

**Příprava a charakterizace směsí  
na bázi termoplastického elastomeru  
s použitím bezhalogenových retardérů hoření  
pro výrobu hydroizolačních fólií**

Bc. Aneta Sklenářová

---

Diplomová práce  
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2016/2017

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Aneta Sklenářová**  
Osobní číslo: **T15256**  
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Příprava a charakterizace směsí na bázi termoplastického elastomeru s použitím bezhalogenových retardérů hoření pro výrobu hydroizolačních fólií**

Zásady pro vypracování:

Studentka v teoretické části vypracuje literární rešerši zaměřenou na termoplastické elastomery na bázi polyolefinů se zřetelem na definici vlivu použitého materiálu na zpracování a finální užité vlastnosti hydroizolačních fólií. Studentka se bude dále zabývat jednotlivými druhy retardérů hoření, především bezhalogenovými. Popíše mechanismy retardace hoření a to jak fyzikální tak chemickou cestou.

V experimentální části studentka připraví série směsí termoplastického elastomeru na bázi polyolefinu s různým obsahem bezhalogenových retardérů, u nichž budou charakterizovány mechanické, reologické, retardační a jiné vybrané užité vlastnosti. V závěru provede studentka vyhodnocení a diskusi výsledků.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. **DROBNY, Jiri George. Handbook of thermoplastic elastomers. Second Edition. Amsterdam: ELSEVIER, 2014. ISBN 9780323221368**

2. **TOLINSKI, Michael. Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO. Second edition. Kidlington, Oxford, UK: Elsevier, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2015. ISBN 9780323358842.**

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Pavel Bažant, PhD.**

Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce:

**2. ledna 2017**

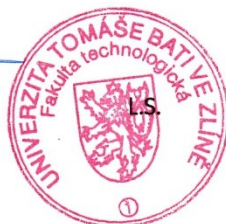
Termín odevzdání diplomové práce:

**10. května 2017**

Ve Zlíně dne 1. března 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.  
*děkan*



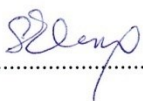
doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 10. 5. 2019

  
.....

---

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

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

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

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

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

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

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Termoplastické elastomery jsou polymerní materiály, které mají při pokojové teplotě vlastnosti elastomeru, resp. pryže, ale dají se zpracovávat jako termoplasty. Nachází uplatnění v automobilovém průmyslu, elektronice, potravinářství, stavebnictví i dalších odvětvích.

Teoretická část předkládané práce se zabývá problematikou termoplastických elastomerů, retardérů hoření a hydroizolačními fóliemi. V experimentální části pak byly připraveny směsi na bázi termoplastického polyolefinu s použitím bezhalogenového retardéru hoření, konkrétně hydroxidu hořečnatého. Byly charakterizovány fyzikálně-mechanické, tokové vlastnosti a hořlavost připravených směsí, přičemž byl zkoumán vliv plnění retardérem hoření na tyto vlastnosti.

Klíčová slova: termoplastický elastomer, termoplastický polyolefin, retardér hoření, hydroxid hořečnatý, hydroizolační fólie

## **ABSTRACT**

Thermoplastic elastomers are polymer materials, which have elastomer properties at room temperature, but it is possible to process them as thermoplastics. They are commonly used in automotive, electronics, food industry, construction industry and other sectors.

Theoretical part of present thesis is focused on thermoplastic elastomers, fire retardants and waterproofing membranes. In experimental part mixtures based on thermoplastic polyolefins with halogen-free fire retardant, specifically magnesium dihydroxide, were prepared. Physically-mechanical, rheological properties and flammability of these mixtures were characterized and the influence of fire retardant filling amount on the final properties was examined.

Keywords: thermoplastic elastomer, thermoplastic polyolefin, fire retardant, magnesium dihydroxide, waterproofing membrane

*„Logika tě dostane z bodu A do bodu B, představivost tě dostane všude.“*

*Albert Einstein*

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce, Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D., za pomoc a vedení při tvorbě této práce. Dále děkuji Centru polymerních systémů (registrační číslo CZ.1.05/2.1.00/03.0111) a projektu Centra kompetence „Centrum pokročilých polymerních a kompozitních materiálů“ (registrační číslo TE0102016) za možnost využití infrastruktury a materiální podpory. Neméně velký dík patří rodině a manželovi, bez kterých bych teď nebyla tam, kde jsem.

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

# OBSAH

ÚVOD.....	10
I TEORETICKÁ ČÁST.....	11
1 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY (TPE).....	12
1.1 CHARAKTERISTIKA TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ.....	12
1.2 DRUHY TERMOPLASTICKÝCH ELASTOMERŮ.....	14
1.2.1 Polyolefinické TPE.....	14
1.2.2 Termoplastické vulkanizáty.....	14
1.2.3 TPE na bázi halogen-obsahujícího polyolefinu.....	15
1.2.4 Styren-blokové kopolymery.....	15
1.2.5 Polyuretanové TPE.....	16
1.2.6 Polyamidové TPE.....	16
1.2.7 Polyeter-esterové TPE.....	17
1.2.8 Ionomerní TPE.....	17
1.3 TERMOPLASTICKÉ POLYOLEFINY (TPO).....	18
1.3.1 Příprava TPO mícháním.....	18
1.3.1.1 Catalloy proces.....	19
1.3.2 Příprava TPO blokovou kopolymerací.....	20
2 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	22
2.1 PROCES HOŘENÍ.....	22
2.2 CHARAKTERIZACE RETARDÉRŮ HOŘENÍ.....	22
2.2.1 Mechanismus působení.....	23
2.2.1.1 Fyzikální působení.....	23
2.2.1.2 Chemické působení.....	24
2.3 DRUHY RETARDÉRŮ HOŘENÍ.....	24
2.3.1 Halogenované retardéry hoření.....	25
2.4 BEZHALOGENOVÉ RETARDÉRY HOŘENÍ.....	25
2.4.1 Minerální retardéry hoření.....	26
2.4.1.1 Hydroxid hořečnatý (MDH) a hydroxid hlinitý (ATH).....	26
2.4.2 Retardéry hoření na bázi fosforu.....	27
2.4.3 Retardéry hoření na bázi dusíku.....	28
2.4.4 Další retardéry hoření.....	28
2.4.4.1 Retardéry hoření na bázi křemíku.....	28
2.4.4.2 Nanoplňiva pro retardaci hoření.....	29
2.4.4.3 Intumescentní retardační systémy.....	29
3 HYDROIZOLAČNÍ FÓLIE.....	30
3.1 CHARAKTERIZACE HYDROIZOLAČNÍCH FÓLIÍ.....	30
3.1.1 Složení hydroizolačních fólií.....	30
3.1.2 Požadavky na hydroizolační fólie.....	31
3.2 POUŽÍVANÉ MATERIÁLY.....	32
3.2.1 Polyvinylchlorid (PVC).....	32
3.2.2 Etylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM).....	33
3.2.3 Termoplastické polyolefiny (TPO).....	33
3.2.3.1 TPO na bázi polyetylenu (PE-TPO) a polypropylenu (PP-TPO).....	33



3.3	MARKETINGOVÉ HLEDISKO .....	34
3.3.1	Poptávka po hydroizolačních fóliích .....	34
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>37</b>
<b>4</b>	<b>CÍL PRÁCE .....</b>	<b>38</b>
<b>5</b>	<b>PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH SMĚSÍ.....</b>	<b>39</b>
5.1	POUŽITÉ MATERIÁLY .....	39
5.2	TERMOPLASTICKÉ ZPRACOVÁNÍ .....	40
5.2.1	Kompaundace.....	40
5.2.2	Lisování.....	41
<b>6</b>	<b>CHARAKTERIZACE RETARDÉRŮ HOŘENÍ.....</b>	<b>42</b>
6.1	RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA (XRD).....	42
6.2	RASTROVACÍ (SKENOVACÍ) ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	43
6.3	TERMOGRAVIMETRICKÁ ANALÝZA (TGA).....	44
<b>7</b>	<b>CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH HIF.....</b>	<b>47</b>
7.1	MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	47
7.1.1	Ohyb.....	47
7.1.2	Tah.....	49
7.1.3	Tvrdost .....	53
7.2	ZPRACOVATELSKÉ VLASTNOSTI .....	54
7.2.1	ITT.....	54
7.3	HOŘLAVOST .....	57
7.3.1	Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla .....	58
7.3.2	Stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů .....	59
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>61</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>64</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>68</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>70</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>72</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH.....</b>	<b>73</b>

## ÚVOD

Termoplastické elastomery jsou polymerní materiály, které mají při pokojové teplotě vlastnosti elastomeru, resp. pryže, ale dají se zpracovávat jako termoplasty. Ve srovnání s pryží však odpadá nutnost vulkanizace při zachování analogických užitných vlastností. Existují různé druhy termoplastických elastomerů v závislosti na vstupních surovinách, a proto je jimi možné pokrýt velké množství aplikací. Setkáváme se s nimi v automobilovém průmyslu, elektronice, potravinářství, stavebnictví i dalších odvětvích.

Tato diplomová práce se zaměřuje na využití termoplastického elastomeru na bázi polyolefinu ve stavebnictví, konkrétně pro hydroizolační fólie. Termoplastické polyolefiny (TPO) jsou ve stavebnictví na vzestupu, neboť je snaha upouštět od dosud nejpoužívanějšího materiálu, kterým je polyvinylchlorid. PVC má totiž řadu nevýhod, mezi které spadá především migrace změkčovadel ven z materiálu. Uvolněná změkčovadla jsou nebezpečná pro životní prostředí a zdraví člověka, daný produkt navíc ztrácí elasticitu a přestává plnit svou funkci.

Střešní hydroizolační fólie musí splňovat jistá kritéria. Patří mezi ně např. odpovídající fyzikálně-mechanické vlastnosti, snadná zpracovatelnost, životnost nebo nehořlavost. Právě dosažení nehořlavosti je u použitého TPO problematické. Čistý materiál je sám o sobě relativně hořlavý, a proto je nutné do něj přidávat aditiva, retardéry hoření. Příkladový retardérů hoření se, v rámci dostatečného omezení hořlavosti, může vyšplhat až k 70 hmot. %. Tak vysoké plnění má ovšem vliv na zpracovatelnost a výsledné fyzikálně-mechanické vlastnosti. Cílem této práce je tedy popsat vliv přídatku retardéru hoření na konečné vlastnosti produktu a navrhnout vhodnou recepturu použitelnou ve stavebnictví pro hydroizolační fólie.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

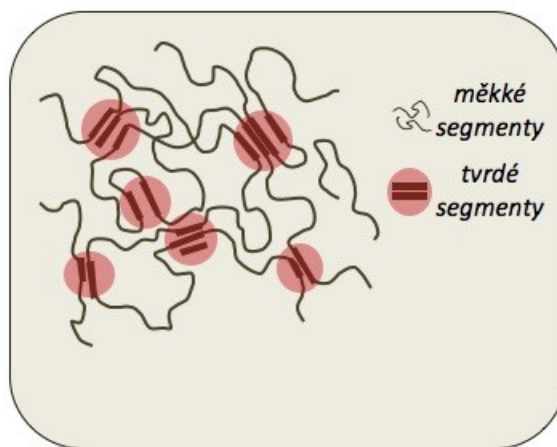
# 1 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY (TPE)

## 1.1 Charakteristika termoplastických elastomerů

Termoplastické elastomery jsou polymerní materiály, které mají při pokojové teplotě vlastnosti elastomeru, resp. pryže, ale dají se zpracovávat jako termoplasty. Ve srovnání s pryží však odpadá nutnost vulkanizace při zachování analogických užitných vlastností. V podstatě se jedná o polymerní materiál obsahující tvrdé a měkké domény, charakterizované různými teplotami – teplotou skelného přechodu ( $T_g$ ) nebo teplotou tání ( $T_m$ ), které jsou zodpovědné za toto skloubení vlastností. [1, 2]

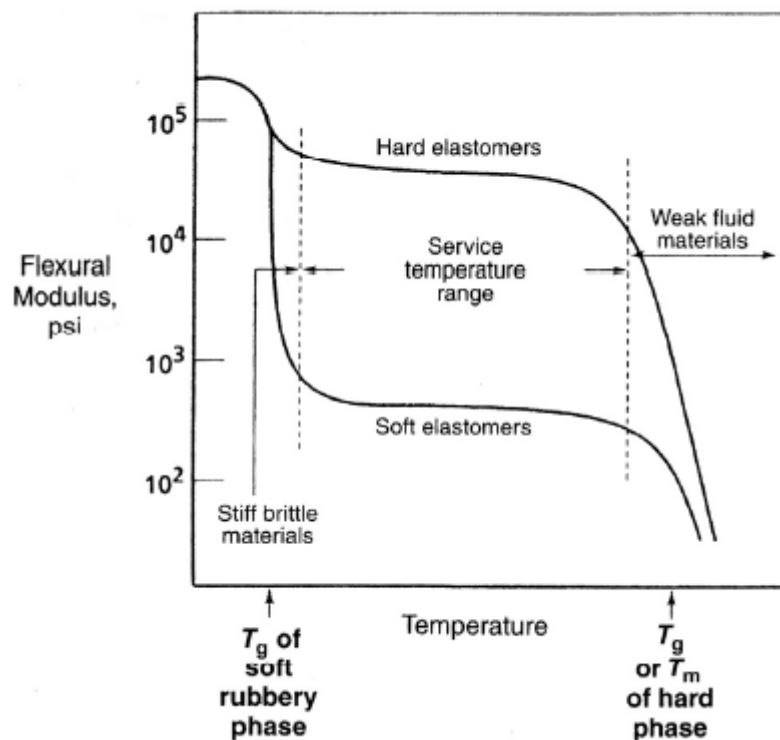
Hlavní rozdíl mezi TPE a pryžemi je dán rozdílem ve vlastnostech uzlů sítě, které nejsou u TPE chemické, ale fyzikální povahy. Tyto uzly jsou tvořeny určitým množstvím nemísitelných termoplastických domén (tvrdá fáze), dispergovaných v kontinuální elastomerní fázi (měkké domény). [1, 3]

Strukturu termoplastického elastomeru lze pozorovat na obrázku 1.



Obrázek 1: Struktura TPE [4]

Fyzikální uzly, tvořené tvrdou fází, dávají materiálu pevnost. Bez nich by elastomerní fáze mohla vlivem napětí volně téct a polymer by byl prakticky nepoužitelný. Na druhou stranu, elastomerní fáze poskytuje systému flexibilitu a elasticitu. Pokud je tvrdá fáze roztavena nebo rozpouštěna v rozpouštědle, materiál může téct a být zpracován odpovídajícími běžnými zpracovatelskými metodami. Po ochlazení nebo vypaření rozpouštědla tvrdá fáze ztuhne a materiál získá zpět svou pevnost a elasticitu. Přechod fyzikálních vlastností je dán již zmíněnými teplotami skelného přechodu a tání. [5, 6]



Obrázek 2: Závislost tuhosti běžného TPE na teplotě [7]

Z obrázku 2 můžeme charakterizovat chování materiálu v závislosti na teplotě a rozdělit jej do tří regionů:

- Při velmi nízkých teplotách, tzn. pod teplotou skelného přechodu elastomerní fáze, jsou obě polymerní fáze tvrdé a materiál je tuhý a křehký.
- Nad teplotou skelného přechodu elastomerní fáze materiál měkne, je elastický a připomíná konvenční vulkanizovanou pryž.
- Při dalším zvyšování teploty zůstává modul pružnosti v ohybu relativně konstantní (oblast označovaná jako „kaučukové plato“) až do bodu, kdy tvrdá fáze měkne a taje. Materiál se stává viskózní kapalinou. [5, 7]

Na základě těchto poznatků je zřejmé, že oblast použití TPE materiálu leží mezi  $T_g$  měkké elastomerní fáze (spodní teplota použití) a  $T_g$  nebo  $T_m$  tvrdé termoplastické fáze (horní teplota použití). [5]

Termoplastické elastomery vynikají oproti kaučukům některými vlastnostmi, díky kterým je s výhodou nahrazují. Mimo jednodušší zpracování a možnost recyklace se jako hlavní výhody TPE ve srovnání s klasickou pryží uvádějí nižší cena hotových výrobků, širší možnost volby barvy podle požadavků aplikace a rovnoměrnější kvalita výrobků. [1, 3]

Na druhou stranu mají TPE i své nedostatky. Největším problémem je obsah vlhkosti, který při zpracování může vyvolat defekty na povrchu nebo uvnitř materiálů již v množstvích pouhých 0,2 až 0,3 %, které v kaučukových směsích nevadí. Takový materiál je nutno před zpracováním vysušit. Další námitky proti TPE v některých aplikacích se týkají horších vlastností za zvýšených teplot a větší trvalé deformace ve srovnání s pryží. [1, 3]

## 1.2 Druhy termoplastických elastomerů

### 1.2.1 Polyolefinické TPE

Termoplastické elastomery na bázi polyolefinů jsou definovány jako materiály vzniklé spojením semikrystalického termoplastického polyolefinu a amorfní elastomerní složky. Rozlišujeme několik různých typů:

- Směsi vzniklé mechanickou cestou, označované jako termoplastické polyolefiny (TPO)
- Dynamicky vulkanizované směsi, označované jako termoplastické vulkanizáty (TPV)
- Náhodné blokové nebo blokové kopolymery
- Stereoblokové polymery
- Roubované kopolymery [5, 8]

Rozdíl mezi TPO a TPV je v tom, že systém vzniklý mechanicky tvoří kokontinuální fázi (obsah elastomerní i krystalické polyolefinické fáze dohromady), kdežto u systému dynamicky vulkanizovaného je elastomerní fáze síťovaná a nespojitá a polyolefinická fáze je spojitá a obklopuje zesíťovanou elastomerní fázi. [5, 9]

Tato třída TPE má široký rozsah tvrdostí a velmi dobré elastické vlastnosti. Nejvýznamnější je směs PP s EPM, která nachází uplatnění v mnoha aplikacích automobilového průmyslu nebo v oblasti izolací vodičů. TPO ale mohou sloužit i jako modifikátory dalších polymerů např. pro zlepšení rázové houževnatosti. [1, 10]

### 1.2.2 Termoplastické vulkanizáty

Dynamická vulkanizace je dobře zavedená a široce používaná metoda přípravy termoplastické kompozice, která obsahuje vulkanizované elastomerní částice v tavenině matrice. Probíhá tak, že elastomer vulkanizuje při míchání jeho taveniny s vhodným roztaveným termoplastem. Produkty označujeme jako termoplastické vulkanizáty (TPV) a

jejich vlastnosti jsou srovnatelné nebo dokonce lepší, než u TPE připravených blokovou kopolymerací. Elastomerní částice v TPV mají totiž dostatečně malou velikost pro úplné zsvulkanizování a dosažení tak optima vlastností. [5, 11]

Příkladem může být první komerčně úspěšný produkt Santopren, připravený dynamickou vulkanizací směsi etylen-propylen-dienového kaučuku (EPDM) a polypropylenu (PP). Obecně však mohou být použity různé termoplastické a elastomerní složky. Nejběžnější termoplastické komponenty jsou polyetylen, polypropylen, polyamid, polystyren, polyakryláty, polyestery nebo polykarbonáty, elastickými složkami jsou pak často kaučuky přírodní, izoprenový, butadienový, butadien-styrenový nebo etylen-propylen-dienový. Díky volbě komponent je dosahováno požadovaných vlastností, a proto se s termoplastickými vulkanizáty setkáváme v široké škále odvětví – automobilový průmysl, elektronika, stavebnictví, medicína, potravinářství a další. [10, 12]

### 1.2.3 TPE na bázi halogen-obsahujícího polyolefinu

Přítomnost halogenového atomu v elastomerní molekule propůjčuje materiálu některé velmi výhodné vlastnosti, jako jsou chemická odolnost, retardace hoření a menší bobtnání v uhlovodíkových rozpouštědlech a olejích. Tyto vlastnosti umožňují širší aplikační použití těchto materiálů. [5]

První halogen-obsahující polymer vykazující elastomerní chování při zachování termoplasticity byl měkčený polyvinylchlorid (PVC). Nicméně pravé termoplastické elastomery jsou až směsi PVC s akrylonitril-butadienovým kaučukem nebo jinými elastomery, např. s kopolyesterovými elastomery nebo termoplastickým polyuretanem. [13]

