Příprava a charakterizace polymerních směsí s obsahem minerálních retardérů hoření

Bc. Lucie Machancová

Diplomová práce
2019

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Lucie Machancová**
Osobní číslo:	**T16127**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Inženýrství polymerů**
Forma studia:	**kombinovaná**
Téma práce:	**Příprava a charakterizace polymerních směsí s obsahem minerálních retardérů hoření**

Zásady pro vypracování:

Cílem diplomové práce je příprava termoplastického elastomeru (TPE) v různém zastoupení polymerních složek do které bude přimíchán minerální retardér hoření a v některých případech bude retardér částečně nahrazen silikou. U neplněných směsí budou charakterizovány především mechanické vlastnosti. U plněných systémů bude hlavní náplní charakterizace retardace hoření.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. DROBNY, J., G. Handbook of thermoplastic elastomers. Second Edition. Amsterdam: ELSEVIER, 2014. ISBN 9780323221368 2
2. TOLINSKI, M. 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
3. MORGAN, A., B., Wilkie Ch.,A. The Non-halogenated Flame Retardant Handbook. John Wiley & Sons, 2014, 400. ISBN9781118939208

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Bažant, PhD.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2019**

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Příjmení a jméno: ..... Obor: .....

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně .....

.....

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

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

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

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

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

(3) Do práva autorského také nezasahuje 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).

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

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

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

(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

Teoretická část diplomové práce se zabývá termoplastickými elastomery, retardéry hoření a samotnými druhy hoření. V experimentální části byly připraveny směsi na bázi termoplastického elastomeru s použitím minerálního retardéru hoření, konkrétně hydroxidu hořečnatého. V druhém kroku byla do polymerního systému přimíchána silika. Byly charakterizovány mechanické vlastnosti a hořlavost připravených směsí, kde byl pozorován vliv plnění retardérem hoření.

Klíčová slova: termoplastický elastomer, retardér hoření, mechanické vlastnosti

ABSTRACT

The theoretical part of the thesis deals with thermoplastic elastomers, flame retardants and the types of combustion itself. In the experimental part, thermoplastic elastomer based blends were prepared using a mineral flame retardant, in particular magnesium hydroxide. In the second step, silica was compounded in polymer system. The mechanical properties and flammability of prepared mixtures were characterized, where the effect of flame retardant filling was observed.

Keywords: Thermoplastic elastomer, flame retardant, mechanical properties

„Přes překážky ke hvězdám.“

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce, Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D., za pomoc a vedení při tvorbě této práce. Poděkování patří také mé rodině, která mi poskytovala obrovskou podporu nejen při činnostech spojených s touto prací, ale také během celého mého studia, čehož si skutečně nesmírně vážím.

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

OBSAH

ÚVOD **9**
I TEORETICKÁ ČÁST **10**
1 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY **11**
1.1 STRUKTURA TERMOPLASTICKÝ ELASTOMERŮ 11
2 PROCES HOŘENÍ **12**
2.1 ZPOMALOVÁNÍ PROCESU HOŘENÍ PLASTŮ 13
3 DRUHY RETARDÉRU HOŘENÍ **14**
3.1 HALOGENOVANÉ RETARDÉRY 14
3.1.1 Polybromované difenylethery 15
3.1.2 Tetrabrombisfenol A 16
3.2 ANORGANICKÉ RETARDÉRY HOŘENÍ 16
3.2.1 Hydroxidy kovů alkalických zemin 16
3.2.2 Hydromagnesite a Huntite 17
3.2.3 Zinek 17
3.3 RETARDÉRY NA BÁZI FOSFORU 18
3.3.1 Anorganické retardéry s fosforem 18
3.4 RETARDÉRY NA BÁZI DUSÍKU 19
4 TEST HOŘLAVOSTI **20**
4.1 RYCHLOSTI HOŘENÍ MATERIÁLŮ ČSN ISO 3795 20
4.2 HODNOCENÍ HOŘLAVOSTI UL-94 23
4.3 STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA ČSN ISO 4589 25
4.4 KÓNICKÝ KALORIMETR 27
II PRAKTICKÁ ČÁST **30**
5 CÍL PRÁCE **31**
6 POPIS EXPERIMENTU **32**
6.1 POUŽITÉ MATERIÁLY 32
6.2 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH SMĚSÍ 35
6.2.1 Kompaudance 36
6.2.2 Lisování 37
7 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH SMĚSÍ **39**
7.1 MECHANICKÉ VLASTNOSTI 39
7.1.1 Ohyb 39
7.1.2 Tah 41
7.1.3 Tvrdost 44
7.2 HOŘLAVOST 45
7.2.1 Rychlosti hoření materiálů ČSN ISO 3795 45
7.2.2 Kónický kalorimetr 46
ZÁVĚR **50**
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY **52**

