚN PO ZKOUŠCE HOŘENÍ V PODÉLNÉM SMĚRU



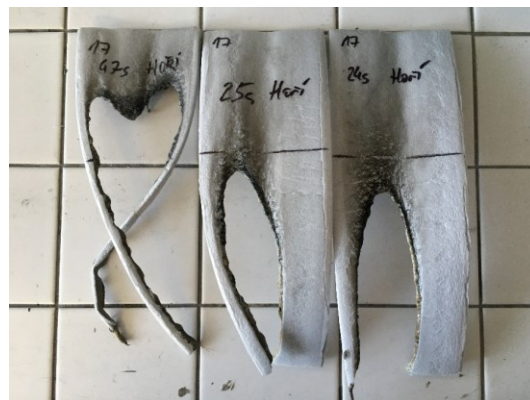
REFERENCE



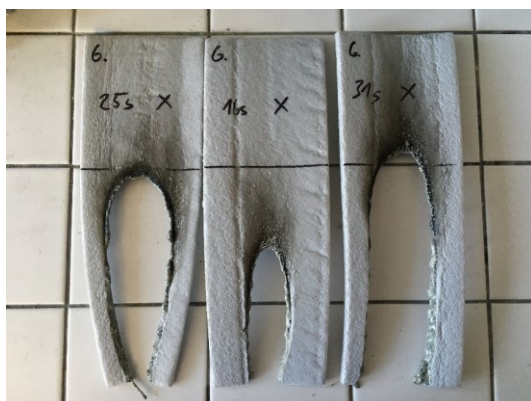
SMĚS 1



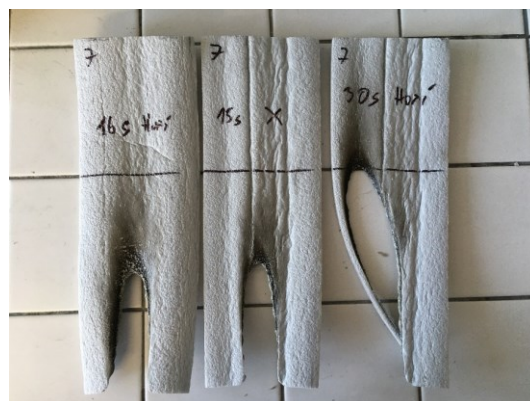
SMĚS 2



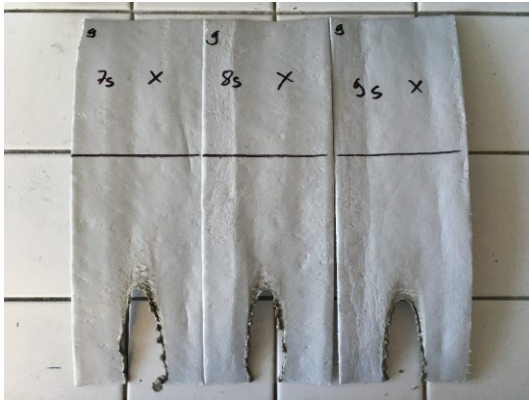
SMĚS 3



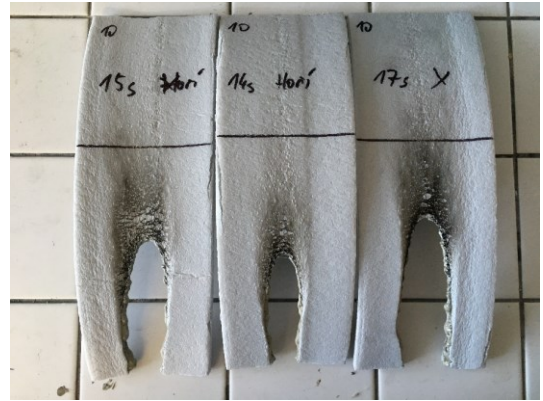
SMĚS 4



SMĚS 5



SMĚS 7



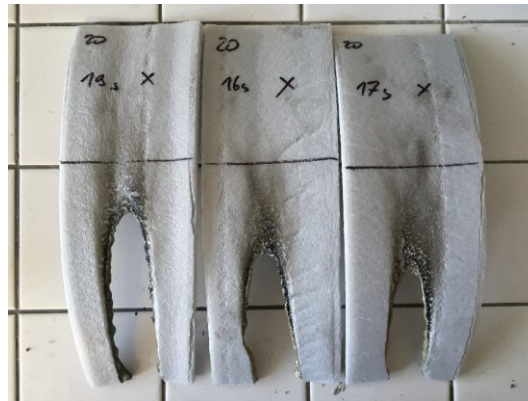
SMĚS 8



SMĚS 13



SMĚS 14



SMĚS 15

PŘÍLOHA P III: VÝSLEDKY HOŘENÍ PĚN V PŘÍČNÉM SMĚRU

Vzorek	1. Měření				2. Měření				3. Měření				Čas propálení		Délka propálení		
	Čas hoření	Délka propálení	Vzplanutí filtr. papiru	Čas hoření	Délka propálení	Vzplanutí filtr. papiru	Čas hoření	Délka propálení	Vzplanutí filtr. papiru	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka		
	[s]	[mm]	[-]	[s]	[mm]	[-]	[s]	[mm]	[-]	[mm]	[s]	[mm]	[s]	[mm]	[mm]	[mm]	
Reference	8	30	NE	9	30	NE	8	31	NE	8,33	0,47	30,33	0,47	30,33	0,47	0,47	
Směs 1	12	54	ANO	12	56	ANO	10	45	ANO	11,33	0,94	51,67	0,94	51,67	4,78	4,78	
Směs 2	11	44	ANO	12	55	ANO	11	44	ANO	11,33	0,47	47,67	0,47	47,67	5,19	5,19	