### 1.2.4 Styren-blokové kopolymery

Blokové styrenové kopolymery jsou na bázi jednoduchých molekul typu A-B-A, kde A je polystyren a B je elastomerní segment. Nejběžnějšími polymery tvořícími elastomerní segmenty jsou polydieny, jako polybutadien nebo polyisopren. Tyto kopolymery pak značíme S-B-S jako styren-butadien-styren a S-I-S jako jeho izoprenový analog. [14]

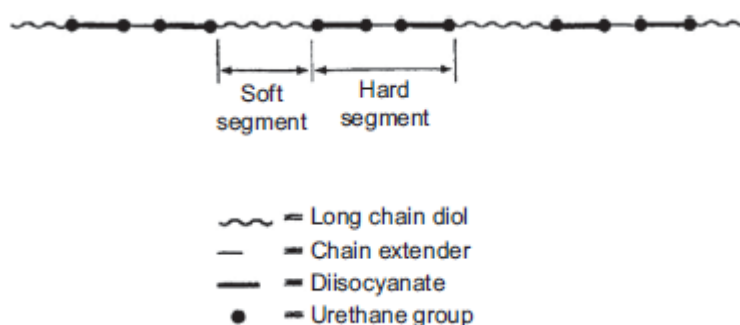
Jejich výroba je umožněna tzv. živou aniontovou polymerací. Tyto materiály se používají jako náhrada klasické pryže, dále v aplikacích, jakou jsou adheziva a těsnicí materiály, nebo mohou sloužit pro výrobu hraček či potravinových obalů. Blokované styrenové kopo-

lymery jsou navíc technologicky mísitelné s překvapivě širokou škálou polymerů a mohou tedy sloužit jako modifikátory řady termoplastických i reaktoplastických polymerů. [1, 10]

### 1.2.5 Polyuretanové TPE

Polyuretany představují velkou část polymerů používaných v high-performance materiálech, jako jsou filmy, povlaky, adheziva, vlákna a elastomery. Jsou vyráběny jednoduchou polyadiční reakcí, ale vzhledem k použití různých reaktantů, můžeme získat velké množství finálních produktů. Díky tomu je možné produkovat materiál s vlastnostmi šitými na míru. [8]

Elastické vlastnosti termoplastických polyuretanů (TPU) jsou výsledkem multiblokové struktury fázově separovaného materiálu. Měkké segmenty tvořené flexibilním polyeterovým nebo polyesterovým řetězcem spojují tvrdé segmenty formované adicí butadiendiolu (prodlužovač řetězce) na izokyanát. Tyto segmenty jsou při pokojové teplotě nekompatibilní a dochází k mikrofázové separaci. Struktura materiálu je znázorněna na obrázku 3. [5, 15]



Obrázek 3: Schematické znázornění TPU [5]

### 1.2.6 Polyamidové TPE

Jedná se především o blokové kopolymery s tvrdými segmenty na bázi alifatických, popř. semiaromatických polyamidů a měkkými segmenty na bázi alifatických polyeterů nebo polyesterů. [8]

Díky jejich vysoké teplotě použití a chemické odolnosti se hodí na součástky pod kapoty aut nebo jako izolace vodičů a kabelů. Obecně se dají termoplastické polyamidy použít jako náhrada vulkanizovaných kaučuků, často se z nich vyrábí podrážky nebo celá sportovní či lyžařská obuv. [5]



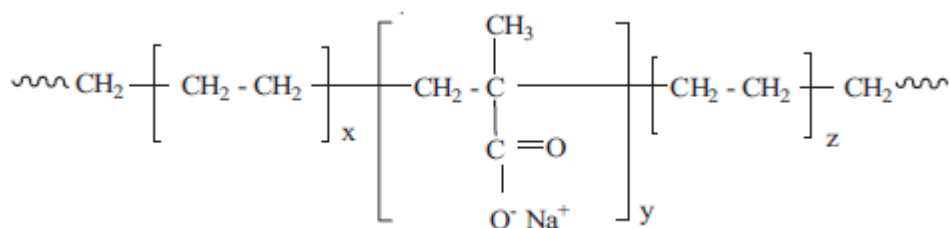
### 1.2.7 Polyeter-esterové TPE

Termoplastické polyesterové elastomery, též kopolyestery (COPE), jsou multiblokové kopolymery, charakterizované vzorcem  $(-A-B-)_n$ . Obsahují střídající se náhodně dlouhé sekvence krátkých nebo dlouhých řetězců oxyalkylenových glykolů spojených esterovými vazbami. Příkladem může být syntéza z dimethyltereftalátu, poly(tetrametylen-eter glykolu) a tetrametylen glykolu transesterifikační reakcí. [5, 8]

Podle délky a poměru tvrdých a měkkých segmentů představují měkčí a pružnější nebo tvrdší materiály, čemuž odpovídá i jejich následné využití. Obecně jejich aplikace zahrnují pružné spojky, těsnící kroužky, zavazadlové prostory aut, hydraulické hadice nebo lyžařské boty. [16]

### 1.2.8 Ionomerní TPE

Iontové polymery, ionomery, jsou tvořeny uhlovodíkovou páteří se zavěšenými kyselými skupinami. Ty jsou poté částečně nebo úplně neutralizovány do formy solí. Pokud je obsah solí vysoký (plná neutralizace), produkty jsou označovány jako polyelektolyty a jsou obecně rozpustné ve vodě. Další skupina s mnohem menším počtem iontových bočních skupin (částečná neutralizace) vykazuje vysokou elasticitu a nízkou trvalou deformaci, ale přesto je lze zpracovávat jako termoplasty. Tyto materiály pak řadíme mezi ionomerní termoplastické elastomery, jejichž struktura je znázorněna na obrázku 4. [2, 5]



Obrázek 4: Struktura ionomerního TPE [5]

Nejznámějším příkladem tohoto typu TPE je materiál Surllyn, který je kopolymerem ethylen a kyseliny metakrylové. Je využíván především jako obalový materiál v potravinářství, kosmetice nebo ve zdravotnictví, ale můžeme se s ním setkat i v některých průmyslových aplikacích. [17]

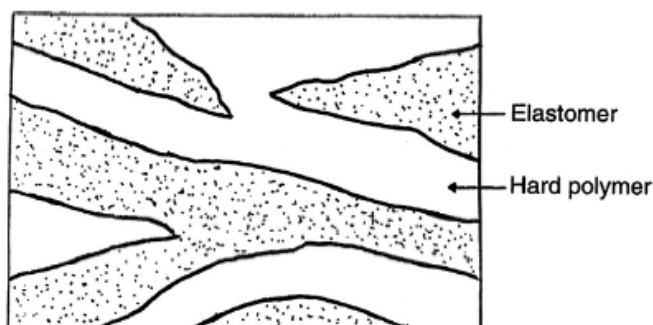
## 1.3 Termoplastické polyolefiny (TPO)

### 1.3.1 Příprava TPO mícháním

Základem termoplastických polyolefinických směsí bývá nejčastěji EPM a izotaktických polypropylen (iPP), reprezentující inženýrské polymery. Směsi jsou připravovány vzájemným mícháním tvrdého polymeru a elastomeru v kompaundačních zařízeních s vysokou smykovou rychlostí, např. jedno- a dvoušnekové extrudery. Elastomerní materiál tvoří trojrozměrnou kokontinuální strukturu s kontinuální tvrdou fází, poskytující pevnost, a kontinuální měkkou fází, poskytující flexibilitu. [18]

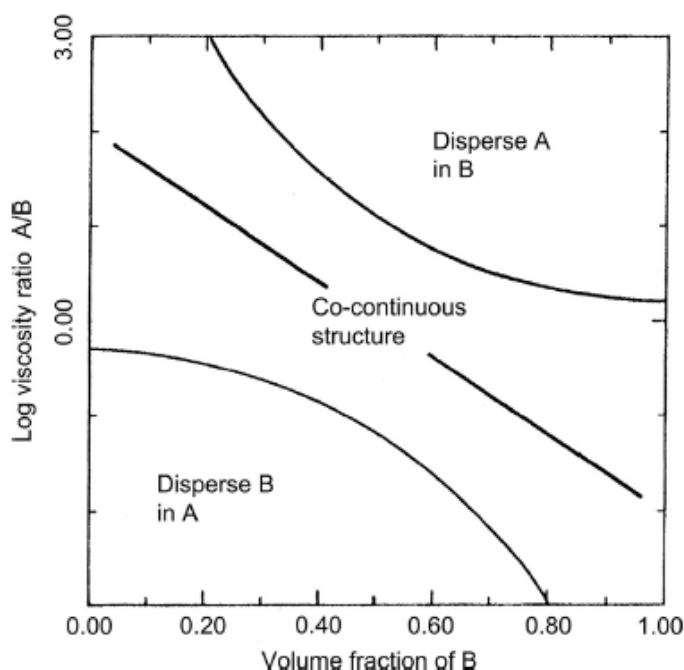
Kokontinuální struktura ale není dosažena vždy. U dvoufázového systému tvrdý polymer / elastomer obecně rozlišujeme 3 možné morfologie:

- Disperze elastomeru v kontinuální fázi tvrdého polymeru, kde převládá tvrdost a pevnost tvrdého polymeru. Výsledkem je flexibilní, tuhý termoplast, znázorňovaný jako vysoce houževnatý polystyren.
- Opakem je disperze tvrdého polymeru v kontinuální fázi elastomeru, kde převládá tvrdost a pevnost elastomeru. Výsledkem je v podstatě plněný nevulkanizovaný elastomer, ve kterém se dispergované částice tvrdého polymeru chovají právě jako plnivo. Kvůli tomu, že je elastomer nevulkanizovaný, má nízkou pevnost a produkt je měkký a příliš slabý pro praktické využití.
- Ideálním případem je pak zmiňovaná trojrozměrná kokontinuální struktura tvrdého polymeru a elastomeru, která může být zobrazena jako obdobná otevřená pěnová struktura, ve které je jednou fází napěňovaný materiál a druhou fází vzduch, jak je dvojrozměrně znázorněno na obrázku 5. Tato struktura dává produkt s pevností tvrdé kontinuální fáze, ale s flexibilitou kontinuální měkké fáze. A protože žádná s fází není síťovaná, obě mohou téct a výsledkem je termoplastický elastomer. [7]



Obrázek 5: Morfologie směsi tvrdého polymeru a elastomeru [5]

Kokontinuální struktura je rozhodující pro vznik termoplastického elastomeru z jednoduché dvousložkové směsi a její vznik je podmíněn několika aspekty. Viskozity dvou polymerů musí být srovnatelné při dané teplotě a smykové rychlosti míchání. Rychlost smykové deformace by měla být v rozsahu  $100 - 1000 \text{ s}^{-1}$ , kdy dolní hranice je typická pro zařízení na míchání kaučuků a horní hranice pro zařízení na míchání plastů. Optimální shoda viskozity závisí také na poměru viskozit dvou komponent a poměru těchto komponent ve směsi, jak lze vidět na obrázku 6. Dalším důležitým faktorem je kompatibilita komponent, která je vyjádřena rozdílem jejich parametrů rozpustnosti. [5, 7]



Obrázek 6: Vztah mezi poměrem viskozit dvou komponent a jejich poměrem ve směsi [5]

### 1.3.1.1 Catalloy proces

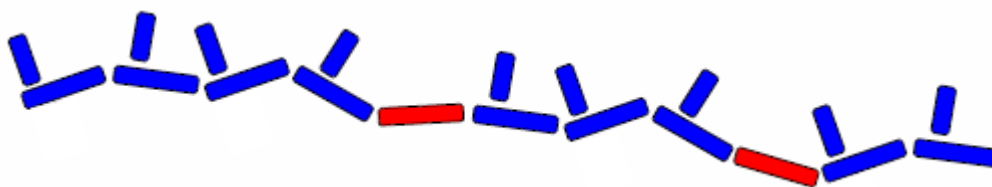
Technologie míchání EPM a PP v tavenině je běžná a platí, že čím více je kaučuku ve směsi, tím je materiál houževnatější a flexibilnější, zvláště při nízkých teplotách. Míchání má ale svá omezení, která jsou obecně dána skutečností, že kaučuk musí být v materiálu rovnoměrně dispergován a distribuován, aby bylo dosaženo dobrých výsledků. Náročnost dosažení kokontinuální struktury byla vysvětlena výše. [19, 20]

Proto byla vyvinuta polymerační technologie Catalloy (firma LyondellBasell), díky které lze vytvořit slitinu kaučuku a polypropylenu přímo v reaktoru. Tento proces je náhradou dynamické vulkanizace a někdy bývá nazýván krátká dynamická vulkanizace. Principem je

mnohastupňová polymerace v plynné fázi za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů. Částičky polypropylenu představují maličké reaktory, v jejichž pórovité struktuře po přidávání jednotlivých monomerů probíhá polymerace. Vzniklý materiál má definovanou molekulární strukturu s nízkým obsahem oligomerů a úzkou distribucí molární hmotnosti. Oproti míchání je tímto procesem možné dosáhnout extrémně vysokého obsahu kaučuku, takže výsledný materiál je flexibilnější a houževnatější, ale stále tepelně svařitelný. Navíc při této technologii dochází k úspoře energie a snižování množství odpadů. [19, 20, 21]

### 1.3.2 Příprava TPO blokovou kopolymerací

Další firmy a dodavatelé surovin pracovali na uvedení nových polymerů a nyní nabízí TPO v podobě blokových kopolymerů etylenu a propylenu (popř. jiných olefinů). Termoplasticko-elastomerní chování je pak vysvětleno na základě narušení krystalinity. Polypropylen je, díky svému složení a struktuře, schopný krystalizace. Pokud ale k jeho jednotkám přidáme jednotky jiného polymeru, např. polyetylen, pravidelnost jeho struktury se naruší a ke krystalizaci docházet nebude. Konečným produktem je tedy blokový kopolymer, tvořenými dlouhými bloky polypropylenu a narušenými krátkými bloky polyetyleny. Dlouhé bloky polypropylenu mají možnost krystalizace a tvoří tvrdé segmenty, tzv. fyzikální uzly, dávající materiálu pevnost. Naopak části polymeru, kde jsou vedle sebe polypropylen a polyetylen, krystalizovat nemohou a odpovídají měkkým segmentům, zajišťujících elasticitu materiálu. Tím je naplněna definice termoplastických elastomerů.



Obrázek 7: Struktura TPO-PP (modře – polypropylen, červeně – polyetylen) [22]

Popsaný příklad, kdy ve struktuře převažuje polypropylen, je nazýván termoplastický polyolefin na bázi polypropylenu (PP-TPO) a jeho struktura je znázorněna na obrázku 7. Můžeme se ale setkat i s opačným případem, kdy jsou dlouhé bloky polyetyleny narušeny dalším  $\alpha$ -olefinem, popř. v kombinaci s kopolymerem etylen/akrylát. Jedná se pak o termoplastický polyolefin na bázi polyetyleny (PE-TPO). Tyto typy materiálů produkuje firma Dow. Její portfolio termoplastických polyolefinů značek Engage (PE-TPO), Versify

(PP-TPO) a Infuse (PE-TPO) jí pomáhá zvyšovat podíl na trhu, kde zatím převládá firma LyondellBasell se svým materiálem Hifax, připraveným již zmíněným Catalloy procesem. [19]

Firma Dow Chemical má také vlastní patentovaný proces pro výrobu TPO. Její Versify plastomery a elastomery jsou vyráběny tzv. Insite technologií v kombinaci s použitím nového typu katalyzátoru. Tento katalyzátor zajišťuje unikátní mikrostrukturu polymerních řetězců, charakterizovanou tzv. zúženou distribucí izotaktických segmentů. Tato mikrostruktura odlišuje produkt od typických kopolymerů polypropylenu, připravovaných pomocí Ziegler-Nattových nebo metallocenových katalyzátorů. [23]

Insite katalyzátor má pouze jedno aktivní místo, což vede k rovnoměrnější polymeraci. Všechny molekuly jsou si podobné, polymerní řetězce mají shodnou délku a dochází k mnohem konzistentnějšímu začleňování komonomeru do polymeru. Výsledkem je ještě užší distribuce molekulových hmotností než v případě použití Ziegler-Nattových katalyzátorů, pevně definovaná molární struktura a nízký obsah oligomerů. Versify plastomery a elastomery jsou univerzálními materiály, nabízejí kombinaci vysokého lesku, měkkosti a pružnosti, nízkou teplotu tepelné iniciace těsnění, ale široké teplotní okno použití těsnění. Další výhodou je dobrá zpracovatelnost širokou škálou zpracovatelských technologií a vynikající přilnavost k polyolefinům. To poskytuje flexibilitu tváření v kombinaci s levnými polyetylenovými nebo polypropylenovými materiály pro dosažení nákladově efektivních a funkčně bohatých výrobků. [23, 24]

## 2 RETARDÉRY HOŘENÍ

### 2.1 Proces hoření

Hoření polymerů lze zjednodušeně popsat jako rychlý, exotermní, kyslíkem vyvolaný degradační proces. Obecně musí být splněny 3 podmínky, znázorněné trojúhelníkem hoření (Obrázek 8). Jsou to přítomnost hořlavé látky, oxidačního činidla a iniciačního zdroje, který systému dodá dostatek tepla. [25, 26]



Obrázek 8: Trojúhelník hoření [27]

Co do mechanismu se u hoření, podobně jako u teplotně indukované oxidace nebo degradace ultrafialovým zářením, jedná o proces řízený volnými radikály:

- Oheň je iniciován vysokými teplotami (pro polyolefiny typicky nad 320 °C), které rozkládají polymer na plynné sloučeniny, které jsou hořlavé.
- Vodíkové radikály ( $H\bullet$ ) jsou teplem vytrhávány z těchto rozkladných produktů a jsou slučovány s kyslíkovými molekulami.
- Tato reakce vytváří další radikály (kyslíkový  $O\bullet$  a hydroxylový  $HO\bullet$ ), které exotermicky reagují s oxidem uhelnatým.
- To má za následek tvorbu tepla, většího množství vodíkových radikálů ( $H\bullet$ ) a rozšíření řetězové reakce, která způsobuje další hoření, dokud není spalovací reakce přerušena nebo omezena pomocí aditiv zpomalujících hoření. [25]

### 2.2 Charakterizace retardérů hoření

Retardér hoření nebo samozhášecí přísada je látka, která zpomaluje nebo zabraňuje hoření, tj. zlepšuje tepelnou odolnost materiálu. Její použití je na vzestupu od konce padesátých let 19. století díky objevu nových polymerních materiálů. Polymery totiž nahradily ve velké míře tradiční materiály díky snadnému zpracování, pružnosti, pevnosti nebo odolnosti ky-

selinám a zásadám. Na druhou stranu ale nejsou odolné do tak vysokých teplot jako tradiční materiály a při spalování dochází k jejich rozkladu za vzniku toxických plynů.[28]

Teplo, které je dostatečně vysoké k iniciaci hoření polyolefinů, je stále více znepokojující tím, jak jsou tyto materiály více používány ve stavebnictví a pro elektrické a spotřební aplikace. I přes veškeré pozitivní vlastnosti, jsou polyolefiny ve své podstatě hořlavé, skoro jako tuhá paliva, a proto je potřeba věnovat velkou pozornost retardačním aditivům. Ty pak mohou tvořit převážnou část polyolefinické směsi, což se projeví i na ceně materiálu. Navíc retardéry hoření mohou nepříznivě ovlivňovat působení dalších přísad nebo například fyzikální vlastnosti polymeru, s čímž je potřeba počítat. [25]

### 2.2.1 Mechanismus působení

Jak již bylo zmíněno, retardéry hoření mohou omezit nebo úplně potlačit proces hoření. V závislosti na jejich povaze, mohou působit chemickou a/nebo fyzikální cestou v pevné, kapalně nebo plynné fázi. S hořením mohou interferovat během jednotlivých fází procesu, např. během ohřívání, rozkladu, vznícení nebo šíření plamene. Způsoby fyzikálního a chemického působení se nevyskytují samostatně a je potřeba je považovat za složitý proces, ve kterém mnoho jednotlivých kroků může probíhat současně, ovšem s jedním převažujícím. [29, 30]

#### 2.2.1.1 Fyzikální působení

Existuje několik možností, kterými může být proces hoření zpomalován fyzikální cestou:

- Vytvoření ochranné vrstvy – Aditiva mohou vlivem externího tepelného toku vytvořit štít s nízkou tepelnou vodivostí, který redukuje přenos tepla mezi zdrojem a materiálem. To pak snižuje rychlost degradace materiálu a produkci pyrolýzních plynů materiálu, potřebných k podpoře plamene. To je principem tzv. intumescentního fenoménu, kdy materiál při tvorbě štítu nabobtná. Příkladem mohou být aditiva na bázi fosforu nebo boru.
- Chlazení – Degradální reakce aditiva může hrát významnou roli v energetické rovnováze hoření. Aditiva mohou degradovat endotermicky, což chladí substrát na teplotu pod hranici nutnou k udržení procesu hoření. Takto funguje např. hydroxid hlinitý.