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK **55**
SEZNAM OBRÁZKŮ **56**
SEZNAM TABULEK **57**

ÚVOD

Termoplastické elastomery jsou směsi polymerů, které mají při běžných teplotách podobné vlastnosti jako pryž ale, při zvýšené teplotě můžou být opakovaně zpracovány jako termoplasty.

Jedná se o polymerní materiály, které obsahují jak tvrdé, tak měkké domény, které jsou charakteristické různými teplotami zeskelnění T_g nebo teplotami tání T_m.

Tato diplomová práce se zaměřuje na využití termoplastického elastomeru, který je plněný minerálními retardéry hoření. Čistý materiál je hořlavý, proto je nezbytně nutné přidávat do něj jednotlivé retardéry hoření.

Vysoké plnění má však vliv na mechanické vlastnosti materiálu.

Cílem této práce je popsat vlivy námi testovaných retardéru hoření na výsledné vlastnosti vzorku.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 TERMOPLASTICKÉ ELASTOMERY

Termoplastické elastomery jsou směsi polymerů, které mají při běžných teplotách podobné vlastnosti jako pryž ale, při zvýšené teplotě můžou být opakovaně zpracovány jako termoplasty.

Jedná se o polymerní materiály, které obsahují jak tvrdé, tak měkké domény, které jsou charakteristické různými teplotami zeskelnění T_g nebo teplotami tání T_m. [22, 23, 24]

1.1 STRUKTURA TERMOPLASTICKÝ ELASTOMERŮ

Rozdíl mezi TPE a pryží je v rozdílných vlastnostech uzlů sítě, u TPE jsou fyzikální. TPE je velmi oblíbený z hlediska zpracování, jelikož přechod ze zpracovatelské taveniny k pevnému elastickému tělesu je velmi rychlý, vratná a nastává pouhým ochlazením taveniny.

Aby kaučuková směs, při výrobě pryží dosáhla požadovaných vlastností, musí projít vulkanizačním procesem. [23]

Uzly sítě TPE obvykle vytváří dané množství nemísitelných termoplastických domén, dispergovaných v kontinuální elastomerní fázi.

U konvenčních směsí polymerů na rozhraní fázi působí malé síly, u TPE se tvoří fyzikální vazby, jejichž energie je srovnatelná s energií kovalentních vazeb. Domény v TPE jsou mnohem větší, než je tomu u chemických vazeb tvořící uzly sítě v pryžích. Proto domény v tvrdé fáze v TPE působí jako plnivo, které můžou mít příznivé ztužující vlivy na mechanické vlastnosti, zvláště při větších deformacích.

Domény, které tvoří uzly, jsou při pokojové teplotě tuhé a spojují elastomerní řetězce do trojrozměrné sítě. Při zvýšení teploty měknou tvrdé bloky a díky tomu je TPE schopno toku.

Zpracovatelnost TPE ovlivňuje jak molární hmotnost, tak stupeň mísitelnosti mezi měkkou a tvrdou fází. [24]

Aplikace TPE:

Díky vysoké houževnatosti se některé druhy TPE používají k náhradě termoplastů. Nicméně první oblast, ve které se TPE staly komerčně důležité, je náhrada vulkanizačních kaučuků. Přeměna TPE z kapaliny na kaučukové směsi je rychlá a vratná. Tato schopnost dává výrobě možnost produkovat výrobky podobné pryžím.