Směs 3	17	101	ANO	18	93	ANO	22	87	ANO	19,00	2,16	93,67	2,16	93,67	5,73	5,73	
Směs 4	10	52	NE	9	44	ANO	9	52	NE	9,33	0,47	49,33	0,47	49,33	3,77	3,77	
Směs 5	10	50	NE	11	49	NE	11	51	NE	10,67	0,47	50,00	0,47	50,00	0,82	0,82	
Směs 6	Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			-	-	-	-	-	-	-	-
Směs 7	10	57	NE	6	40	NE	8	58	NE	8,00	1,63	51,67	1,63	51,67	8,26	8,26	
Směs 8	12	48	ANO	12	48	ANO	14	62	NE	12,67	0,94	52,67	0,94	52,67	6,60	6,60	
Směs 9	Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			-	-	-	-	-	-	-	-
Směs 10	Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			-	-	-	-	-	-	-	-
Směs 11	Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			-	-	-	-	-	-	-	-
Směs 12	Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			Celý vzorek shořel			-	-	-	-	-	-	-	-
Směs 13	11	54	NE	10	43	ANO	10	53	NE	10,33	0,47	50,00	0,47	50,00	4,97	4,97	
Směs 14	12	57	ANO	9	44	ANO	12	55	NE	11,00	1,41	52,00	1,41	52,00	5,72	5,72	
Směs 15	11	47	NE	11	50	ANO	11	50	NE	11,00	0,00	49,00	0,00	49,00	1,41	1,41	