- Ředění – Začlenění inertní látky (plnivo mastek nebo křída), vyvíjející při rozkladu inertní plyn, který ředí pyrolýzní plyny materiálu tak, aby nebyla překročena dolní mez vznícení plynné směsi. [29, 31, 32]

### 2.2.1.2 Chemické působení

Nejvýznamnější chemické reakce zasahující do spalovacího procesu se uskutečňují v kondenzované (pevné) nebo plynné fázi:

- Reakce v kondenzované (pevné) fázi – Prvním typem této reakce je rozklad polymeru, který je retardérem hoření urychlen. To způsobí výrazný tok polymeru a tím jeho ústup z oblasti vlivu plamene, který se tak přeruší. Druhou možností je, že retardér hoření vytvoří na povrchu polymeru uhlíkovou vrstvu (zuhlňatění). Situace může nastat např. prostřednictvím dehydratačního působení retardéru za vzniku dvojných vazeb v polymeru. Uhlíková vrstva je pak vytvořena pomocí cyklizace nebo procesem zesíťování.
- Reakce v plynné fázi – Radikálový mechanismus procesu hoření, který probíhá v plynné fázi, je přerušen retardérem hoření nebo jeho degradačními produkty. Exotermické reakce, probíhající v plameni, jsou tak zastaveny, systém je ochlazován a přísun hořlavých plynů je snížen nebo dokonce zcela potlačen. Zejména oxidy kovů mohou působit jako inhibitory plamene. Aktivní hydroxylový radikál ( $\text{HO}\bullet$ ) je adsorbován na povrch částice oxidu, kde je pomocí části kolizní energie přeměněn na méně reaktivní  $\text{HOO}\bullet$  radikál. Dalším příkladem může být reakce hydroxylového nebo vodíkového ( $\text{H}\bullet$ ) radikálu v plynné fázi s dalšími radikály, jako jsou halogenové radikály ( $\text{X}\bullet$ ), vznikající při degradaci retardérů hoření. Produktem těchto reakcí jsou opět méně reaktivní radikály. [29, 31, 33]

Systémy samozhášecích aditiv v polymerních materiálech mohou být používány samostatně nebo ve spojení s jinými systémy (někdy pouze s malým množstvím) k dosažení synergického efektu. To znamená, že ochranný účinek spojení systémů je vyšší, než účinek každého systému samostatně. [34]

## 2.3 Druhy retardérů hoření

Kromě mechanismu působení můžeme retardéry hoření dělit podle jejich chemické podstaty. Obecně lze rozlišovat halogenové a bezhalogenové retardéry hoření. Od halogenových se v dnešní době již upouští, neboť mohou vykazovat vlastnosti toxické pro



lidský organismus a jsou schopny akumulace v životním prostředí. Naopak do popředí se dostávají bezhalogenové retardéry hoření, které můžeme dále rozdělit na anorganické (minerální) retardéry, retardéry na bázi fosforu nebo dusíku a další. [28]

### 2.3.1 Halogenované retardéry hoření

Efektivita halogenovaných retardérů hoření závisí na typu halogenu. Fluorované a jodované sloučeniny se nepoužívají, protože nejsou schopny do procesu hoření zasahovat. Fluorované sloučeniny jsou mnohem stabilnější než většina polymerů a halogenový radikál neuvolňují při stejné nebo nižší teplotě, než je teplota rozkladu polymeru. Naopak jodované sloučeniny jsou příliš málo tepelně stabilní a halogenovanou část uvolňují již při zpracování polymeru. Proto se využívají pouze brom a chlor. Díky jejich nízké vazebné energii s uhlíkovým atomem, mohou být snadno uvolněny a zúčastnit se procesu hoření, zejména dříve zmíněným radikálovým mechanismem, vyskytujícím se v plynné fázi. [31, 35]

Stejně jako tepelné a světelné stabilizátory se bromované a chlorované retardéry hoření chovají jako „žrouti“ volných radikálů. Přerušují hoření v podstatě zaměněním volného vodíku a vodíkového radikálu s halidovým (bromid, chlorid) radikálem, který zabraňuje pokračovat hoření:

- Při vysokých teplotách halogenovaný retardér nejprve disociuje a oddělí halogenový radikál od organické části molekuly.
- Tyto halidové radikály reagují s polyolefinem za vzniku hydrogen-halidových molekul.
- Hydrogen-halidy neutralizují hoření podporující vodíkové a hydroxylové radikály a vznikají halidové radikály, které pokračují v cyklu a dál zabraňují hoření. [25]

Mezi chlorované retardéry hoření patří tzv. chloroparafiny nebo sloučenina s názvem Dechlorane Plus®. Mezi bromované retardéry hoření pak řadíme dekabromodifenyloxid nebo dekabromodifenyleter, dále tetrabromobisfenol A a řadu dalších sloučenin. [36]

## 2.4 Bezhalogenové retardéry hoření

Bezhalogenové retardéry hoření nejsou tak účinné jako retardéry halogenové, a proto je potřeba je dávkovat ve větším množství. To však může negativně ovlivnit konečné vlastnosti výrobku a jeho cenu. Na druhou stranu mají bezhalogenové retardéry nižší hustotu kouře, nízkou toxicitu a korozivitu spalin. [37]

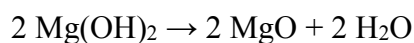
### 2.4.1 Minerální retardéry hoření

Veškerá anorganická plniva, i ta inertní, mohou nepřímo ovlivnit reakci polymeru s ohněm několika způsoby. Mohou redukovat obsah hořlavých produktů, jsou schopny modifikovat tepelnou vodivost a viskozitu výsledného materiálu. Nicméně některé minerální látky jsou přímo využívány jako retardéry hoření z důvodu jejich chování při vysokých teplotách. Nejběžnější látky používané jako minerální retardéry jsou hydroxidy kovů, konkrétně hliníku a hořčíku, dále hydroxykarbonáty a borát zinku. Kromě výše uvedených obecných účinků, mají minerální retardéry přímý fyzikální samozhášecí účinek. Při zvyšování teploty se tato plniva začnou endotermicky rozkládat a absorbují proto energii. Navíc uvolňují nehořlavé molekuly, jako jsou voda nebo oxid uhličitý, které naředí hořlavé plyny a zároveň podpoří vznik ochranné keramické či sklovité vrstvy. [31, 38]

#### 2.4.1.1 Hydroxid hořečnatý (MDH) a hydroxid hlinitý (ATH)

Minerální retardéry jsou používány pro polyetylen a polypropylen na výrobu vodičů a kabelů, podlahovin, střešních krytin, potrubí, a pro další stavební i nestavební aplikace. Typickými zástupci jsou hydroxid hořečnatý (MDH) a hydroxid hlinitý (ATH), které mohou být používány samostatně, společně pro dosažení synergického efektu nebo v kombinaci s dalšími plnivými. Rozkládají se při teplotách v rozmezí 200 – 340 °C, čímž se víceméně překrývají s dekompozičními teplotami polyolefinů. Jak již bylo popsáno výše, při rozkladu retardérů dochází k uvolňování vody, kovových oxidů, popř. dalších inertních plynů. [25, 39]

Rozklad MDH a ATH je následující:



Mezi jejich výhody patří především nízká cena, ekologicky příznivý profil a skutečnost, že nemají vliv na přidávané UV stabilizační systémy. Nevýhodou pak je, že pro dosažení nejlepšího účinku musí být přidávány v extrémně vysokém množství (běžně až 60 %), což ovlivní cenu, zpracování (reologické vlastnosti) a mechanické vlastnosti výrobku. Vysoké dávky MDH a ATH mohou snižovat odolnost rázům a jejich použití může vyžadovat přísad dalších aditiv pro zlepšení toku a zpracovatelnosti. Při sníženém dávkování mohou minerální retardéry stále snižovat kouř během hoření, avšak ztrácí celkovou efektivitu. Negativní vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti a tekutost taveniny lze také zčásti elimi-

novat volbou vhodné povrchové úpravy plniva. Standardní látkou používanou pro úpravu MDH je kyselina stearová samotná, nebo alternativně v kombinaci s vinylovými a silanovými skupinami, které napomáhají retardaci. [19, 25, 39]

Dalším problémem je jejich nízká teplota rozkladu, často se překrývající s maximálními teplotami zpracování polyolefinů, v závislosti na zpracovatelském oknu. To lze do jisté míry řešit vhodnou volbou retardéru. Ve srovnání s velmi nízkou teplotou rozkladu ATH, která je blízko 200 °C, se MDH rozpadá při teplotách v rozmezí 280 – 340 °C. Je tedy vhodnější ATH používat pro nízkoteplotní polyolefiny, jako je polyetylen, a MDH pro polypropylen s vyšší teplotou zpracování. [25]

#### 2.4.2 Retardéry hoření na bázi fosforu

Fosfor obsahující aditiva jsou účinná především v kondenzované fázi a ovlivňují pyrolýzu a tvorbu ochranné zuhelnatělé vrstvy. V kondenzované fázi je produkována fosforečná a jí příbuzné kyseliny, které se při endotermické reakci chovají jako chladič. Následně vytvářejí tenký sklovitý povlak, který tvoří bariéru snižující vývoj hořlavých plynů v plynné fázi a zároveň omezuje difuzi kyslíku a přenos tepla. V plynné fázi zastaví oxidaci volných radikálů uhlíku ve fázi oxidu uhelnatého, čímž zabrání vysoce exotermní reakci při tvorbě oxidu uhličitého. [29, 40]

Používají se deriváty kyseliny fosforečné, jako např. amonium polyfosfát, melamin polyfosfát a estery kyseliny fosforečné. Jejich výhodou je menší plnění (cca 20 %), takže i výsledný vliv na fyzikálně-mechanické vlastnosti je menší. Dále mají ekologicky příznivý profil a malý vliv na UV stabilizační systémy. Nevýhodou je však vyšší cena, značná citlivost na vodu (hydrolýza) a vyšší teploty (nad 200 °C). [19]

Další možností je použití fosforu v anorganické formě, tzv. červený fosfor. Fosfor ve formě polymeru se při zahřátí štěpí na molekuly P<sub>2</sub>, které reagují v plynné fázi. Je účinný v materiálech s obsahem kyslíku a dusíku, např. v polyesterech, polyamidech nebo polyuretanech. Jeho výhodou je nízké plnění (do 10 %), takže nemá žádný vliv na mechanicko-fyzikální vlastnosti. Také je ekologicky příznivý, má malý vliv na UV stabilizační systém, snadno se dávákuje (granulát) a je tepelně stabilní až do 320 °C. Na druhou stranu je drahý, získáme pouze tmavé odstíny a navíc zbytky aditiva mohou ve stroji zahořet. [19, 28]

### 2.4.3 Retardéry hoření na bázi dusíku

Svou všestrannost a užitečnost jako zpomalovače hoření termoplastů i reaktoplastů prokázaly různé sloučeniny dusíku. Jejich hlavní výhodou je jejich účinnost při nízkých koncentracích, nekorozivita, dobrá UV stabilita a vysoká tepelná stabilita. Mezi retardanty na bázi dusíku patří polyfosforečnan amonný, soli melaminu či aloxyaminy, přičemž nejvýznamnější je melamin a jeho deriváty. [28]

Melamin je tepelně stabilní krystalický produkt charakterizovaný teplotou tání až 345 °C, který obsahuje 67 hm. % dusíkových atomů. Melamin začíná sublimovat kolem 350 °C, přičemž absorbuje značné množství energie za současného snížení teploty. Při vysokých teplotách se navíc rozkládá s vyloučením amoniaku, který ředí kyslík a hořlavé plyny za vzniku stabilních kondenzátů. [31]

### 2.4.4 Další retardéry hoření

Vzhledem k omezení použití halogenových retardantů hoření jsou zkoumány sloučeniny, které by je mohly nahradit. Anorganická aditiva sice nevytváří toxické plyny, ale jejich účinnost je podmíněna velkým přídatkem (až 70 %). Z fosfátů se mohou uvolňovat toxické skupiny a melaminové retardéry jsou zkoumány pro své možné toxické účinky. Z těchto důvodů se výzkumy zaměřují na sloučeniny na bázi křemíku či nanomateriály na bázi uhlíku. [28]

#### 2.4.4.1 Retardéry hoření na bázi křemíku

Materiály na bázi křemíku jsou potenciálními retardéry vzhledem k tomu, že v průběhu hoření vytvářejí ochrannou povrchovou vrstvu, která zpřičiňuje nízkou rychlost propouštění tepla. Tato vrstva vzniká díky uvolňovanému oxidu křemičitému, který se hromadí na povrchu. Na účinnost samozhášení má velký vliv typ řetězce (lineární, rozvětvený), přičemž rozvětvené silikonové polymery se ukázaly jako nejúčinnější. Mezi retardéry na bázi křemíku řadíme silikony, siliky, organosilany nebo silikáty a podstatného zlepšení retardace dosahujeme již v přídatku relativně malého množství. Navíc během tepelného rozkladu u nich dochází k uvolňování toxických plynů jen ve velmi omezeném množství. [28, 29, 31]

#### 2.4.4.2 Nanoplniva pro retardaci hoření

Je známo že, pokud jsou nanočástice řádně dispergovány a distribuovány v polymerní matrici, přispívají ke zlepšení vlastností tepelných, mechanických nebo ohnivzdornosti. Značným zvětšením mezifází mezi polymerem a nanoplnivem totiž dochází k podstatnému snížení rychlosti zatěžování. Konkrétní příspěvek jednotlivých typů nanočástic ke zpomalení hoření je pohyblivý a je ovlivněn jejich chemickou strukturou a geometrií. V oblasti nanoplniv jsou nejvíce studovány přírodní nanojíly, zejména vrstevnaté silikáty, jako je montmorillonit. Tyto vrstevnaté částice katalyzují tvorbu stabilního popela, částice se tak díky tepelné degradaci hromadí na povrchu hořícího materiálu, kde tvoří bariéru zpomalující uvolňování hořlavých plynů a zároveň působí jako tepelný štít. Kromě vrstevnatých nanoplniv se však můžeme setkat také s uhlíkovými nanotrubičkami nebo sférickými nanočásticemi oxidů kovů. [28, 31]

#### 2.4.4.3 Intumescentní retardační systémy

Intumescentní polymerní retardéry hoření jsou v podstatě speciálním případem mechanismu kondenzované fáze. Intumescentní systémy přerušují hoření polymeru v jeho počáteční fázi, kdy dochází k tepelné degradaci za vývoje plynného paliva. Výsledkem tohoto procesu je kombinace uhelnatění a napěňování povrchu hořícího polymeru. Vzniklá zpěněná spálená vrstva snižuje s teplotou svou hustotu a chrání materiál před působením tepelného toku nebo plamene. Intumescentní systémy se skládají obecně ze tří komponent:

- zdroje kyseliny, která podporuje dehydrataci karbonizujícího činidla
- karbonizujícího činidla, které je kyselinou dehydratováno do formy zuhelnatělé vrstvy
- nadouvadla, které rozkládá a uvolňuje plyny, způsobující expanzi polymeru a vznik oteklé mnohobuněčné vrstvy.

V současné době jsou již ale užívány modernější přípravky na bázi vanadu, složitých organických komplexů, modifikovaných polyuretanů, silikonu nebo dokonce přírodního grafítu. [19, 29, 31]

### 3 HYDROIZOLAČNÍ FÓLIE

#### 3.1 Charakterizace hydroizolačních fólií

Za hydroizolace považujeme taková opatření, která zabraňují vnikání vody ve všech skupenstvích do stavební konstrukce a do vnitřních prostorů stavebního objektu. Hydroizolační materiály rozdělujeme podle použité izolační hmoty na:

- živičné – hydroizolace asfaltové a dehtové
- z plastů a pryže – hydroizolace syntetické
- polyetylenové a jiné hydroizolace – jílové hmoty skla, kovy.

Samotné hydroizolační folie pak slouží jako izolace střech, tunelů, bazénů, jezírek nebo jako zemní hydroizolace. Jednotlivé možnosti jejich aplikací jsou také znázorněny na obrázku 9. [41]



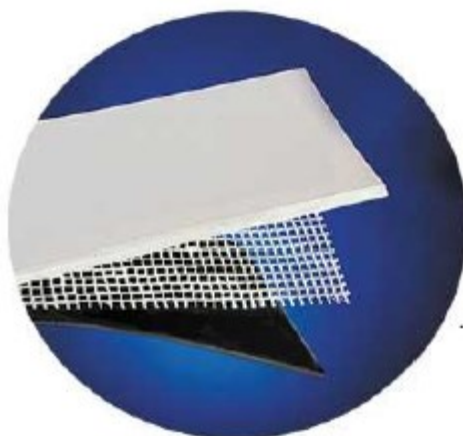
Obrázek 9: Aplikační možnosti hydroizolačních fólií [42]

##### 3.1.1 Složení hydroizolačních fólií

Hydroizolační fólie se skládají z vrstvy základního materiálu a v závislosti na dané aplikaci přibývají vrstvy podkladové, výztužné, separační a další.

Vrstvy střešních fólií můžeme obecně rozdělit na lícovou, výztužnou a rubovou (znázorněné na obrázku 10), přičemž každá má svou funkci:

- Lícová vrstva (na obrázku 10 bílou barvou) je ze základního materiálu, v dnešní době především PVC, EPDM nebo TPO, a bývá silně UV stabilizovaná, neboť se jedná o exponovanou část střešní fólie, u které by mohlo dojít k degradaci vlivem UV záření.
  - Výztužná vrstva dodává výrobku potřebnou rozměrovou stabilitu, strukturní pevnost a nízkou tažnost. Používají se polyesterové textilní mřížky, skelná rouna nebo jejich kombinace.
  - Rubová vrstva (na obrázku 10 černou barvou) má většinou funkci podpůrnou, ale slouží také k laminaci lícové vrstvy s vrstvou výztužnou. Tato vrstva dává možnost použití např. recyklátu z výroby, ale je potřeba ji také částečně UV stabilizovat. Od lícové vrstvy bývá navíc barevně odlišena, což usnadňuje orientaci při montážích.
- [21]



Obrázek 10: Vrstvy hydroizolační střešní fólie [42]

### 3.1.2 Požadavky na hydroizolační fólie

U výsledného produktu střešní hydroizolační fólie sledujeme následující parametry:

- fyzikálně-mechanické vlastnosti
- zpracovatelnost
- odolnost povětrnostním vlivům
- životnost
- ekologickou příznivost
- cenovou dostupnost
- stupeň hořlavosti

Dosáhnout však všech těchto parametrů najednou je velmi obtížné, mnohdy dokonce nemožné. Např. pokud chceme omezit hořlavost, lze použít aditiva, která však mohou zvyšovat cenu nebo zhoršovat fyzikálně-mechanické vlastnosti či zpracovatelnost. Proto se vždy hledá jakýsi kompromis, nejlepší poměr cena/výkon, který zajímá především konečného spotřebitele.

## 3.2 Používané materiály

Dříve se pro výrobu hydroizolačních fólií používaly přírodní materiály jako uhelný dehet nebo živice. S postupem času se přecházelo k materiálům syntetickým a v dnešní době se pro výrobu střešních hydroizolačních systémů nabízejí nejčastěji PVC, EPDM a TPO.

### 3.2.1 Polyvinylchlorid (PVC)

Hydroizolační fólie obsahující ve své materiálové bázi PVC jsou v současné době nejpoužívanějším typem pro ploché střechy na českém i evropském trhu. PVC je však ve své podstatě tvrdý a nepoddajný materiál a je potřeba jej pro výrobu těchto fólií změkčovat. Změkčování se nejčastěji provádí pomocí tekutých změkčovadel, ale můžeme se setkat i s kopolymerací nebo legováním PVC s etylen-vinylacetátem (EVA) nebo chlorovaným polyetylenem (CPE). [43]

Měkčené PVC je velmi dobře ohebné a tvárné v relativně širokém teplotním rozmezí, ale zachovává si i výbornou odolnost povětrnostním vlivům. Dalšími výhodami PVC fólií jsou vynikající svařitelnost, velmi příznivá cenová dostupnost a v aplikaci právě střešních systémů i nehořlavost. [43, 44]

Na druhou stranu právě potřeba měkčení je i velkou nevýhodou, neboť používaná tekutá změkčovadla migrují z materiálu ven, čímž daný produkt ztrácí svoji elasticitu (houževnatost), křehne, vznikají mikro a následně makro trhlinky. Výsledkem je, že daná hydroizolační fólie přestane plnit svoji funkci. Další nevýhodou je negativní vliv změkčovadel uvolněných do životního prostředí, produkt tak nelze ani ekologicky likvidovat. Tomu se dá vyhnout změkčováním pomocí EVA, ale PVC už samo o sobě při vysokých teplotách může uvolňovat chlorovodík (HCl) a ohrožovat tak zdraví člověka. Především z těchto důvodů je snaha nahrazovat PVC jinými materiály. Další nevýhodou pak může být i nekompatibilita PVC např. s asfalty nebo polystyreny, kdy je při instalacích potřeba přidávat separační vrstvu. [19, 21]



### 3.2.2 Etylen-propylen-dienový kaučuk (EPDM)

Jedná se o zástupce elastomerních fólií, které jsou charakteristické plně elastickým chováním při protažení a nejsou tedy tepelně tvarovatelné, při jejich zahřátí nedochází k plastikaci a nelze je tedy ani spojovat horkým vzduchem. Pásky EPDM se většinou vzájemně spojují speciálními lepidly nebo spojovacími páskami vloženými do spojů, což může být komplikace. Další nevýhodou je, že tento materiál je hořlavý a je potřeba jej aditivovat. [43]

Oproti PVC jsou však EPDM fólie zcela ekologické a lze je bez problémů použít i ve styku s pitnou vodou. Navíc jsou snášenlivé s asfalty. Mají vynikající odolnost povětrnostním vlivům i UV záření. Svou elasticitu a tvárnost si zachovávají v širokém teplotním rozmezí, kdy už termoplastické fólie nelze použít. Kromě EPDM se pro výrobu elastického typu hydroizolačních fólií používá např. polyizobutylene (PIB). [43]

### 3.2.3 Termoplastické polyolefiny (TPO)

Střešní hydroizolační fólie na bázi TPO jsou v posledních letech velmi rychle se rozvíjejícím a žádaným materiálem, který má snahu nahradit výše zmíněné materiály.

V porovnání s PVC jsou totiž TPO kompatibilní s polystyreny i asfalty, dobře odolávají nízkým i vysokým teplotám, neobsahují změkčovadla a neuvolňují ani žádné další nebezpečné látky, takže neškodí životnímu prostředí a lze je i ekologicky likvidovat. Mají také poměrně dobrou odolnost povětrnosti a oproti EPDM jsou jednoduše svařovatelné horkým vzduchem, což značně usnadňuje instalaci. Dobrá svařovatelnost je navíc zachována i při nízkých teplotách a pevnost spojů může dosahovat vyšších hodnot než pevnost samotné fólie. [21, 44]

K nevýhodám pak patří především hořlavost materiálu. Nutnost retardace hoření vyžaduje použití stabilizačních systémů, které zvyšují cenu výsledného produktu. Může také docházet ke zvyšování tuhosti při snaze zachovat pevnostní charakteristiky. [21]

#### 3.2.3.1 TPO na bázi polyetylenu (PE-TPO) a polypropylenu (PP-TPO)

Mezi PE-TPO a PP-TPO střešními krytinami jsou značné rozdíly. PE-TPO jsou propagovány jako prémiová kvalita, nabízejí lepší flexibilitu, vynikající odolnost UV záření a možnost širokého barevného provedení. Tudiž ale i cena materiálu je vyšší. Naopak u PP-TPO tvoří polypropylen krystalickou strukturu, která poskytuje specifické

teplotní a mechanické vlastnosti. Další výhodou je až dvakrát větší pevnost v tahu při zvýšené teplotě než u PE-TPO. Rozdílné vlastnosti obou materiálů shrnuje tabulka 1. [19]

Tabulka 1: Srovnání vlastností PE-TPO a PP-TPO

PE-TPO	PP-TPO
Malé zastoupení na trhu (špatná kompatibilita s ostatními TPO HIF*)	Majoritní zastoupení na trhu (dobrá kompatibilita s ostatními TPO HIF*)
Dražší materiál	Levnější materiál
Nižší hustota	Vyšší hustota
Problematické dosažení nehořlavosti	Dosažení nehořlavosti bez problémů
Dobrá flexibilita	Flexibilita nastavitelná
Dobrá odolnost nízkým teplotám	Odolnost nízkým teplotám dle nastavené flexibility
Nízká odolnost vyšším teplotám	Dobrá odolnost vyšším teplotám
Vysoká tekutost (zpracovatelnost)	Tekutost nastavitelná
Lepší UV odolnost	Horší UV odolnost (terc. uhlík, nutno zohlednit při volbě stabilizačního systému)

\*HIF – hydroizolační fólie

### 3.3 Marketingové hledisko

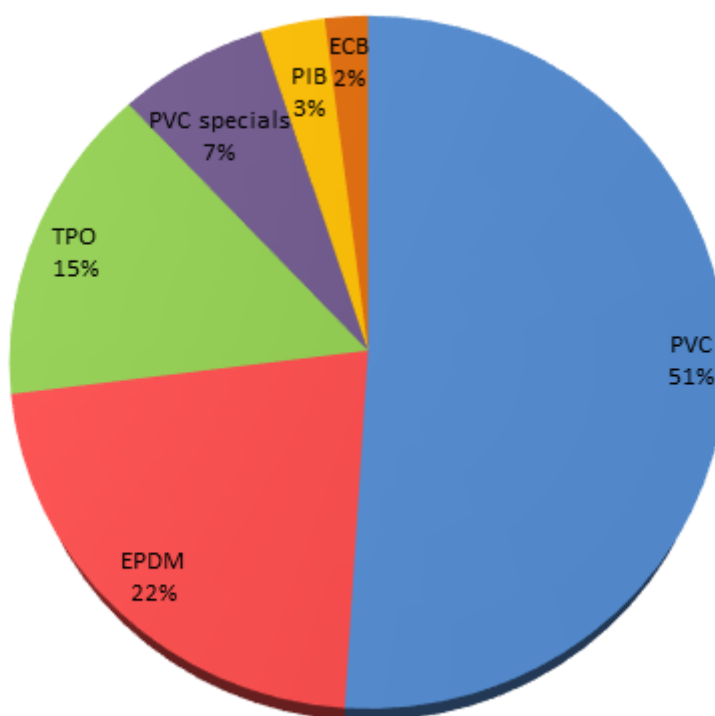
Zatímco trh stavebnictví jako takový je zralý, trh hydroizolačních fólií je velmi dynamický a silně konkurenční ve smyslu používaných materiálů: jednovrstvé a vícevrstvé polymerní báze (PVC, EPDM, TPO), modifikované bitumeny atd. V různých částech Evropy je evidentní různá rychlost růstu trhu. To souvisí také s druhem konstrukcí, které ovlivňují výběr typu izolace. Např. při rekonstrukcích stavebních objektů se více prosazují bitumeny, jiná situace je u nových staveb. Rozdílné požadavky mají komerční a průmyslové stavby. O výběru izolace se vlastníci staveb rozhodují na základě designu, životnosti, rychlosti pokládky a nákladů na projekt. Úspěch různých technických řešení proto velmi významně závisí na kvalitě marketingu a přístupu na trh. [45]

#### 3.3.1 Poptávka po hydroizolačních fóliích

Trh takzvaných jednovrstvých membrán v letech 2004-2007 silně rostl souběžně s ekonomickým růstem Evropy. Vrcholu dosáhl v letech 2007/2008 a v roce 2009 vlivem krize a

omezení nových staveb spadl o 20-25 %. Zotavování v následujících letech bylo pomalé, ale poté došlo opět k dalšímu pozvolnému růstu. [46]

Do skupin jednovrstvých membrán jsou zahrnovány PVC, TPO, EPDM hydroizolace a také ECB (etylen kopolymer bitumen), PIB (polyizobutylen) a CPE (chlorovaný polyetylen). PVC je k dispozici jako nízkonákladová varianta (4,7 Eur/m<sup>2</sup>), která je ještě levnější než bitumeny (6-14 Eur/m<sup>2</sup>). Okolo 9,4 Eur/m<sup>2</sup> se také prodávají speciální PVC obsahující polymerní změkčovadla a mající prodlouženou životnost, možnost světlého probarvení a jsou kompatibilní s bitumeny. TPO je obvyklá varianta tam, kde je přání zadavatele nepoužívat PVC. Typické prodejní ceny se pohybují kolem 5,6 Eur/m<sup>2</sup>, takže jsou relativně snadno prodejné. U membrán na bázi EPDM stojí za povšimnutí, že se prodávají za vyšší ceny než TPO (7,4 Eur/m<sup>2</sup>), protože výrobci EPDM věnují větší pozornost marketingu svých produktů. Postavení jednotlivých materiálových bází z hlediska hodnoty prodeje ukazuje obrázek 11. [45, 46]



Obrázek 11: Postavení materiálů z hlediska hodnoty prodeje v Evropě v roce 2011

Vyhledky jednotlivých materiálových bází jsou dány spíše dodavatelsko-odběratelskými vztahy a marketingovými programy výrobců, než technickými výhodami jednotlivých produktů. Každý z nabízených systémů má své obhájce a kritiky. Hodnota pro uživatele

významně závisí na zkušenosti a odbornosti v designu, specifikaci pro konkrétní stavbu a instalaci. Velmi důležitá je také servisní podpora.

Postavení TPO hydroizolací v porovnání s ostatními materiály stále roste. Rychlost růstu je dokonce největší, jak dokládá tabulka 2. Zajímavostí je, že v letech 2008-2011 zůstala rychlost růstu TPO HIF fólií i přes vliv krize nadprůměrná. [45, 46]

*Tabulka 2: Rychlost růstu HIF fólií v Evropě v letech 2004-2016*

<b>Roční rychlost růstu [%]</b>			
	2004-2008	2008-2011	2011-2016
<b>PVC</b>	7,3	2,0	5,3
<b>Speciální PVC</b>	3,7	1,8	6,5
<b>TPO</b>	16,3	3,4	7,1
<b>EPDM</b>	11,3	2,5	5,5
<b>PIB</b>	-0,6	-3,3	2,1
<b>ECB</b>	-5,5	-18,6	-6,0
<b>Bitumen</b>	1,0	-3,8	1,1

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce je termoplastická příprava polymerních směsí obsahujících retardér hoření pro potenciální využití ve stavebnictví. Byl použit komerční TPE materiál připravený kopolymerací PP a PE, kopolymer polypropylenu a různé typy hydroxidů hořecnatých, které jsou dostupné na trhu.

Hlavní pozornost při vyhodnocování vlastností směsí je upřena na vliv použitého retardéru hoření a přidaného polypropylenu na mechanické, zpracovatelské vlastnosti a hořlavost směsi.

V závěru práce dojde ke shrnutí dosažených výsledků a doporučení vhodné receptury použitelné ve stavebnictví pro hydroizolační fólie (HIF).

## 5 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH SMĚSÍ

Z vytipovaných komerčně dostupných materiálů byly připraveny série směsí, které se skládají ze základního materiálu PP-TPO, hydroxidu hořečnatého jako retardéru hoření a pro přitvrzení byl přidán i samotný polypropylen. Jednotlivé směsi se pak liší:

- poměrem PP-TPO (měkká složka) a PP (tvrdá složka)
- množstvím retardéru hoření
- druhem retardéru hoření.

Druhem retardéru hoření je myšleno, že vybraný hydroxid hořečnatý bude v různých modifikacích, přírodní či synteticky připravený a dále s nebo bez povrchové úpravy.

### 5.1 Použité materiály

Jako PP-TPO byl použit *Versify* firmy Dow Chemical, který je blokovým kopolymerem etylenu a propylenu s převažující propylenovou složkou. Jako vyztužující složka byl vybrán statistický kopolymer polypropylenu *PPR* firmy Total Refining & Chemicals s obsahem kluzných a antiblokovacích činidel.

Jako retardér hoření byl použit hydroxid hořečnatý (MDH) v různých modifikacích:

- *Magnifin* – Jedná se o vysoce čistý, synteticky srážením připravený materiál se střední velikostí částic (cca 5  $\mu\text{m}$ ), tvořící pravidelné hexagonální destičky. Díky nízké povrchové energii je minimalizována tendence tvořit aglomeráty. Měrný povrch částic je 2 – 5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Částice jsou povrchově upraveny.
- *Duhor* – Těž synteticky připravený hydroxid hořečnatý, tvořený hexagonálními destičkami, které jsou však menší než v případě Magnifinu, přibližně 1,5  $\mu\text{m}$ . Částice jsou také povrchově upraveny. Měrný povrch částic je 6 – 10  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- *Ecopiren* – Jemný bílý prášek vyráběný ze selektivně vytěženého přírodního hydroxidu hořečnatého pomocí mletí a třízení. Obsahuje různě velké částice a mohou se vyskytnout i drobné nečistoty. Měrný povrch částic je 9 – 11  $\text{m}^2/\text{g}$ .
- *Securoc* – Tento materiál je také vyráběn z přirozeně se vyskytujícího hydroxidu hořečnatého mletím a může tak mít různě velké částice, popř. obsahovat nečistoty. Na rozdíl od Ecopirenu jsou však částice povrchově upravovány pomocí kyseliny stearové. Měrný povrch částic je okolo 7  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Následující tabulky 3 – 5 shrnují obecné složení směsí dle měnících se parametrů. Všechny 3 série směsí byly připraveny s každým výše uvedeným typem hydroxidu hořečnatého. Všechny číselné výsledky jsou uvedeny v příloze 1.

Ve všech uvedených tabulkách je zastoupení jednotlivé složky, vyskytující se ve směsi, uvedeno v hmotnostních procentech.

*Tabulka 3: Směsi s fixním obsahem MDH – Série A*

<b>Versify</b>	55 %	52,5 %	50 %	47,5 %	<b>45 %</b>	40 %
<b>PPR</b>	10 %	12,5 %	15 %	17,5 %	<b>20 %</b>	25 %
<b>MDH</b>	35 %	35 %	35 %	35 %	<b>35 %</b>	35 %

Pozn. Směs se složením 45 % Versify, 20 % PPR a 35 % MDH byla vybrána jako standard na základě výsledků ohybového modulu. Roli také hraje množství plnění retardérem hoření, kdy nízké plnění znamená nedostatečnou účinnost retardace, ale vysoké plnění výrazně zvyšuje cenu a ovlivňuje vlastnosti materiálu. Plnění 35 % bylo navrženo jako rozumný kompromis. Ze zastoupení složek standardu pak vychází následující směsi v tabulkách 4 a 5, které mají zachován obsah jedné z komponent matrice.

*Tabulka 4: Směsi s fixním obsahem PPR – Série B*

<b>Versify</b>	65 %	55 %	45 %	35 %	25 %
<b>PPR</b>	20 %	20 %	20 %	20 %	20 %
<b>MDH</b>	15 %	25 %	35 %	45 %	55 %

*Tabulka 5: Směsi s fixním obsahem Versify – Série C*

<b>Versify</b>	45 %	45 %	45 %	45 %
<b>PPR</b>	40 %	30 %	20 %	10 %
<b>MDH</b>	15 %	25 %	35 %	45 %

## 5.2 Termoplastické zpracování

### 5.2.1 Kompaundace

Výše uvedené směsi byly připraveny kompaundací všech složek. Versify a PPR v podobě granulátů a MDH ve formě prášku byly smíchány na laboratorním dvoušnekovém vytlačo-



vacím stroji Scientific Twin Screw Extruder s modulárními korotujícími šneky o průměru 26 mm a délce 48D. Vytlačovaná struna byla chlazená pod vodou a následně sekána pomocí granulovačního zařízení.

Podmínky kompaundace:

*Tabulka 6: Nastavení teplotních pásem při kompaundaci*

Teplotní pásmo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Teplota [°C]	160	167	171	174	179	183	188	193	196	200	205	210

- Sušení retardéru hoření při teplotě 100 °C po dobu 2 hodin
- Výkon motoru 33 %
- Otáčky dávkovacího šneku pod násypkou 121 ot./min
- Otáčky hlavních šneků 204 ot./min.
- Nastavení teplotních pásem je uvedeno v tabulce 6.

### 5.2.2 Lisování

Připravené směsi byly lisovány na ručním lise s topnými deskami do podoby destiček různých rozměrů dle požadovaných parametrů následných testovacích metod. Vzniklé destičky byly chlazeny v ručním lise s chladícími deskami.

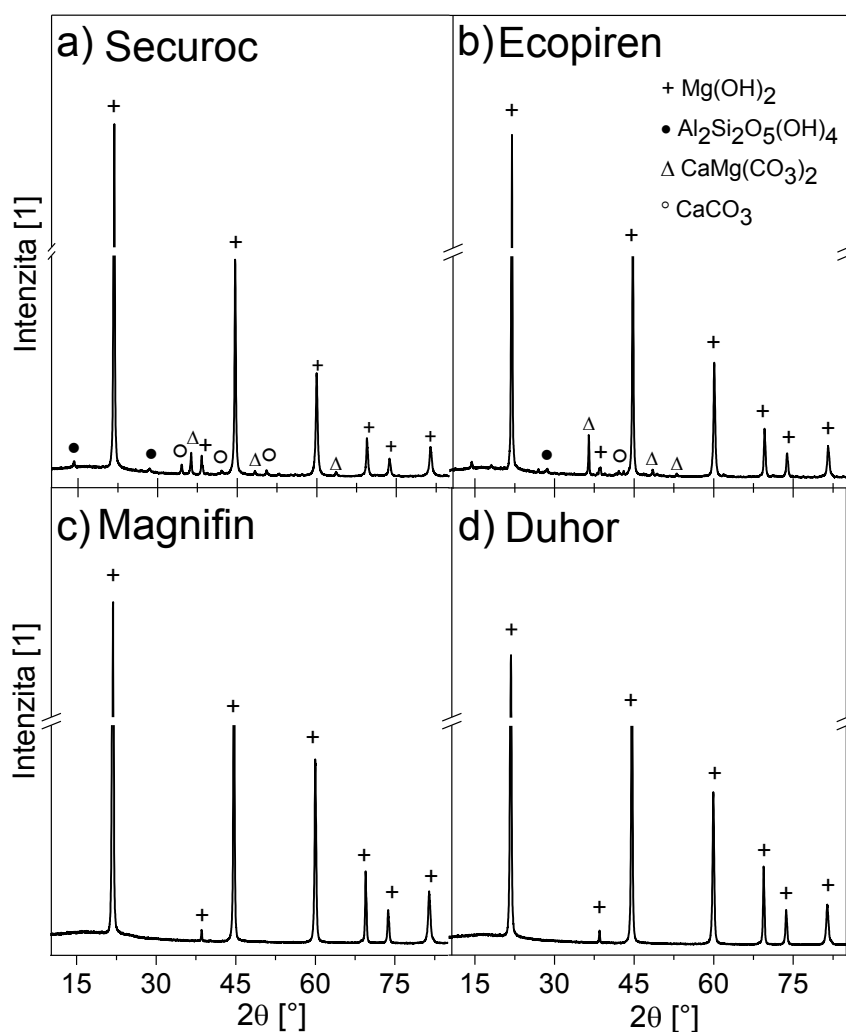
Podmínky lisování:

- Teplota topných desek 200 – 210 °C
- Teplota chladících desek cca 10 °C
- Doba lisování 3 – 5 minut dle tloušťky desky

## 6 CHARAKTERIZACE RETARDÉRŮ HOŘENÍ

### 6.1 Rentgenová difrakční analýza (XRD)

Prášková rentgenová difrakční analýza byla využita pro určení krystalické struktury retardérů hoření MDH. Byl použit stolní rentgenový difraktometr Rigaku Mini Flex 600, s 2 theta uspořádáním a Co katodou. Měření byla provedena v rozsahu  $10 - 90^\circ$  při  $2\theta$ . Výsledné difraktogramy z měření jsou uvedeny na obrázku 12. Pomocí krystalografické karty č. 01-071-5972, určující krystalickou strukturu standardu MDH (Brucit), byla vyhodnocena krystalická struktura vzorků MDH.