PŘÍLOHA P IV: FOTOGRAFIE PĚN PO ZKOUŠCE HOŘENÍ V PŘÍČNÉM SMĚRU



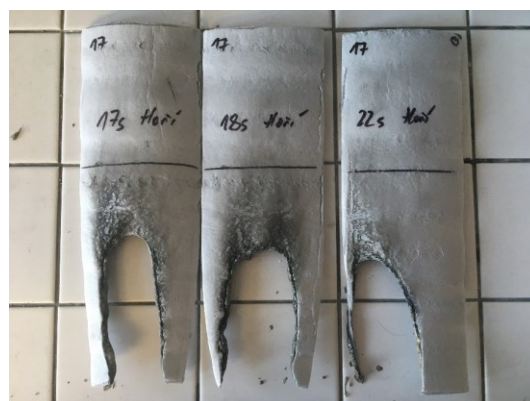
REFERENCE



SMĚS 1



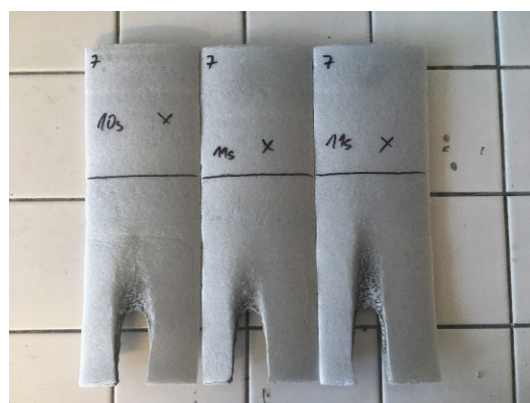
SMĚS 2



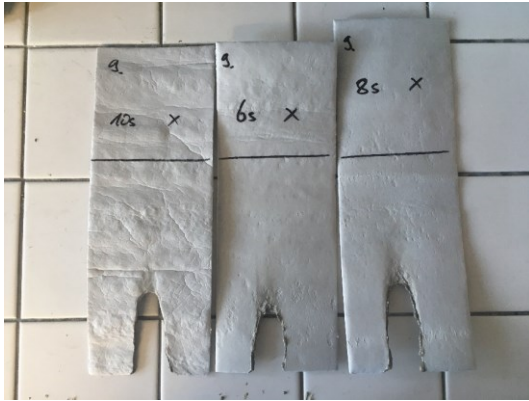
SMĚS 3



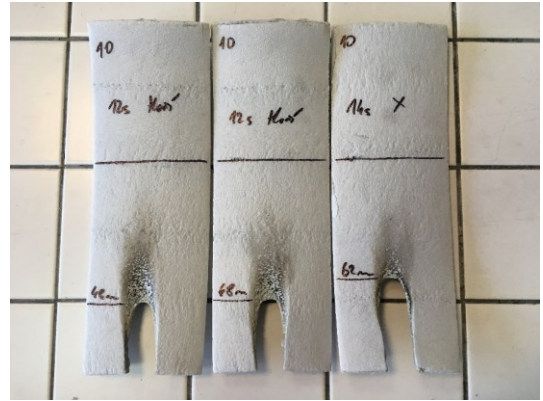
SMĚS 4



SMĚS 5



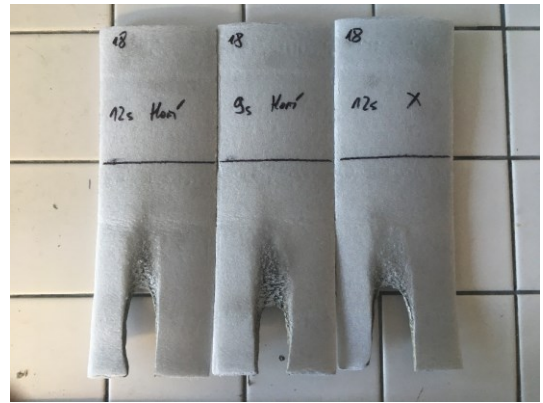
SMĚS 7



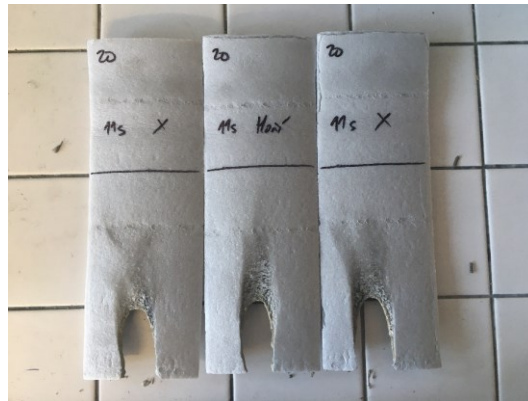
SMĚS 8



SMĚS 13



SMĚS 14



SMĚS 15

PŘÍLOHA P V: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY TLAKEM PO JEDNOM STLAČENÍ

Reference:

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
1. Reference	131,70	238,50	912,40
2. Reference	127,30	256,50	953,40
3. Reference	140,20	263,10	882,70
4. Reference	136,20	262,40	924,30
5. Reference	140,90	269,40	932,30
Průměr	135,26	257,98	921,02
Směrodatná odchylka	5,16	10,56	23,36

Směs 1:

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
1. Směs 1	130,50	249,50	746,40
2. Směs 1	121,60	242,40	692,00
3. Směs 1	128,20	250,20	743,90
4. Směs 1	134,30	251,80	739,60
5. Směs 1	130,90	248,20	729,10
Průměr	129,10	248,42	730,20
Směrodatná odchylka	4,23	3,23	19,99

Směs 5:

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
1. Směs 5	112,80	236,50	835,60
2. Směs 5	103,30	215,30	712,50
3. Směs 5	104,50	218,40	734,90
4. Směs 5	99,90	211,10	707,90
5. Směs 5	113,20	230,30	784,50
Průměr	106,74	222,32	755,08
Směrodatná odchylka	5,33	9,54	48,57

Směs 8:

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
1. Směs 8	140,50	267,30	859,50
2. Směs 8	108,70	262,00	784,50
3. Směs 8	124,90	247,00	790,90
4. Směs 8	142,80	260,10	825,40
5. Směs 8	140,90	251,00	719,00
Průměr	131,56	257,48	795,86
Směrodatná odchylka	13,12	7,42	46,87

Směs 13:

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
1. Směs 13	98,20	214,00	677,20
2. Směs 13	89,70	197,70	649,10
3. Směs 13	93,60	203,70	672,80
4. Směs 13	93,50	204,80	670,70
5. Směs 13	83,70	195,70	652,30
Průměr	91,74	203,18	664,42
Směrodatná odchylka	4,84	6,42	11,44

Směs 15:

Vzorek	Napětí při dané deformaci [kPa]		
	25 %	50 %	75 %
1. Směs 15	110,40	225,40	653,00
2. Směs 15	119,70	230,20	695,30
3. Směs 15	130,10	238,50	706,20
4. Směs 15	113,30	230,30	699,10
5. Směs 15	129,20	238,70	702,30
Průměr	120,54	232,62	691,18
Směrodatná odchylka	8,03	5,19	19,43

PŘÍLOHA P VI: VÝSLEDKY MECHANICKÉ ZKOUŠKY TLAKEM PO PĚTI STLAČENÍCH

Reference:

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
1. Reference	912,40	474,50	418,50	379,20	357,90
2. Reference	953,40	622,60	524,60	474,50	435,60
3. Reference	882,70	558,60	477,40	433,60	396,80
4. Reference	924,30	619,10	502,80	468,30	429,00
5. Reference	932,30	599,40	502,20	448,30	412,20
Průměr	921,02	574,84	485,10	440,78	406,30
Směrodatná odchylna	23,36	55,09	36,50	34,04	27,72

Směs 1:

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
1. Směs 1	746,40	417,10	343,40	308,70	291,50
2. Směs 1	692,00	403,00	330,10	300,80	293,50
3. Směs 1	743,90	432,20	357,70	313,10	302,30
4. Směs 1	739,60	434,00	345,20	309,80	290,10
5. Směs 1	729,10	420,30	342,10	306,20	290,40
Průměr	730,20	421,32	343,70	307,72	293,56
Směrodatná odchylna	19,99	11,26	8,78	4,11	4,53

Směs 5:

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
1. Směs 5	835,60	536,60	441,70	393,00	362,90
2. Směs 5	712,50	468,90	394,20	353,80	328,70
3. Směs 5	734,90	478,40	400,30	358,80	327,80
4. Směs 5	707,90	455,40	383,70	340,90	312,60
5. Směs 5	784,50	509,30	420,80	376,20	343,40
Průměr	755,08	489,72	408,14	364,54	335,08
Směrodatná odchylna	48,57	29,40	20,69	18,18	16,98

Směs 8:

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
1. Směs 8	859,50	482,70	379,00	337,40	319,50
2. Směs 8	784,50	452,90	361,70	321,70	299,10
3. Směs 8	790,90	438,30	355,40	315,20	287,10
4. Směs 8	825,40	465,60	373,50	321,20	288,40
5. Směs 8	719,00	420,90	342,30	311,30	288,90
Průměr	795,86	452,08	362,38	321,36	296,60
Směrodatná odchylka	46,87	21,37	13,06	8,91	12,23

Směs 13:

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
1. Směs 13	677,20	388,70	325,50	291,10	275,80
2. Směs 13	649,10	382,40	307,80	302,80	257,80
3. Směs 13	672,80	380,90	307,60	274,90	246,40
4. Směs 13	670,70	396,00	314,10	288,50	263,20
5. Směs 13	652,30	387,90	307,30	281,00	260,10
Průměr	664,42	387,18	312,46	287,66	260,66
Směrodatná odchylka	11,44	5,35	7,00	9,48	9,46

Směs 15:

Vzorek	Napětí potřebné pro deformaci 75 % z původní tloušťky [kPa]				
	1. stlačení	2. stlačení	3. stlačení	4. stlačení	5. stlačení
1. Směs 15	653,00	366,10	303,30	276,90	265,00
2. Směs 15	695,30	389,90	327,30	291,60	278,00
3. Směs 15	706,20	436,70	325,70	298,30	277,80
4. Směs 15	699,10	380,80	314,40	292,00	270,00
5. Směs 15	702,30	384,60	324,10	296,50	283,00
Průměr	691,18	391,62	318,96	291,06	274,76
Směrodatná odchylka	19,43	23,89	9,03	7,53	6,41

PŘÍLOHA P VII: VLIV OPAKOVANÉHO STLAČENÍ NA TLOUŠŤKU JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ PĚN

Reference:

Vzorek:	Tloušťka před stlačením [mm]	Tloušťka po pěti stlačeních [mm]	Pokles tloušťky [%]
1. Reference	28,75	23,67	17,67
2. Reference	28,75	23,85	17,04
3. Reference	29,50	21,42	27,39
4. Reference	29,23	22,67	22,44
5. Reference	30,08	23,48	21,94
Průměr	29,26	23,02	21,30
Směrodatná odchylka	0,50	0,90	3,74

Směs 1:

Vzorek:	Tloušťka před stlačením [mm]	Tloušťka po pěti stlačeních [mm]	Pokles tloušťky [%]
1. Směs 1	32,66	22,26	31,84
2. Směs 1	34,55	22,15	35,89
3. Směs 1	33,84	21,75	35,73
4. Směs 1	33,22	21,23	36,09
5. Směs 1	34,19	21,36	37,53
Průměr	33,69	21,75	35,42
Směrodatná odchylka	0,68	0,41	1,90

Směs 5:

Vzorek:	Tloušťka před stlačením [mm]	Tloušťka po pěti stlačeních [mm]	Pokles tloušťky [%]
1. Směs 5	32,87	21,69	34,01
2. Směs 5	35,81	23,32	34,88
3. Směs 5	35,69	23,62	33,82
4. Směs 5	35,21	24,98	29,05
5. Směs 5	35,42	22,79	35,66
Průměr	35,00	23,28	33,48
Směrodatná odchylka	1,09	1,07	2,31

Směs 8:

Vzorek:	Tloušťka před stlačením [mm]	Tloušťka po pěti stlačeních [mm]	Pokles tloušťky [%]
1. Směs 8	34,77	21,71	37,56
2. Směs 8	36,20	23,11	36,16
3. Směs 8	36,24	21,41	40,92
4. Směs 8	34,95	20,26	42,03
5. Směs 8	35,17	21,55	38,73
Průměr	35,47	21,61	39,08
Směrodatná odchylka	0,63	0,91	2,15

Směs 13:

Vzorek:	Tloušťka před stlačením [mm]	Tloušťka po pěti stlačeních [mm]	Pokles tloušťky [%]
1. Směs 13	35,65	23,05	35,34
2. Směs 13	32,40	23,27	28,18
3. Směs 13	34,42	22,54	34,51
4. Směs 13	32,12	21,99	31,54
5. Směs 13	31,05	21,26	31,53
Průměr	33,13	22,42	32,22
Směrodatná odchylka	1,67	0,73	2,54

Směs 15:

Vzorek:	Tloušťka před stlačením [mm]	Tloušťka po pěti stlačeních [mm]	Pokles tloušťky [%]
1. Směs 15	36,40	23,19	36,29
2. Směs 15	35,95	22,15	38,39
3. Směs 15	35,23	22,14	37,16
4. Směs 15	36,80	25,73	30,08
5. Směs 15	34,95	22,33	36,11
Průměr	35,87	23,11	35,60
Směrodatná odchylka	0,69	1,37	2,88