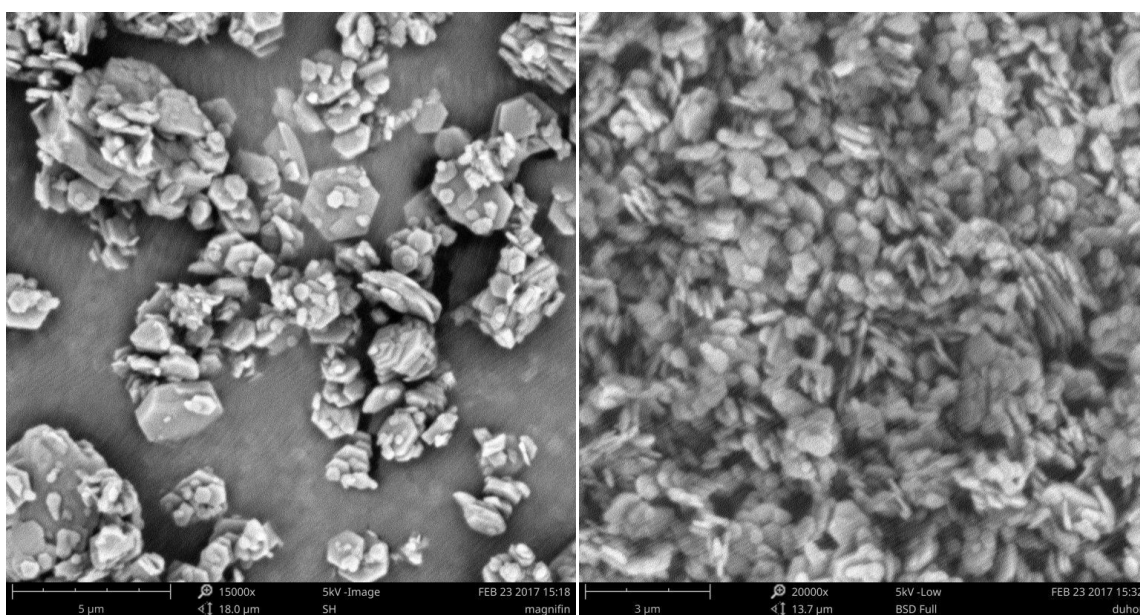
Obrázek 12: XRD analýza vzorků  $Mg(OH)_2$

Rentgenová difrakční analýza potvrdila předpoklad složení materiálů daný jejich výrobou. Vzorky Securoc a Ecopiren se připravují mletím v přírodě se vyskytujícího hydroxidu

hořečnatého Brucitu, který i přes proces třízení může obsahovat zbytky jiných materiálů. Proto se v difraktogramu kromě hlavních charakteristických píků, určujících hydroxid hořečnatý, objevují i píky charakterizující další sloučeniny, příměsi, kterými jsou nejpravděpodobněji vápenec, dolomit a kaolinit. U vzorků Magnifin a Duhor odpovídají získané píky pouze hexagonální krystalické struktuře hydroxidu hořečnatého Brucitu. Čistota je zajištěna syntetickou přípravou obou druhů hydroxidu hořečnatého.

## 6.2 Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie (SEM)

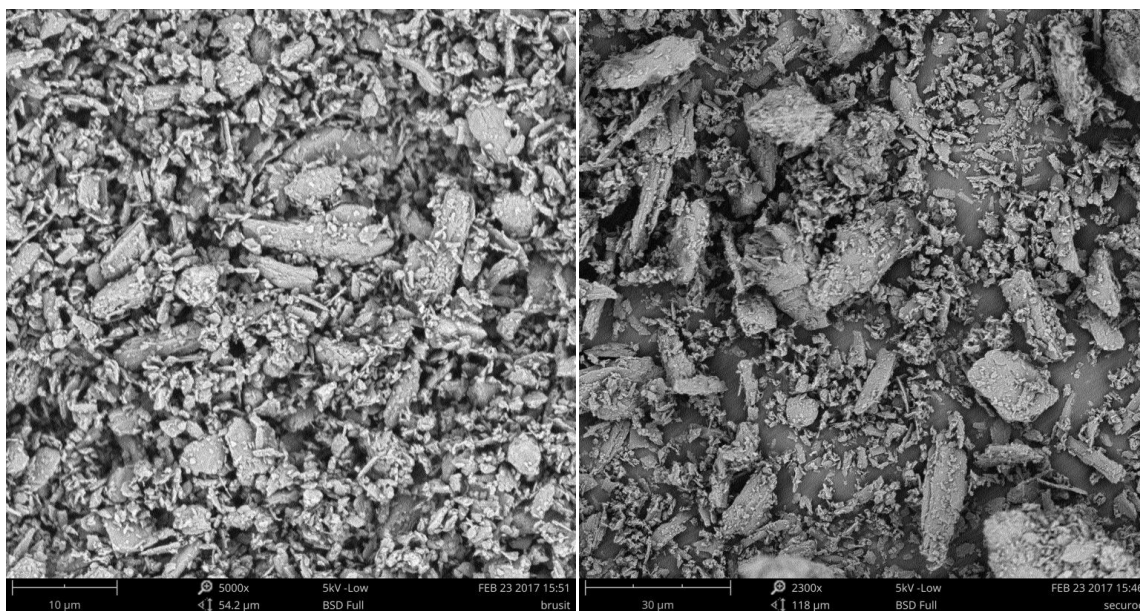
U vzorků retardérů hoření byly s využitím elektronové mikroskopie pozorovány jednotlivé částice, především jejich velikost a tvar. Byl použit stolní rastrovací elektronový mikroskop Phenom Pro s BSED materiálově-contrastním režimem a urychlovacím napětím 5 kV.



Obrázek 13: SEM snímek Magnifinu (vlevo) a Duhoru (vpravo)

Na obrázku 13 lze pozorovat částice Magnifinu a Duhoru. Částice Magnifinu vykazují širokou distribuci velikostí, největší částice mají 3 – 4  $\mu\text{m}$ , střední částice okolo 1  $\mu\text{m}$  a nejmenší částice mají méně než 0,5  $\mu\text{m}$ . Tloušťky částic se také liší, největší tloušťky částic se pohybují do 1  $\mu\text{m}$ . Částice mají navíc tendenci tvořit shluky, vrstvit se na sebe a tvořit mnohačetné aglomeráty. Co do tvaru se však většinou jedná o pravidelné hexagonální destičky deklarované materiálovým listem. Částice Duhoru jsou v porovnání s Magnifinem menší, mají převážně jednotný tvar a stejně jako v předchozím případě se

jedná o hexagonální destičky. Oproti Magnifinu jsou částice velikostně uniformnější. Destičky jsou tenčí a jejich velikost dosahuje necelého mikrometru.



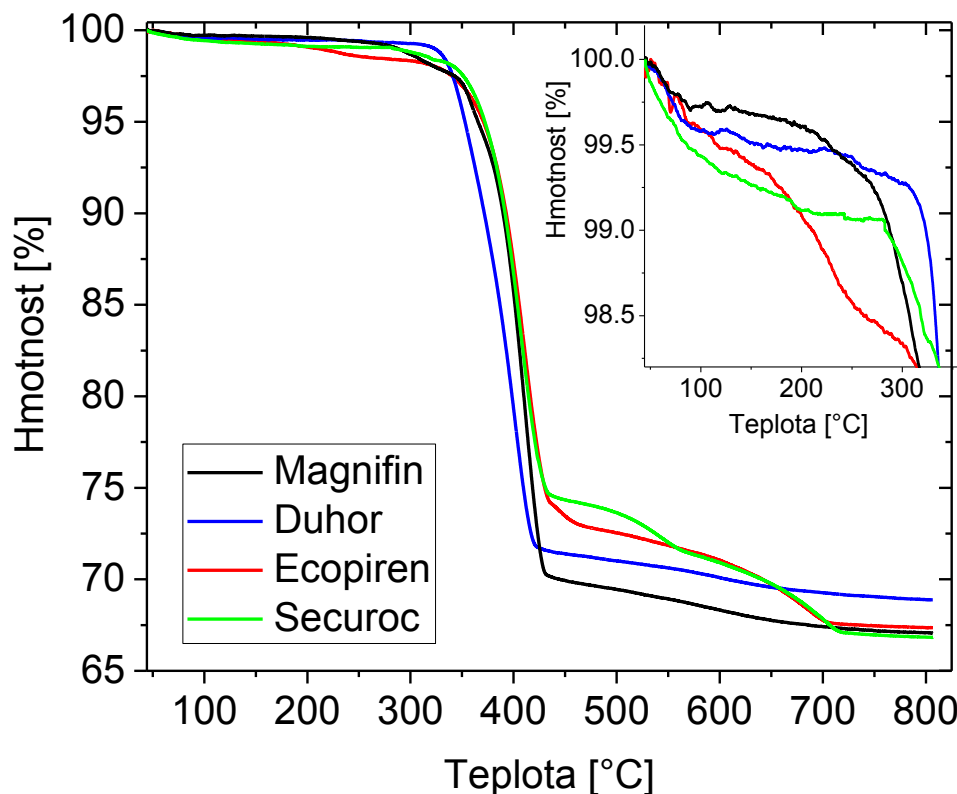
Obrázek 14: SEM snímek Ecopirenu (vlevo) a Securocu (vpravo)

Na snímku 14 jsou porovnány částice Ecopirenu a Securocu. V obou případech je na první pohled patrné, že částice mají širokou distribuci jak velikosti částic, tak i jejich tvaru v důsledku přípravy materiálu mletím, kdy jsou tyto parametry nesnadno ovlivnitelné. Největší částice Ecopirenu mají přes 10 µm, ty nejmenší dosahují přibližně 3 µm. Securoc má největší částice větší než 30 µm, nejmenší částice mají podobnou velikost jako u Ecopirenu.

Porovnáním obrázku 13 a 14 z elektronové mikroskopie jsou patrné dva trendy. U synteticky připravených  $Mg(OH)_2$  jsou částice tvarově uniformnější, pravidelnější s užší distribucí velikostí částic. U hydroxidů hořečnatých připravených mletím jsou částice mnohonásobně větší, nepravidelné, tvarově nahodilé s širokou distribucí velikostí částic.

### 6.3 Termogravimetrická analýza (TGA)

Termogravimetrickou analýzou byl u vzorků retardérů hoření sledován úbytek hmotnosti s teplotou. Ohřev vzorku probíhal rychlostí 10 °C za minutu od počáteční teploty 40 °C do 800 °C. Zvolenou atmosférou u uvedených experimentů byl vzduch. Byl použit simultánní DSC, DTA-TGA přístroj s FTIR a GC-MS. Tato sestava přístrojů umožňuje termickou analýzu s FTIR a GC-MS detekcí vznikajících produktů. Pro účely diplomové práce z této sestavy postačil přístroj pro termickou analýzu LabSys Evo se senzory TGA.



Obrázek 15: Termogravimetrická analýza vzorků  $Mg(OH)_2$

Křivky termogravimetrické analýzy mají u všech hydroxidů hořečnatých podobný trend. Nejprve dochází u vzorků k úbytku hmotnosti, který signalizuje přítomnost především absorbované vody. Tento obsah se u vzorků liší, největší úbytek hmotnosti byl pozorován u Ecopirenu, který nemá povrch částic nijak upraven a je tak více náchylný k absorpci vzdušné vlhkosti. Kromě toho může voda pocházet i z příměsí, jako je kaolinit, které vzorek obsahuje. Přítomnost vody (vodní páry) může způsobovat při zpracování materiálu značné problémy, ať už se jedná o vzhledové vady či zhoršení mechanických vlastností nebo může docházet i ke korozi výrobního zařízení. Proto je vhodné dané materiály před zpracováním vysušit.

Následně, nad 300 °C, dochází k prudkému poklesu hmotnosti, neboť se začíná rozkládat hydroxid hořečnatý a vzniká oxid hořečnatý a voda. Rozklad ustává při teplotách okolo 420 °C. Největšího úbytku v tomto kroku dosahuje Magnifin (cca 30 %), oproti Securocu, u kterého představuje úbytek hmotnosti pouze 26 %. V případě retardérů hoření, které obsahují na povrchu svých částic kyselinu stearovou, dochází i k jejímu rozkladu, a to při teplotě 358 °C. Tato skutečnost by byla zjevnější z první derivace změny hmotnosti v závislosti na teplotě.

U hydroxidů hořečnatých přírodních, připravených mletím, dochází k dalším rozkladným reakcím, při teplotách okolo 500 °C pouze u Securocu a v oblasti 600 – 650 °C u Secorocu i Ecopirenu. S největší pravděpodobností je tento jev zapříčiněn přítomností některých příměsí, které se v těchto materiálech vyskytují. Mohlo by se jednat o různé druhy kaolinu, hydroxid vápenatý a další.

## 7 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH HIF

Při charakterizaci materiálu je důležitá nejen jeho zpracovatelnost a výsledné mechanické a fyzikální vlastnosti, ale v případě střešních hydroizolačních fólií také snížená hořlavost. V následující kapitole byly připravené směsi různými metodami testovány na všechny tyto vlastnosti.

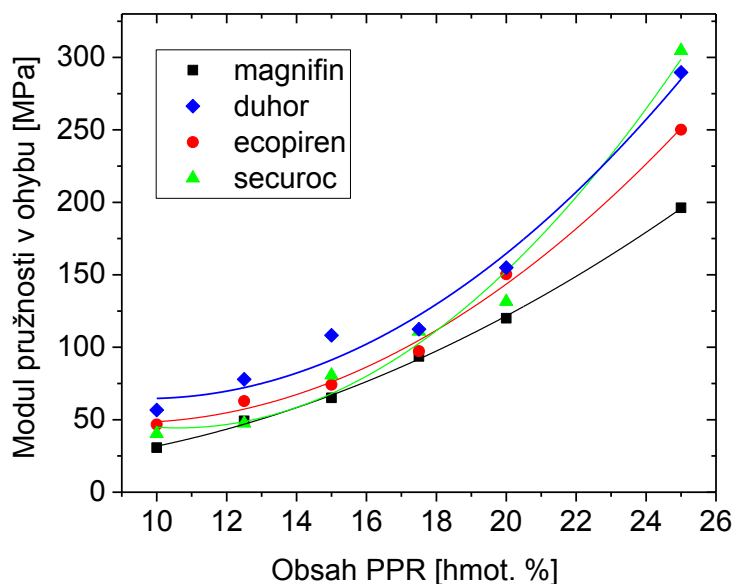
### 7.1 Mechanické vlastnosti

Pro měření mechanických vlastností byl použit univerzální zkušební stroj Testometric M350-5CT pro testování mechanického chování, přičemž zkoušené materiály byly podrobeny zkoušce v ohybu a tahu.

#### 7.1.1 Ohyb

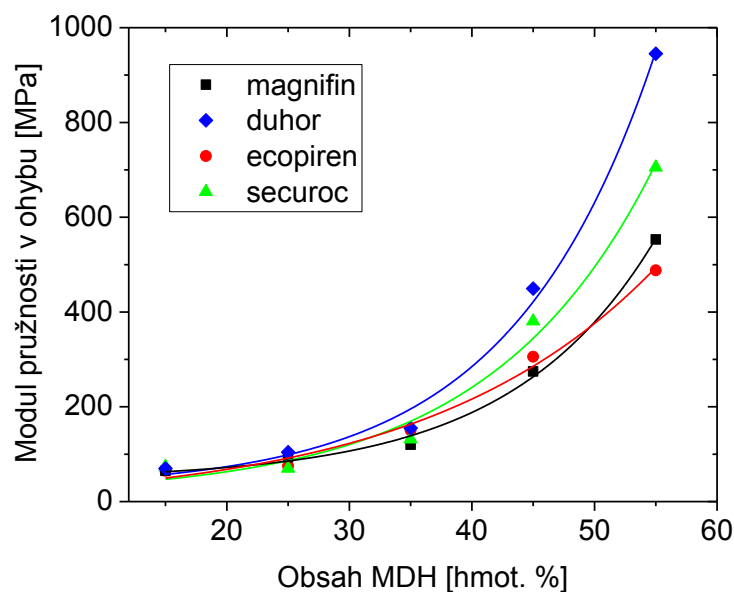
Pro měření modulu pružnosti v ohybu vzorků HIF byla použita metoda tříbodového ohybu dle normy ČSN EN ISO 178. Byla připravena tělíska tvaru kvádrů o rozměrech  $80 \times 10 \times 4$  mm a podmínky měření byly následující:

- Rozpětí podpěr 64 mm
- Rychlost zatěžování 2 mm/min
- Bez předzátěže



Obrázek 16: Závislost modulu pružnosti v ohybu na obsahu PPR – série A

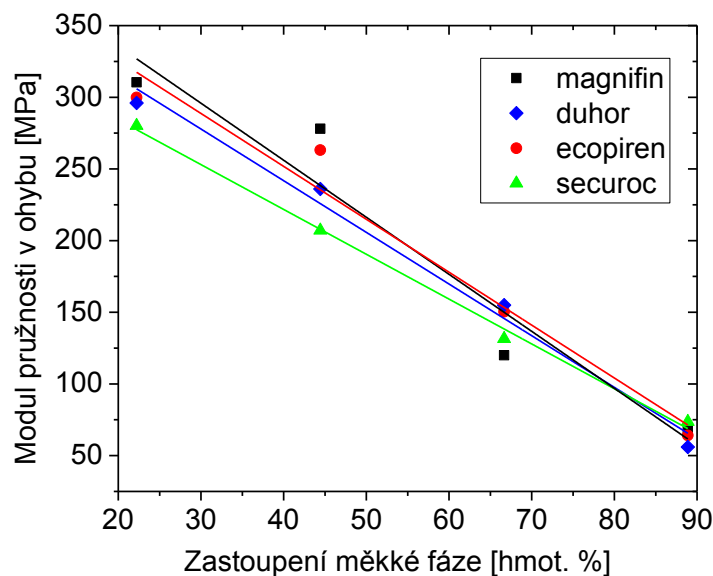
Na obrázku 16 je znázorněna závislost modulu pružnosti v ohybu při konstantním hmotnostním zastoupení komerčních MDH ve vzorcích HIF (série A) a měnícím se obsahu složky PPR. Jak je patrné z tohoto grafu, s rostoucím hmotnostním zastoupením složky PPR roste modul pružnosti v ohybu u vzorků. Již pro nejnižší plnění složky PPR ve směsi jsou vidět patrné rozdíly modulů pružnosti v ohybu v závislosti na použitém komerčním MDH. Nejvyšších hodnot modulu dosahují vzorky s obsahem Duhoru, nejmenších hodnot pak s Magnifinem. U nejvyššího plnění PPR (25 hmot. %) dosahují vzorky výraznějších rozdílů hodnot modulu pružnosti v ohybu, konkrétněji s obsahem Securocu 304 MPa, Duhoru 290 MPa, Ecopirenu 250 MPa a Magnifinu 196 MPa.



Obrázek 17: Závislost modulu pružnosti v ohybu na obsahu MDH – série B

Zřetelněji lze vidět závislost modulu pružnosti v ohybu na měnícím se hmotnostním zastoupení MDH při konstantním obsahu PPR na obrázku 17. Se stoupajícím obsahem MDH ve směsi roste modul exponenciálně. Při nízkém obsahu MDH (do 25 hmot. %) nevykazují vzorky výrazně rozdílné hodnoty modulu pružnosti v ohybu. U vysoce plněných systémů (55 hmot. %) lze pozorovat významně rozdílné výsledky modulů za použití odlišných typů MDH. Zatímco vzorky s obsahem Duhoru dosahují při tomto plnění hodnot až 945 MPa, další vzorky vykazují hodnoty znatelně nižší. V případě vzorku s obsahem 55 hmot. % Securocu je modul pružnosti v ohybu 705 MPa, s obsahem Magnifinu 533 MPa a s obsahem Ecopirenu 488 MPa.





Obrázek 18: Závislost modulu pružnosti v ohybu na poměru tvrdé (PPR) a měkké (Versify) fáze – série C

Při srovnání modulu pružnosti v ohybu v závislosti na poměru tvrdé fáze, kterou představuje PPR, a měkké fáze Versify je z obrázku 18 patrné, že modul klesá lineárně s rostoucím obsahem měkké fáze. Nejvyšších hodnot (280 – 310 MPa) je dosaženo při poměru tvrdé a měkké fáze 22:78 hmot. %. Nejnižší hodnoty modulu pružnosti v ohybu (56 – 73 MPa) byly naměřeny při poměru tvrdé a měkké fáze 12:88 hmot. %.

Modul pružnosti v ohybu je jeden z klíčových parametrů, určujících výběr vhodné receptury pro použití ve stavebnictví jako hydroizolačních fólií. Produkt musí být dostatečně tuhý, ale zároveň ohebný. Musí být tak ohebný, aby vyrobená fólie byla schopná projít přes technologické vybavení, jakým jsou chladicí, navíjecí a převíjecí válce, aby se nelámala či nedeformovala. Při samotné pokládce musí být HIF dobře aplikovatelná i na nerovnoměrných členitých površích, měla by umožnit kopírování ostrých hran, rohů a měla by být bez tvarové paměti. Z těchto důvodů bylo stanoveno, že moduly pružnosti v ohybu připravených fólií by měly odpovídat hodnotám do 200 MPa.

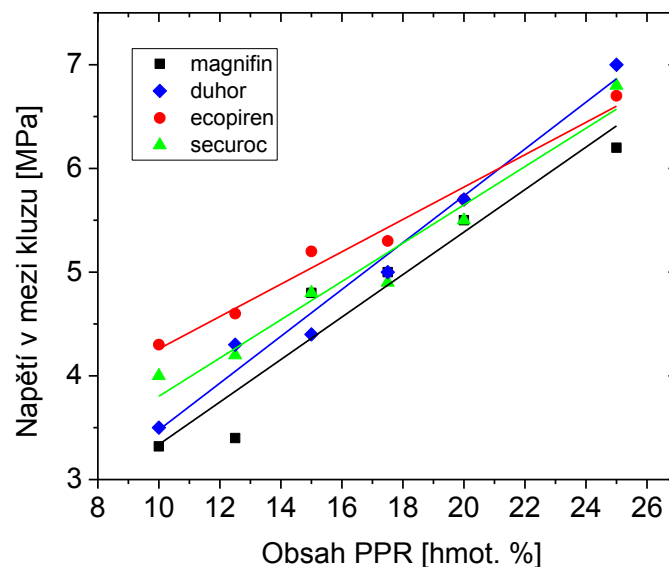
### 7.1.2 Tah

Tahová zkouška byla prováděna na tělískách tvaru lopatky s rozměry pracovní části  $30 \times 10 \times 1$  mm dle normy ČSN EN ISO 527. Měření proběhlo za těchto podmínek:

- První rychlost 1 mm/min
- Druhá rychlost 500 mm/min

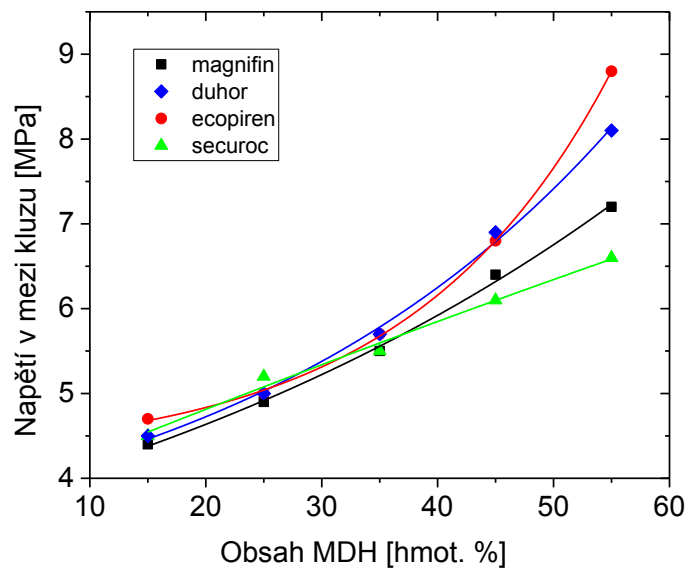
- Změna rychlosti při 5 % protažení vzorku
- Bez předpětí
- Bez průtahoměru

Z tahové zkoušky byly vyhodnoceny veličiny napětí na mezi kluzu, kdy dochází k trvalé plastické deformaci, a prodloužení při přetržení neboli tažnost. Během měření nebyl použit průtahoměr a dané veličiny jsou tedy vztaženy na původní průřez vzorku.



Obrázek 19: Závislost napětí na mezi kluzu na obsahu PPR – série A

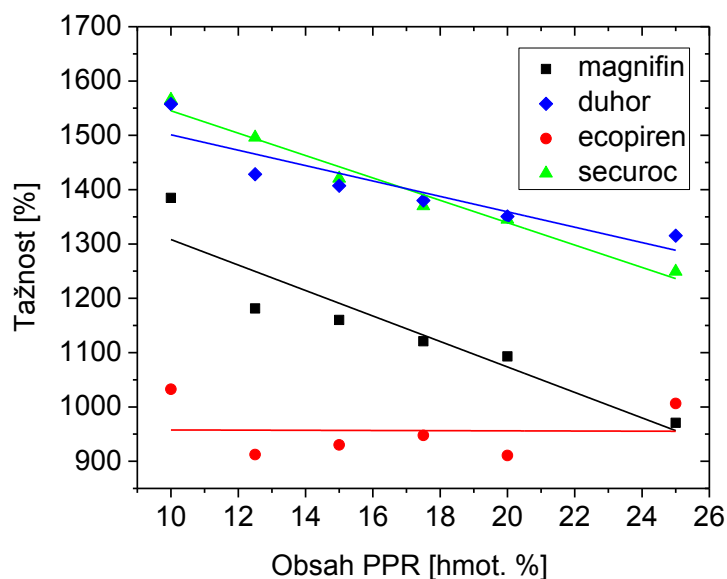
Na obrázku 19 je znázorněna závislost napětí na mezi kluzu na obsahu PPR při konstantním obsahu MDH. Jak je z grafu vidět, s rostoucím obsahem složky PPR roste lineárně i napětí na mezi kluzu. Nejnižších hodnot napětí dosahují ve všech bodech vzorky s obsahem Magnifinu. Nejstrmější průběh nárůstu napětí je zřetelný u vzorků s obsahem Duhoru, zatímco pozvolný nárůst napětí je patrný u vzorků s obsahem Ecopirenu. Při porovnání směsí s nejmenším a největším zastoupením PPR lze pozorovat, že hodnota napětí v mezi kluzu vzrostla v průměru z počátečních 3,5 MPa na 6,7 MPa. Z dat vyplývá, že mezi směsmi, které obsahují různý typ MDH, ale při srovnatelné koncentraci, nejsou výraznější rozdíly napětí na mezi kluzu, ten je ovlivněn obsahem PPR ve směsi.



Obrázek 20: Závislost napětí na mezi kluzu na obsahu MDH – série B

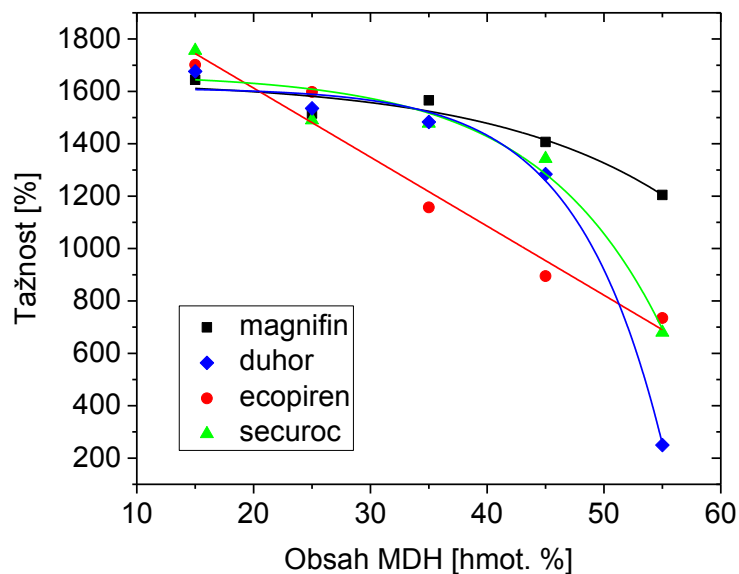
Výraznější rozdíly napětí na mezi kluzu jsou patrné z obrázku 20. Ten popisuje závislost napětí na mezi kluzu na množství různých druhů MDH při konstantním obsahu PPR. Rozdíly v napětí jsou zřetelné při vyšším plnění MDH, nejlépe při obsahu MDH 55 hmot. %. Zatímco vzorek obsahující Ecopiren dosahuje při daném plnění napětí na mezi kluzu 8,8 MPa, vzorek se Securocem pouze 6,6 MPa. Vzorky s Duhorem a Magnifinem dosahují hodnot 7,2 MPa a 8,1 MPa. Z těchto trendů lze usuzovat, že napětí na mezi kluzu je závislé nejen na množství, ale i na typu použitého MDH, což se ale zásadněji projeví až při vysokém plnění.

Z důvodu nepřítomnosti průtahoměru při testech jsou hodnoty napětí na mezi kluzu nepatrně odchýleny od skutečných.



Obrázek 21: Závislost tažnosti na obsahu PPR – série A

U vzorků ze série A i B byla měřena tažnost, jejíž závislost je znázorněna na obrázcích 21 a 22. Z obrázku 21 vyplývá, že tažnost testovaných fólií lineárně klesá se vzrůstajícím hmotnostním zastoupením složky PPR, až na vzorek, který obsahuje MDH Ecopiren. U těchto směsí nemá množství přítomného PPR ve směsi vliv na tažnost. Hodnoty tažnosti toho materiálu jsou velmi nízké a od ostatních směsí s jinými MDH se výrazně liší. Nejvyšších tažností dosahují vzorky s obsahem Duhoru a Securocu. Tažnost vzorku s Magnifinem je nižší, ale zachovává si obdobný trend jako předchozí zmíněné vzorky.



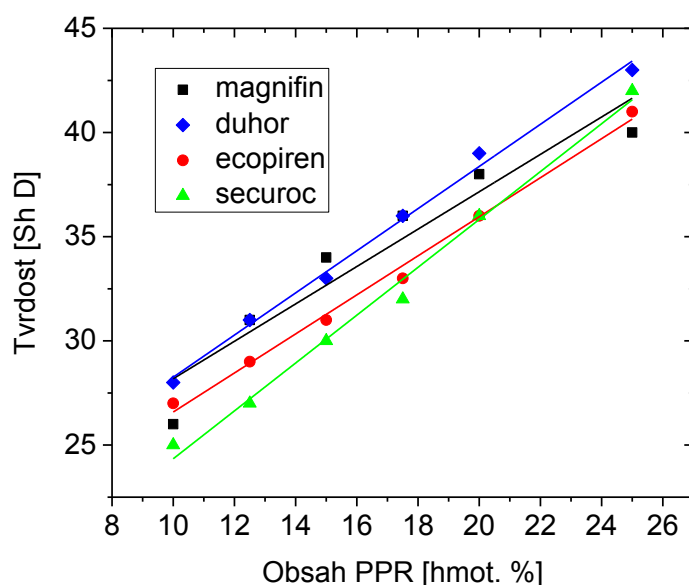
Obrázek 22: Závislost tažnosti na obsahu MDH – série B

Tažnost klesá i v závislosti na stoupajícím hmotnostním zastoupení MDH ve vzorku. Jak lze pozorovat na obrázku 22, u většiny případů klesá exponenciálně, až na vzorek obsahující Ecopiren, kdy tažnost s rostoucím množstvím MDH klesá lineárně. Výrazný pokles tažnosti u třech dříve zmíněných vzorků se vyskytuje při vysokém plnění (55 hmot. %). Nejmarkantnější pokles vykazuje vzorek s obsahem Duhoru, kdy tažnost klesla z hodnoty 1676 % na 250 %. Nejmenší změna tažnosti při tomto plnění se projevila u fólií obsahujících Magnifin, kdy hodnota tažnosti poklesla pouze na 1204 %.

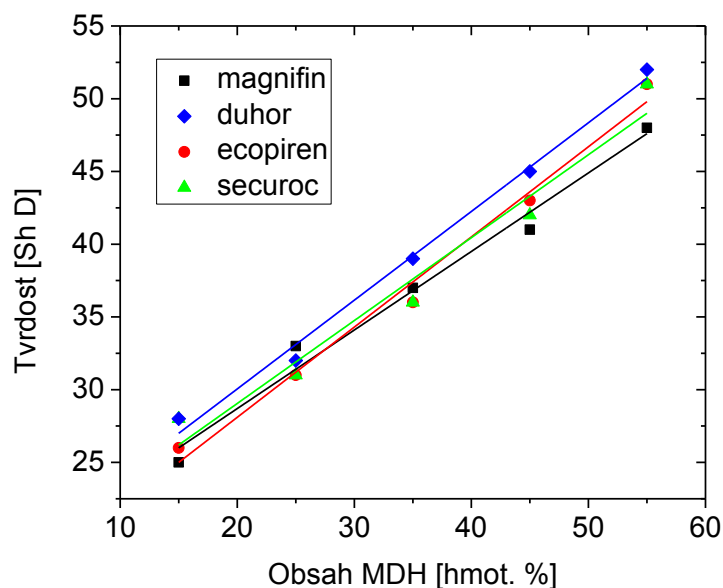
Rozdílné chování v případě Ecopirenu může být vysvětleno tak, že jako jediný použitý retardér hoření nemá upravený povrch částic. Kompatibilita retardéru hoření a polymeru je proto nižší a smáčivost polymeru nemusí být dobrá. Tento stav se může projevit, především při vysokém plnění MDH a vysokém protahování, poklesem tažnosti.

### 7.1.3 Tvrdost

Z dalších mechanických vlastností byla u vzorků zkoumána tvrdost. Měření proběhlo dle normy ASTM D2240. Byla použita metoda Shore D, přičemž odečet hodnoty tvrdosti byl proveden po deseti sekundách od vtlačení hrotu tvrdoměru do vzorku. Rozměry vzorků byly  $10 \times 10 \times 4$  mm.



Obrázek 23: Závislost tvrdosti na obsahu PPR – série A



Obrázek 24: Závislost tvrdosti na obsahu MDH – série B

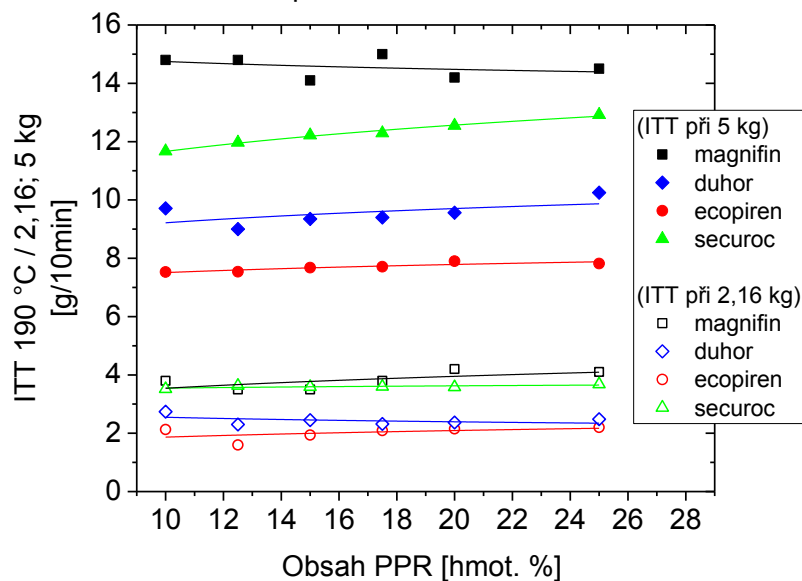
Tvrdość materiálu roste se zvyšujícím se obsahem PPR i MDH, v obou případech lineárně, jak lze pozorovat na obrázcích 23 a 24. Při sledování změny tvrdosti s rostoucím obsahem PPR vidíme, že z původních 26 Sh D vzrostla tvrdost u směsi s nejvyšším zastoupením PPR na průměrnou hodnotu 40 Sh D, v případě směsi s nejvyšším zastoupením MDH dokonce na průměrných 50 Sh D. Nejvyšších hodnot tvrdosti je dosahováno ve směsích s Duhorem, ostatní křivky se prolínají a závisí na stupni plnění. Obecně lze konstatovat, že se všechny materiály chovají podobně, pouze s drobnými rozdíly ve směrnících jednotlivých křivek.

## 7.2 Zpracovatelské vlastnosti

### 7.2.1 ITT

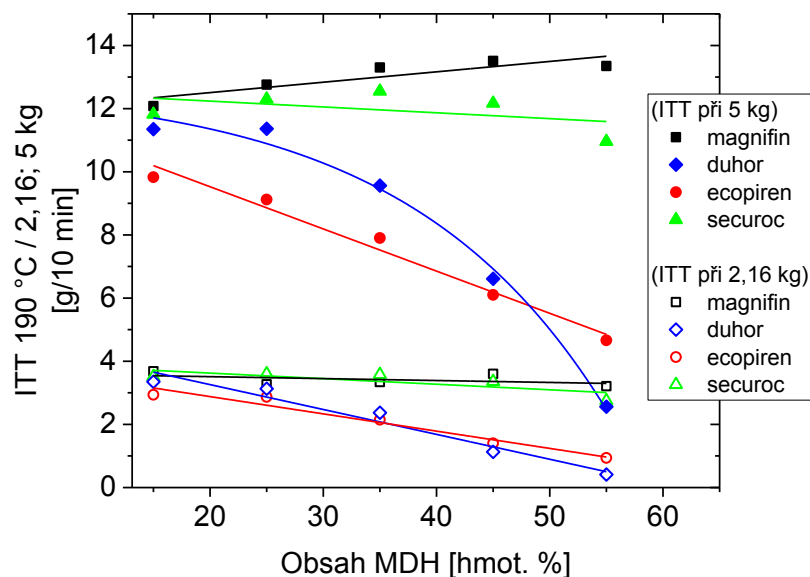
Zpracovatelské vlastnosti byly charakterizovány indexem toku taveniny. Byl použit extruzní plastometr Tinius Olsen MP600. Měření proběhlo dle normy ČSN EN ISO 1133, metodou A, tedy měření hmotnostního indexu toku taveniny. Podmínky měření byly následující:

- Teplota 190 °C
- Závaží 2,16 kg a 5 kg
- Průměr kapiláry 2,096 mm



Obrázek 25: Závislost indexu toku taveniny na obsahu PPR – série A

Indexy toku taveniny pro vzorky ze série A jsou zobrazeny na obrázku 25. Index toku taveniny byl pro vzorky s konstantním obsahem MDH změřen při dvou zatíženích – 2,16 kg a 5 kg. Při nižším zatížení vykazují taveniny nižší ITT pohybující se v rozmezí hodnot 2 – 4 g/10 min. ITT nepatrně roste se stoupajícím obsahem PPR ve vzorku. Při použitém zatížení vykazují nejvyšší hodnoty ITT vzorky obsahující Magnifin, dále Securoc. Směsi s obsahem Ecopirenu a Duhoru mají až dvakrát nižší index toku taveniny než směsi s Magnifinem. Názorněji lze tyto trendy vidět na stejném obrázku při použití vyššího zatížení 5 kg. Nejvyšší ITT mají opět vzorky s Magnifinem, přičemž jeho hodnoty se pohybují v rozmezí 14,2 – 15 g/10 min. Vzorky s obsahem Securocu dosahují hodnot ITT 11,7 – 12,9 g/10 min, u zbylých vzorků je index toku taveniny ještě nižší. U tavenin s obsahem Duhoru byl naměřen ITT 9,4 – 10,3 g/10 min, ale nejmaleji teče tavenina obsahující Ecopiren. S hodnotami ITT pouze 7,5 – 7,9 g/10 min je téměř dvakrát pomalejší než tavenina s Magnifinem.



Obrázek 26: Závislost indexu toku taveniny na obsahu MDH – série B

Extrémní vliv na ITT má výše plnění a typ použitého hydroxidu hořečnatého. Z uvedeného obrázku 26 jsou patrné rozdílné trendy v chování jednotlivých materiálů a to při nižším i vyšším zatížení. První trend popisuje chování taveniny u vzorků s Magnifinem a Securocem. Index toku taveniny při nižším i vyšším zatížení pozvolna roste s rostoucím obsahem Magnifinu, v případě Securocu ITT nepatrně klesá. Druhý trend, také lineární, charakterizuje chování tavenin obsahujících Duhor a Ecopiren, kdy při nižším zatížení ITT s rostoucím obsahem MDH prudce klesá. Při použití vyššího zatížení je pro taveniny s Duhorem tento trend exponenciální. Při tomto zatížení vykazuje nejvyšší hodnoty ITT tavenina s obsahem Magnifinu, a to 12,8 – 13,4 g/10 min. V případě taveniny se Securocem je dosahováno hodnot 11,0 – 12,5 g/10 min. Tavenina s obsahem Ecopirenu zaznamenává značný pokles ITT z hodnoty 9,8 g/10 min na 4,7 g/10 min. Nejprudší pokles ITT a největší vliv na změnu rychlosti tečení za daných podmínek pozorujeme u tavenin obsahujících Duhor. Z počáteční hodnoty 11,4 g/10 min při nízkém plnění MDH klesl index toku taveniny na 2,6 g/10 min při plnění nejvyšším.

Z výše uvedených výsledků vyplývá, že nejvyšších hodnot indexu toku taveniny, které jsou relativně nezávislé na obsahu PPR a MDH při zvolené teplotě, dosahují vzorky obsahující Magnifin. Tento fakt se může jevit jako pozitivní z pohledu ekonomických ukazatelů při zpracování materiálu. Použitím tohoto materiálu je možné dosáhnout vyšší rychlosti zpracování a docílit tak vyšší produktivity výroby. Nevýhodou naopak může být fakt, že při vyšších hodnotách ITT je složitější optimalizace zpracovatelských podmínek a regulace



technologických zařízení. Další vhodnou volbou hydroxidu hořečnatého je použití Securocu, který má o trochu nižší index toku taveniny a je též relativně nezávislý na obsahu PPR a MDH.

V případě použití Duhoru nebo Securocu do směsi mohou nastat značné potíže při zpracování. Jak je patrné z obrázku 26, oba tyto materiály silně ovlivňují tokové chování taveniny. Rizika vyvstávají v případě, kdy by došlo ke změně receptury (vyšší plnění MDH). Hrozbou je i nedostatečná kompaundace a následná špatná homogenita směsí.

Pro přesnější a ucelenější popis chování polymerních směsí u těchto vysoce plněných systémů by bylo žádoucí provést reologická měření v závislosti na teplotě zpracování, která je 200 - 230°C a při rozdílném namáhání (rychlosti smykové deformace).

### 7.3 Hořlavost

Posouzení hořlavosti není lehkou záležitostí, existuje celá řada norem a pravidel, jak provést test hořlavosti a vyhodnotit výsledky. Pro HIF, sloužící jako střešní krytiny, se nehodnotí hořlavost samotné izolační fólie, ale posuzuje se celková skladba střechy.

Nejprve se stanoví požadovaná požární odolnost střešního pláště podle stupně požární bezpečnosti požárního úseku, nad kterým je střecha umístěna a podle možného namáhání střešního pláště přilehlé části objektu požárem.

Nosná konstrukce a jednotlivé materiály vrstev střešního pláště tak musí splňovat požadované požárně-technické vlastnosti, mezi které patří:

- požární odolnost konstrukce
- hořlavost nosné konstrukce
- šíření požáru střešním pláštěm

Střešní plášť se posuzuje z vrchní a spodní strany. Ze spodní strany se charakterizuje požární odolnost a hořlavost. Zde se hodnotí celá skladba střešního pláště od nosné konstrukce po vrchní úpravu, a to v minutách (15 – 180 minut).

Vrchní strana se posuzuje z hlediska šíření požáru v požárně nebezpečném prostoru a mimo požárně nebezpečný prostor. V požárně nebezpečném prostoru musí být konstrukce typu B<sub>ROOF</sub> (t<sub>3</sub>), nehořlavá hmota, nebo se musí prokázat, že nešíří požár a brání vznícení hořlavých částí konstrukce. Mimo požárně nebezpečný úsek musí vyhovět zkoušce typu B<sub>ROOF</sub> (t<sub>1</sub>). Tyto testy se provádějí v certifikovaných laboratořích, jako je např. PAVUS.

Cílem diplomové práce nebylo charakterizovat celé skladby střech, ale pouze posoudit, jak jsou či nejsou připravené fólie hořlavé a připravit takové fólie, které by byly svým složením spíše nehořlavé a nepodporovaly by šíření plamene a proces hoření.

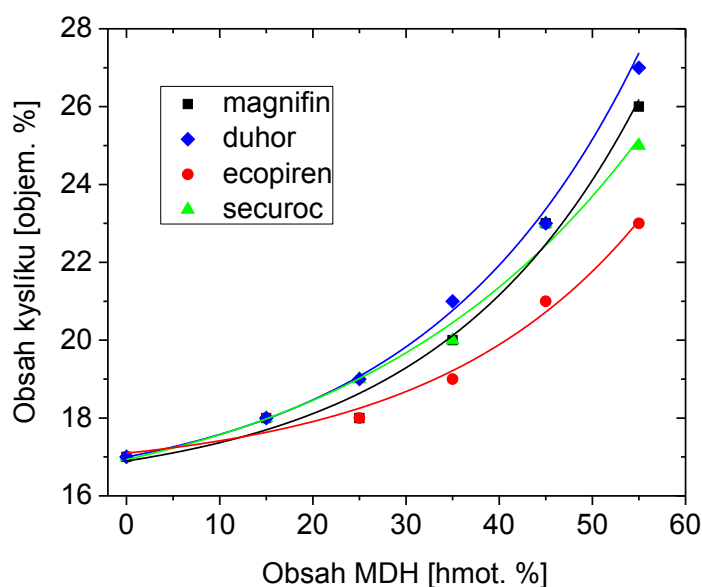
Pro určení hořlavosti byly vybrány dvě laboratorní metody. První stanovující limitní kyslíkové číslo, druhá určující rychlost hoření materiálu v horizontálním směru. Zkoušky hořlavosti byly provedeny pouze u vybraných směsí.

### 7.3.1 Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla

Použitá norma ČSN ISO 4589 definuje limitní kyslíkové číslo jako minimální koncentraci kyslíku v objemových procentech ve směsi kyslíku s dusíkem, přidávané při teplotě  $(23 \pm 2) ^\circ\text{C}$ , která je právě schopna udržovat hoření materiálu za předepsaných podmínek zkoušky. Pro tuto zkoušku byla připravena tělíska typu I o rozměrech  $80 \times 10 \times 4$  mm a byla použita metoda A, tedy zapalování vzorku na horním povrchu.

Kyslíková čísla běžných materiálů se nacházejí v rozmezí 17 – 40. Poměrně značné množství materiálů má kyslíkové číslo vyšší než 21, což přibližně odpovídá obsahu kyslíku ve vzduchu. Bylo by však omylem se domnívat, že tyto materiály ve vzdušné atmosféře obecně nebudou hořet.

Polymery s  $\text{LOI} < 26$  obj. % lze označit za snadno hořlavé, polymery s  $\text{LOI} < 21$  obj. % dokonce za silně hořlavé. Je-li  $\text{LOI} > 28$  obj. % můžeme tyto polymery považovat za samozhášivé.



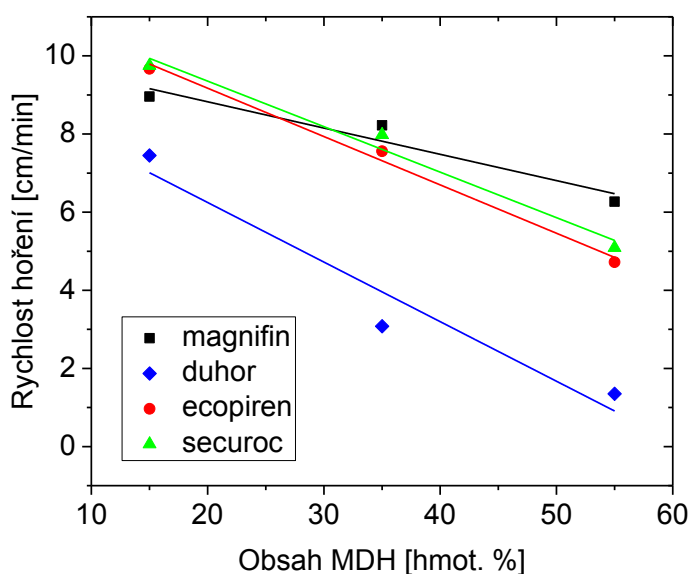
Obrázek 27: Závislost limitního kyslíkového čísla na obsahu MDH

Obrázek 27 popisuje závislost limitního kyslíkového čísla na hmotnostním zastoupení jednotlivých druhů MDH ve vzorcích. Z grafu je patrné, že hodnoty LOI exponenciálně rostou se zvyšujícím se obsahem MDH. Nejvyšších hodnot, tedy nejnižší hořlavosti, je dosahováno u vzorků s Duhorem. Z počátečních 17 obj. % (tabulková hodnota pro čistý PP) se po přidání 55 hmot. % MDH hodnota LOI vyšplhala až na 27 obj. %. Naopak nejnižší hodnoty jsou pozorovány u Ecopirenu, kdy i při nejvyšším plnění je hodnota limitního oxidačního čísla 23.

Z pohledu hořlavosti jsou tedy pro aplikaci střešních hydroizolačních fólií nevhodnější směsi s Duhorem, i když rozdíly nejsou výrazné. I přes relativně vysoké plnění hydroxidu hořečnatého ve vzorcích nedosahují hodnoty úrovně LOI, která by se dala klasifikovat jako samozhášivá či dokonce nehořlavá. Pro zvýšení nehořlavosti by bylo zapotřebí ještě vyššího plnění použitými retardéry.

### 7.3.2 Stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů

Pro stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů byla použita norma ČSN ISO 3795. Tato norma je sice určena pro materiály do interiérů aut, ale v důsledku dostupnosti aparatury a posouzení rychlosti hoření jako vhodné veličiny pro srovnání hořlavosti byla použita i v tomto případě. Navíc materiály v interiérech automobilů musí splňovat velmi přísná kritéria, takže pokud by připravené TPO materiály uspěly i v tomto sektoru, bylo by to výhodou. Zkouška byla prováděna na zkušebních tělíscích o rozměrech  $250 \times 75 \times 1$  mm.



Obrázek 28: Závislost rychlosti hoření na obsahu MDH

Na obrázku 28 jsou znázorněny rychlosti hoření v závislosti na obsahu MDH. V grafu lze pozorovat lineární závislosti, přičemž s přibývajícím množstvím hydroxidu hořečnatého rychlost hoření klesá. Nejmenší změnu rychlosti hoření v závislosti na obsahu MDH vykazují směsi s Magnifinem, kdy je směrnice přímky nejnižší a mezi 15% a 55% přidavkem poklesne rychlost z 8,96 cm/min na 6,27 cm/min. Ecopiren a Securoc vykazují podobný trend, ale větší směrnici a tedy větší pokles rychlosti hoření. U těchto dvou materiálů se rychlost hoření snížila z původní průměrné hodnoty 9,7 cm/min na konečnou průměrnou hodnotu 5 cm/min. Nejlepších výsledků je však dosaženo s použitím Duhoru, u kterého nejenže je rychlost hoření již při nejmenším plnění mnohem nižší (7,45 cm/min), ale i přímka znázorňující chování rychlosti hoření má nejvyšší směrnici a rozdíl mezi nejnižším a nejvyšším plněním je více než 6 cm/min. U nejvíce plněných směsí dosahuje rychlost hoření pouze 1,35 cm/min.

Z pohledu provedených testů hořlavosti vykazuje nejlepší vlastnosti retardace hoření MDH Duhor. Jeho dobrá schopnost inhibovat hoření je způsobena především velkým měrným povrchem ( $6 - 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ), velmi malými uniformními částicemi o velikosti cca  $1,5 \mu\text{m}$  a čistotou, která je minimálně 98 %  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

## ZÁVĚR

Termoplastickou kompaundací byly připraveny tři základní série směsí lišící se obsahem složek Versify, PPR a s různým typem MDH, připraveným synteticky nebo mechanickou cestou mletím. Ve třech případech byl navíc povrch částic retardérů povrchově modifikován, v jednom případě byly částice bez modifikace.

Rentgenová prášková difrakce potvrdila, že v případě MDH Magnifin a Duhor se jedná o velmi čisté hydroxidy hořečnaté, u Ecopirenu a Securocu byly nalezeny příměsi, které neovlivňují pouze barvu materiálu, příp. celé směsi, ale podílejí se určitou měrou na měřené vlastnosti.

Elektronová mikroskopie ukázala, že částice hydroxidu hořečnatého se liší velikostí i tvarem. MDH připravené syntetickou cestou mají částice tvaru pravidelného šestiúhelníku a jsou mnohonásobně menší než částice připravené mletím, které mají navíc zcela nahodilý tvar a velikost částic.

Pomocí termogravimetrické analýzy byly určeny úbytky hmotnosti vzorků související s uvolněním absorbované vody v MDH, se samotnými rozkladnými procesy MDH a následně i příměsí. Z této analýzy bylo určeno množství absorbované vody v MDH. Největší množství bylo zjištěno v případě Securocu a Ecopirenu a při teplotě zpracování 210 °C činilo 0,9 – 1 hmot. %. Přítomnost odpařující se vody může zapříčinit nežádoucí problémy při zpracování, vzhledové vady výrobku, zhoršení mechanických a dalších vlastností výrobku, korozi stroje a jiné. Proto se doporučuje MDH před zpracováním sušit. Dále bylo určeno množství hydroxidu hořečnatého, který se rozkládá na oxid hořečnatý a vodu. Největších hodnot úbytku hmotnosti související s rozkladem MDH dosahuje Magnifin, a to 30 hmot. %.

U připravených směsí byly charakterizovány mechanické vlastnosti, a to modul pružnosti v ohybu, napětí v mezi kluzu, tažnost a tvrdost. Z výsledků testů mechanických vlastností v ohybu je patrné, že typ a množství použitého MDH ovlivňuje hodnotu modulu pružnosti. Stanovený modul pružnosti v ohybu 200 MPa splňují směsi s obsahem MDH do 35 hmot. % v případě Duhoru, v případě Magnifinu do 40 hmot. %. U Securocu a Ecopirenu dosahují směsi této hranice okolo 37 – 38 hmot. % MDH. Napětí na mezi kluzu a tvrdost rostou se stoupajícím obsahem PPR i MDH ve směsi. Rozdíly hodnot napětí v mezi kluzu se projeví až při vysokém plnění MDH ve směsi, která je za požadovanou mezí. Tažnost materiálu naopak s rostoucí zastoupením PPR i MDH klesá. V uvažovaném

intervalu plnění do 40 hmot. % nevykazují materiály rozdílného chování, až na vzorek s obsahem Ecopirenu. Jeho tažnost vykazuje zcela jiný charakter než ostatní materiály. Tento trend může být způsoben absencí povrchové úpravy částic, což vede k nižší kompatibilitě a smáčivosti polymeru. Výsledkem je nižší tažnost i při nižším plnění.

Z výsledků měření indexu toku taveniny je patrné, že typ hydroxidu hořečnatého ovlivňuje míru tečení taveniny. Nejvyšších hodnot ITT při konstantním plnění MDH dosahuje Magnifin, následuje Securoc a Duhor. Ecopiren má až dvakrát nižší ITT než Magnifin. Z pohledu ekonomiky, je žádoucí aby směs měla ITT co nejvyšší. Použitím Magnifinu či Securocu ve směsi je možné dosáhnout vyšších rychlostí zpracování a docílit tak vyšší produktivity výroby.

Dalším hodnoceným ukazatelem byla změna ITT v závislosti na rostoucím plnění MDH ve směsi. Ukázalo se, že v případě Duhoru a Ecopirenu je index toku taveniny silně závislý na množství MDH v tavenině, kdy ITT prudce klesá s přibývajícím množstvím MDH. V případě použití těchto materiálů do polymerů mohou nastat značné potíže při zpracování. Oba tyto materiály silně ovlivňují tokové chování taveniny. Rizika změn tokového chování taveniny vyvstávají v případě, kdy by došlo ke změně receptury (zvýšení/snížení plnění MDH). Hrozbou je i nedostatečná kompaundace a následně špatná homogenita směsí. Je ovšem potřeba podotknout, že ITT bylo měřeno při jiné teplotě, než je teplota zpracování, a proto se získané výsledky mohou od reálných hodnot lišit. Pro určení přesnějšího a ucelenějšího popisu chování polymerních tavenin u těchto plněných systémů by bylo žádoucí provést reologická měření v závislosti na měnící se teplotě a při rozdílném namáhání (rychlosti smykové deformace).

Pomocí metody LOI byla stanovena hořlavost. Výsledky ukázaly, že připravené materiály se i při vysokém obsahu MDH dají klasifikovat jako silně hořlavé až hořlavé. Mezi hodnotami LOI jsou rozdíly v závislosti na použitém MDH, především při nejvyšším obsahu MDH. Přesto výsledky nepřekročí hranici, která by vzorky zařadila do jiné třídy než hořlavé.

Ve zkoušce určující limitní oxidační index i ve zkoušce určující vodorovnou rychlost hoření dosahují nejlepších výsledků materiály s obsahem Duhoru. V případě testů vodorovné rychlosti mají směsi s Duhorem mnohonásobně lepší schopnost inhibovat šířící se plamen než ostatní materiály. Tato schopnost je u něj způsobena především velkým měrným povrchem, velmi malými uniformními částicemi a vysokou čistotou.

Při shrnutí všech uvedených skutečností s úzkou vazbou na mechanické vlastnosti by navrhované směsi měly obsahovat retardér hoření Magnifin v maximálním plnění do 35 hmot. % nebo jako druhou variantu Securoc s plněním do 37 hmot. %. Obsah PPR ve směsi by neměl překročit hranici 22 hmot. %. Zajímavou alternativou z pohledu hořlavosti jsou i směsi s Duhorem. Již při nízkém plnění se výrazně zlepši inhibice hoření a přitom jsou mechanické a tokové vlastnosti v odpovídající kvalitě. Doporučené plnění Duhoru do směsi by nemělo překročit 25 hmot. %.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] DUCHÁČEK, V. *Termoplastické elastomery – Moderní polymerní materiály*. Chemické listy91, 23-29, 1997, [online]. [cit. 2017-02-05]. Dostupné z [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_01\\_23-29.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_01_23-29.pdf)
- [2] BHOWMICK, A., K., STEPHENS, H., L. *Handbook of elastomers*. 2nd ed., New York: M. Dekker, 2001. ISBN 0-8247-0383-9.
- [3] DUCHÁČEK, V., HRDLIČKA, Z. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 4.ed, Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
- [4] *Termoplastické elastomery* [online]. [cit. 2017-02-07]. Dostupné z <https://publi.cz/books/180/23.html>
- [5] DROBNY, J. G. *Handbook of thermoplastic elastomers*. Second Edition. Elsevier, 2014. ISBN 978-032-3221-368.
- [6] MARK, J., E. et al. *The science and technology of rubber*. 4th ed. Amsterdam: Elsevier, 2013. ISBN 978-0-12-394584-6.
- [7] HOLDEN, G. *Understanding thermoplastic elastomers*. Cincinnati: Hanser Gardner, 2000. ISBN 15-699-0289-5.
- [8] HOLDEN, G. et al. *Thermoplastic elastomers*. 3rd ed. Munich: Hanser Publishers, 2004, ISBN 978-1569903643.
- [9] SOMMER, J. G. *Troubleshooting rubber problems*. Hanser Publisher, 2014. ISBN 978-1-56990-553-1.
- [10] CAMPO, E., A. *Industrial Polymers*. Munich: Hanser Publisher, 2008, ISBN 987-3-446-41119-7.
- [11] CORAN, A., Y., PATEL, R. *Rubber-Thermoplastic Composition. Part I. EPDM-Polypropylene Thermoplastic Vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology: 1980, 53(1), 141-150. DOI 10.5254/1.3535023.
- [12] DUBININ, S., DUCHÁČEK V. *Termoplastické vulkanizáty*. Chemické listy 102, 166-172, 2008, [online]. [cit. 2017-02-07]. Dostupné z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008\\_03\\_166-172.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2008_03_166-172.pdf).



- [13] ASAY, R., E. et al. *Blends and alloys of vinyl – technology and applications*. Journal of Vinyl and Additive Technology: 1993, 15(2), 76-81, DOI 10.1002/vnl.730150208.
- [14] CERESA, R., J. *Block and graft copolymers*. Washington: Butterworth, 2013, ISBN 9781258547226.
- [15] *A guide to thermoplastic polyurethanes*. materiál firmy Huntsman [online]. [cit. 2017-03-05]. Dostupné z [http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide\\_tpu.pdf](http://www.huntsman.com/polyurethanes/Media%20Library/global/files/guide_tpu.pdf).
- [16] LEGGE, N., R., *Thermoplastic elastomers – a comprehensive review*. Journal of Polymer Science: 1989, 27(7), 243, DOI 10.1002/pol.1989.140270710.
- [17] *Surlyn, DuPont* [online]. [cit. 2017-02-08]. Dostupné z [http://www2.dupont.com/Surlyn/en\\_US/](http://www2.dupont.com/Surlyn/en_US/).
- [18] KRESGE, E., N. *Polyolefin Thermoplastic Elastomer Blends*. Rubber Chemistry and Technology: 1991, 64(3), 469-480, DOI 10.5254/1.3538564.
- [19] BAŽANT, P. et al. *Vývoj HIF TPO pro asijské trhy*. Průběžná zpráva projektu, Centra kompetence (registrační číslo TE0102016), Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2016.
- [20] PASQUINI, N. *Polypropylene Handbook*. 2nd ed. Munich: Hanser/Gardner Publisher, 2005, ISBN: 978-1569903858.
- [21] NAVRÁTILOVÁ, J. *Problematika stárnutí střešních hydroizolačních folií na bázi TPO*. Diplomová práce. Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009.
- [22] ULTSCH, S. *TPO Waterproofing Systems using Novel Plastomers and Elastomers*. Materiál firmy Dow. [online]. [cit. 2017-04-08]. Dostupné z [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_0543/0901b803805433ed.pdf?filepath=elastomers/pdfs/noreg/777-02401.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0543/0901b803805433ed.pdf?filepath=elastomers/pdfs/noreg/777-02401.pdf&fromPage=GetDoc).
- [23] SEXTON, D. et al. *Plastics innovation from Dow*. International Polyolefins Conference, Houston, Texas, 2004. [online]. [cit. 2017-04-09]. Dostupné z [http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh\\_004d/0901b8038004d4b7.pdf?filepath=versify/pdfs/noreg/746-01301.pdf&fromPage=GetDoc](http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_004d/0901b8038004d4b7.pdf?filepath=versify/pdfs/noreg/746-01301.pdf&fromPage=GetDoc).

- [24] *Successis Insite for Dow's Unice patented catalyst technology*. ICIS Chemical Business, 1997. [online]. [cit. 2017-09-04]. Dostupné z <https://www.icis.com/resources/news/1997/01/04/30144/success-is-insite-for-dow-s-unique-patented-catalyst-technology/>.
- [25] TOLINSKI, M. *Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. Second edition. Elsevier, 2015. ISBN 978-032-3358-842.
- [26] PLOC, A. *Retardéry hoření v kabelové technice*. Bakalářská práce. Fakulta elektrotechnická, Západočeská univerzita v Plzni, 2015.
- [27] *Trojúhelník hoření* [online]. [cit. 2017-02-22]. Dostupné z <http://www.tzb-info.cz/pozarni-bezpecnost-staveb>.
- [28] PETROVÁ, Š. et al. *Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí*. Chemické listy 109, 679-686, 2015, [online]. [cit. 2017-02-15]. Dostupné z [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015\\_09\\_679-686.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf).
- [29] TROITZSCH, J. *Plastics flammability handbook: principles, regulations, testing, and approval*. 3rd ed. Munich: Hanser, 2004. ISBN 978-162-1985-082.
- [30] HORROCKS, A., R., PRICE, D. *Fire retardant materials*. Woodhead Publishing, 2001, ISBN 978-1-85573-419-7.
- [31] LAOUTID, F. et al. *New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites*. Materials Science and Engineering: R: Reports. 2009, 63(3), 100-125. DOI 10.1016/j.mser.2008.09.002.
- [32] ANDERSON, C., E. et al. *Intumescent Reaction Mechanism*. Journal of Fire Sciences: 1985, 3(3), 161-194, DOI 10.1177/073490418500300303.
- [33] LEWIN, M. *Recent Advantaces in Flame Retardancy of Polymeric Materials*. Proceedings of the Conference on Flame Retardancy. Norwalk: 2004, 15, ISBN 1596230274.
- [34] BOURBIGOT, S., DUQUESNE, S. *Fire retardant polymers: recent developments and opportunities*. Journal of Materials Chemistry. 2007, 17(22), 2283-. DOI 10.1039/b702511d.
- [35] MORGAN, A., B., WILKIE, C., A. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. Hoboken: Wiley, 2007, ISBN 978-0-471-73426-0.

- [36] EDWARD, D., W., LEVCHIK, S., V. *Flame retardants for plastics and textiles practical applications*. 2nd ed., Munich: Hanser Publisher, 2016. ISBN 978-1-5231-0128-3.
- [37] LANGEROVÁ, J. *Vliv přísad retardérů hoření na výsledné vlastnosti polymerů*. Diplomová práce. Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009.
- [38] MORGAN, A., B., WILKIE, C., A., *The non-halogenated Flame Retardant Handbook*. Hoboken: Wiley, Scrivener Publishing, 2014, ISBN 978-1-118-68624-9.
- [39] ROTHON, R., N. *Particulate-Filled Polymer Composites*. 2nd ed. Smithers Rapra Technology, 2003, ISBN 978-1-60119-663-7.
- [40] WILKIE, C., A., MORGAN, A., B. *Fire Retardancy of Polymeric Materials*. 2nd ed. London: Press, 2009, ISBN 978-1-42008-399-6.
- [41] *Hydroizolace* [online]. [cit. 2017-03-26]. Dostupné z <http://www.hydroizolace.cz/>.
- [42] ULTSCH, S. *Versatility of Polyolefins in Waterproofing and Roofing Systems*. Materiál firmy Dow. [online]. [cit. 2017-03-26]. Dostupné z [http://www.dow.com/elastomers/lit/ami\\_waterproofing\\_2010.pdf](http://www.dow.com/elastomers/lit/ami_waterproofing_2010.pdf).
- [43] *Hydroizolační fólie pro ploché střechy*. [online]. [cit. 2017-03-27]. Dostupné z <http://www.stavebnictvi3000.cz/clanky/ploche-strechy-4-cast/>.
- [44] ALLANA, K., P. *Critical Review of the Life Span of TPO and PVC*. RCI Hawaii Seminar, 2010. [online]. [cit. 2017-03-28]. Dostupné z <http://socoroofingservices.com/wp-content/uploads/2015/10/Critical%20Review%20of%20TPO%20and%20PVC.pdf>.
- [45] BAŽANT, P. et al. *Vývoj HIF TPO fólie na bázi PP a optimalizace výrobního procesu*. Průběžná zpráva projektu, Centra kompetence (registrační číslo TE0102016), Centrum polymerních systémů, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2014.
- [46] *Innovation drives growth of single ply roofing membranes*. Studie společnosti AMI Consulting, Bristol, 2012.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

TPE	Termoplastický elastomer
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_m$	Teplota tání
TPO	Termoplastický polyolefin
TPV	Termoplastický vulkanizát
PP	Polypropylen
EPM	Etylen-propylenový kaučuk
EPDM	Etylen-propylen-dienový kaučuk
PVC	Polyvinylchlorid
TPU	Termoplastický polyuretan
COPE	Kopolyester
iPP	Izotaktický polypropylen
PP-TPO	Termoplastický polyolefin na bázi polypropylenu
PE-TPO	Termoplastický polyolefin na bázi polyetylen
H•	Vodíkový radikál
O•	Kyslíkový radikál
HO•	Hydroxylový radikál
X•	Halogenový radikál
MDH	Magnezium dihydroxid, hydroxid hořečnatý
ATH	Aluminium trihydroxid, hydroxid hlinitý
UV	Ultra-violet, ultra-fialové (např. záření)
EVA	Etylen-vinylacetát
CPE	Chlorovaný polyetylen
HCl	Chlorovodík, popř. kyselina chlorovodíková

---

PIB	Polyizobutylen
HIF	Hydroizolační fólie
ECB	Etylen-bitumen kopolymer
PE	Polyetylen
XRD	Rentgenová difrakční analýza
SEM	Rastrovací (skenovací) elektronová mikroskopie
TGA	Termogravimetrická analýza
ITT	Index toku taveniny

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

<i>Obrázek 1: Struktura TPE</i> .....	12
<i>Obrázek 2: Závislost tuhosti běžného TPE na teplotě</i> .....	13
<i>Obrázek 3: Schematické znázornění TPU</i> .....	16
<i>Obrázek 4: Struktura ionomerního TPE</i> .....	17
<i>Obrázek 5: Morfologie směsi tvrdého polymeru a elastomeru</i> .....	18
<i>Obrázek 6: Vztah mezi poměrem viskozit dvou komponenta jejich poměrem ve směsi</i> .....	19
<i>Obrázek 7: Struktura TPO-PP (modře – polypropylen, červeně – polyetylen)</i> .....	20
<i>Obrázek 8: Trojúhelník hoření</i> .....	22
<i>Obrázek 9: Aplikační možnosti hydroizolačních fólií</i> .....	30
<i>Obrázek 10: Vrstvy hydroizolační střešní fólie</i> .....	31
<i>Obrázek 11: Postavení materiálů z hlediska hodnoty prodeje v Evropě v roce 2011</i> .....	35
<i>Obrázek 12: XRD analýza vzorků Mg(OH)<sub>2</sub></i> .....	42
<i>Obrázek 13: SEM snímek Magnifinu (vlevo) a Duhoru (vpravo)</i> .....	43
<i>Obrázek 14: SEM snímek Ecopirenu (vlevo) a Securocu (vpravo)</i> .....	44
<i>Obrázek 15: Termogravimetrická analýza vzorků Mg(OH)<sub>2</sub></i> .....	45
<i>Obrázek 16: Závislost modulu pružnosti v ohybu na obsahu PPR – série A</i> .....	47
<i>Obrázek 17: Závislost modulu pružnosti v ohybu na obsahu MDH – série B</i> .....	48
<i>Obrázek 18: Závislost modulu pružnosti v ohybu na poměru tvrdé (PPR) a měkké (Versify) fáze – série C</i> .....	49
<i>Obrázek 19: Závislost napětí na mezi kluzu na obsahu PPR – série A</i> .....	50
<i>Obrázek 20: Závislost napětí na mezi kluzu na obsahu MDH – série B</i> .....	51
<i>Obrázek 21: Závislost tažnosti na obsahu PPR – série A</i> .....	52
<i>Obrázek 22: Závislost tažnosti na obsahu MDH – série B</i> .....	52
<i>Obrázek 23: Závislost tvrdosti na obsahu PPR – série A</i> .....	53
<i>Obrázek 24: Závislost tvrdosti na obsahu MDH – série B</i> .....	54

---

<i>Obrázek 25: Závislost indexu toku taveniny na obsahu PPR – série A.....</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 26: Závislost indexu toku taveniny na obsahu MDH – série B.....</i>	<i>56</i>
<i>Obrázek 27: Závislost limitního kyslíkového čísla na obsahu MDH.....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 28: Závislost rychlosti hoření na obsahu MDH.....</i>	<i>59</i>

**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: Srovnání vlastností PE-TPO a PP-TPO.....</i>	<i>34</i>
<i>Tabulka 2: Rychlost růstu HIF fólií v Evropě v letech 2004-2016.....</i>	<i>36</i>
<i>Tabulka 3: Směsi s fixním obsahem MDH– Série A.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 4: Směsi s fixním obsahem PPR – Série B.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 5: Směsi s fixním obsahem Versify – Série C.....</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 6: Nastavení teplotních pásem při kompaundaci.....</i>	<i>41</i>



## SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Shrnutí výsledků měření

## PŘÍLOHA P I: SHRnutí VÝSLEDKŮ MĚŘENÍ

Směsi s 35% obsahem MDH

SÉRIE A		A1	A2	A3	A4	A5	A6
<b>Versify</b>		55 %	52,5 %	50 %	47,5 %	45 %	40 %
<b>PPR</b>		10 %	12,5 %	15 %	17,5 %	20 %	25 %
<b>MDH</b>		35 %	35 %	35 %	35 %	35 %	35 %
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	Magnifin	30,7	49,2	65,1	93,7	120,0	196,2
	s.o.	0,9	0,1	1,7	3,9	6,2	0,8
	Duhor	56,7	77,9	108,3	112,4	155,0	289,7
	s.o.	2,3	10,1	2,4	2,8	8,3	18,1
	Ecopiren	46,7	62,9	74,2	97,4	150,4	250,1
	s.o.	0,2	0,4	0,9	9,4	5,9	7,7
	Securoc	40,3	47,5	80,7	110,9	131,5	304,7
s.o.	2,1	1,5	2,1	12,2	1,5	3,2	
Napětí na mezi kluzu [MPa]	Magnifin	3,3	3,4	4,8	5,0	5,5	6,2
	s.o.	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3
	Duhor	3,5	4,3	4,4	5,0	5,7	7,0
	s.o.	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
	Ecopiren	4,3	4,6	5,2	5,3	5,7	6,7
	s.o.	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,2
	Securoc	4,0	4,2	4,8	4,9	5,5	6,8
s.o.	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3	
Tažnost [%]	Magnifin	1385	1181	1160	1120	1093	971
	s.o.	73	68	48	61	46	188
	Duhor	1558	1428	1407	1380	1351	1315
	s.o.	72	76	53	37	13	12
	Ecopiren	1033	912	930	948	911	1006
	s.o.	43	91	21	25	101	14
	Securoc	1566	1496	1421	1370	1345	1249
s.o.	17	183	7	41	28	47	
Tvrđost [Sh D]	Magnifin	26,0	31,0	34,0	32,0	38,0	40,0
	Duhor	28,0	31,0	33,0	36,0	38,0	43,0
	Ecopiren	27,0	29,0	31,0	33,0	36,0	41,0
	Securoc	25,0	27,0	30,0	32,0	36,0	42,0

ITT (190 °C / 2,16 kg) [g/10 min]	Magnifin	3,90	3,50	3,30	4,00	4,40	4,10
	Duhor	2,74	2,30	2,45	2,32	2,37	2,48
	Ecopiren	2,13	1,60	1,94	2,09	2,15	2,20
	Securoc	3,52	3,63	3,59	3,60	3,58	3,68
ITT (190 °C / 5 kg) [g/10 min]	Magnifin	14,80	14,80	14,10	15,00	14,20	14,50
	Duhor	9,71	9,00	9,35	9,40	9,56	10,25
	Ecopiren	7,53	7,54	7,68	7,71	7,90	7,82
	Securoc	11,67	11,97	12,22	12,29	12,55	12,92
LOI [obj. % O <sub>2</sub> ]	Magnifin	19,0	21,0	21,0	20,5	20,5	20,0
	Duhor	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0	21,0
	Ecopiren	20,5	21,0	20,5	20,0	21,0	20,5
	Securoc	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0

Pozn. s.o. – směrodatná odchylka

Série s 20% obsahem PPR

SÉRIE B		B1	B2	B3	B4	B5
<b>Versify</b>		65 %	55 %	45 %	35 %	25 %
<b>PPR</b>		20 %	20 %	20 %	20 %	20 %
<b>MDH</b>		15 %	25 %	35 %	45 %	55 %
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	Magnifin	64,8	167,5	120,0	274,6	553,2
	s.o.	2,0	27,0	1,2	13,5	40,0
	Duhor	70,0	104,3	214,6	449,4	945,2
	s.o.	1,6	2,2	8,3	26,9	44,1
	Ecopiren	65,2	75,0	150,4	305,7	488,1
	s.o.	1,5	0,9	5,9	3,7	6,8
	Securoc	73,9	69,8	131,5	380,6	705,4
s.o.	2,2	1,2	1,5	7,1	5,2	
Napětí na mezi kluzu [MPa]	Magnifin	4,4	4,9	5,5	6,4	7,2
	s.o.	0,1	0,2	0,7	0,1	0,1
	Duhor	4,5	5,0	5,7	6,9	8,1
	s.o.	0,2	0,1	0,2	0,3	3,3
	Ecopiren	4,7	5,0	5,7	6,8	8,8
	s.o.	0,2	1,3	0,2	0,2	3,5

	Securoc	4,5	5,2	5,5	6,1	6,6
	s.o.	0,2	0,1	0,1	0,1	2,6
Tažnost [%]	Magnifin	1644	1515	1566	1407	1204
	s.o.	45	112	108	29	49
	Duhor	1676	1535	1483	1284	250
	s.o.	51	26	32	80	124
	Ecopiren	1701	1598	1157	895	735
	s.o.	28	15	45	23	195
	Securoc	1756	1491	1478	1343	680
	s.o.	18	212	112	11	232
Tvrđost [Sh D]	Magnifin	25,0	32,0	37,0	39,0	48,0
	Duhor	28,0	32,0	39,0	45,0	52,0
	Ecopiren	26,0	31,0	36,0	43,0	51,0
	Securoc	28,0	31,0	36,0	42,0	51,0
ITT (190 °C / 2,16 kg) [g/10 min]	Magnifin	3,68	3,27	3,34	3,87	3,21
	Duhor	3,35	3,13	2,37	1,13	0,41
	Ecopiren	2,94	2,87	2,15	1,13	0,94
	Securoc	3,51	3,60	3,58	3,36	2,75
ITT (190 °C / 5 kg) [g/10 min]	Magnifin	12,08	12,76	12,50	13,51	13,35
	Duhor	11,35	11,36	9,56	6,61	2,56
	Ecopiren	9,83	9,12	7,90	5,27	4,66
	Securoc	11,82	12,30	12,55	12,17	10,96
LOI [obj. % O <sub>2</sub> ]	Magnifin	18,0	18,0	20,5	23,0	26,0
	Duhor	18,0	19,0	21,0	23,0	27,0
	Ecopiren	18,0	18,0	21,0	22,0	23,0
	Securoc	18,0	19,0	20,0	23,0	25,0
Rychlost hoření [cm/min]	Magnifin	8,96	-	8,22	-	6,27
	Duhor	7,45	-	3,08	-	1,35
	Ecopiren	9,67	-	7,56	-	4,72
	Securoc	9,75	-	7,98	-	5,09

Série s 45% obsahem Versify

SÉRIE C		C1	C2	C3	C4
<b>Versify</b>		45 %	45 %	45 %	45 %
<b>PPR</b>		40 %	30 %	20 %	10 %
<b>MDH</b>		15 %	25 %	35 %	45 %
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	Magnifin	310,4	278,0	120,0	68,4
	s.o.	2,4	9,1	1,2	1,7
	Duhor	296,0	236,0	155,0	56,0
	s.o.	2,3	25,0	8,3	1,9
	Ecopiren	299,9	263,2	150,4	64,1
	s.o.	13,3	4,6	5,9	8,9
	Securoc	280,2	207,1	131,5	73,7
s.o.	18,1	5,57	1,46	1,35	
Napětí na mezi kluzu [MPa]	Magnifin	8,8	6,4	5,5	3,5
	s.o.	0,3	0,3	0,7	0,1
	Duhor	8,7	7,1	5,7	4,4
	s.o.	0,2	0,2	0,2	0,1
	Ecopiren	10,0	7,0	5,7	4,3
	s.o.	0,5	0,3	0,3	0,2
	Securoc	9,9	7,7	5,5	4,3
s.o.	0,6	0,2	0,2	0,1	
Tažnost [%]	Magnifin	1356	1302	1566	1547
	s.o.	131	57	108	58
	Duhor	1184	1281	1351	1506
	s.o.	66	79	13	19
	Ecopiren	1258	1123	911	661
	s.o.	28	54	101	36
	Securoc	1191	1213	1345	1361
s.o.	55	130	28	93	
Tvrdost [Sh D]	Magnifin	43,0	39,0	32,0	28,0
	Duhor	43,0	39,0	38,0	35,0
	Ecopiren	45,0	42,0	36,0	32,0
	Securoc	43,0	41,0	36,0	33,0
ITT	Magnifin	3,85	3,45	3,34	3,66

(190 °C / 2,16 kg) [g/10 min]	Duhor	3,47	3,23	2,37	1,22
	Ecopiren	2,95	2,77	2,15	1,13
	Securoc	3,61	3,75	3,58	3,23
ITT (190 °C / 5 kg) [g/10 min]	Magnifin	13,34	13,52	12,50	12,66
	Duhor	12,48	11,63	9,56	6,29
	Ecopiren	10,55	9,36	7,90	5,09
	Securoc	12,73	12,98	12,55	11,59