2 PROCES HOŘENÍ

Hoření je fyzikálně chemická reakce, při které hořlavá látka reaguje vysokou rychlostí s oxidačním prostředkem za vzniku tepla a světla. Je to reakce exotermická. [20]

Jevy provázející hoření:

- Teplo
- Světlo
- Kouř
- Nespálné plyny
- Nespálný tuhý zbytek (popel)

Při hoření se vždy uvolňuje teplo (exotermická reakce). Teplo se odvádí do okolí:

a) Vedením (kondukcí)
b) Spálením (radiace)
c) Prouděním (konvekcí)

Plamen:

- Plamenné hoření nebo žhnutí
- Nesvítivý, svítivý, čadivý
- Kinetický, difúzní
- Stacionární, nestacionární
- Laminární, turbulentní

Trojúhelník hoření

K tomu, aby mohlo hoření probíhat je zapotřebí těchto činitelů:

- **Hořlavá látka -** látky v pevném, kapalném a plynném skupenství, které za určitých podmínek reagují s oxidovadlem a tím se podílí na rozvoji hoření
- **Oxidační činidlo -** oxidačním činidlem většinou bývá vzdušný kyslík, patří sem ale také látky kyslík uvolňující např.: chlór, některé kyseliny
- **Iniciační zdroj -** plamen, jiskra, zdroje vzniklé přeměnou jiné energie na tepelnou

Tyto tři prvky tvoří trojúhelník hoření, vyloučíme-li jednu jeho stranu, pak nemůže k požáru dojít. [20]

Dokonalé hoření - je takové hoření, při kterém je dostatek oxidačního činidla, a při reakci nevznikají produkty, které jsou schopné dalšího hoření.

Nedokonalé hoření - je hoření za nedostatku oxidačního činidla, při této reakci vznikají zplodiny dalšího hoření.

Explozivní hoření - Hoření může probíhat formou výbuchu. Výbuch je rychlá fyzikálně chemická reakce provázána okamžitým uvolňováním velkého množství energie. [20]

Obrázek 1 - Trojúhelník hoření

2.1 Zpomalování procesu hoření plastů

Polymery vyrobené synteticky jsou většinou hořlavé. Při hoření má rozhodující význam kyslík, pouze však jen při větvení řetězce a při oxidaci.

Mechanismus hoření je ovlivňován jak degradačními reakcemi makromolekul, tak dalšími přísadami (plastifikátory, pigmenty, retardéry hoření atd.)

Zapálení může probíhat různými zdroji (plamenem, tepelnou radiací, elektrickou jiskrou atd.), může vznikat žhnutí, uhelnatění, exploze, plamenné hoření. Šíření plamene může být způsobené také stékáním, odkapáváním, nebo odpadáváním hořícího plastu.

Hořlavost polymeru je také způsobeného jejich stavební strukturou, které tvoří polymerní řetězce a povahou vlastních atomů obsažených v jejich makromolekule.

Nejhorší hořlavost mají polymery, které na vývin plynných látek spotřebují co nejvíce tepla a které při oxidaci co nejméně tepla. [21]

3 DRUHY RETARDÉRU HOŘENÍ

Retardéry hoření jsou látky, které zpomalují hoření. Retardéry obsahují alespoň jeden z uvedených prvků: chlor, brom, hliník, bor, dusík, fosfor, nebo křemík.

Podle chemického složení je retardéry možné rozdělit do čtyř skupin:

- Halogenované
- Anorganické
- Na bázi fosforu
- Na bázi dusíku

Další dělení je založeno na druhu vazby s materiálem:

- aditivní (bez chemické vazby na polymer)
- reaktivní (zakomponovány do struktury materiálu pomocí chemické vazby) [1].

3.1 Halogenované retardéry

Typickými představiteli retardéru hoření jsou.

- halogenované parafíny
- halogenované alifatické a aromatické sloučeniny
- halogenované polymery

Obecně platí, že tepelná stabilita látek se snižuje v řadě:

- Bromované aromatické
- Chlorované alifatické
- Bromované alifatické

Chlorované aromatické produkty jsou stabilní, proto nejsou příliš efektivní pro použití jako látky zpomalující hoření.

Halogenované retardéry hoření zasahují do klíčové reakce spalování, kdy volné radikály vodíku a hydroxylu reagují s kyslíkem. [2]

Účinnost bromovaných zpomalovačů hoření spočívá v jejich schopnosti uvolňovat aktivní atomy bromu (nazvané nízkoenergetické volné radikály), do plynné fáze před tím, než materiál dosáhne zápalné teploty. Během hoření se z materiálu uvolňuje vodík, který

se přednostně váže s bromovým radikálem za vzniku bromovodíku. Tento proces zvyšuje spékání polymeru na úkor vzniku těkavých hořlavých produktů. To přispívá ke zpomalení hoření polymeru. Bromové zpomalovače hoření (BFR) jsou rozděleny do tří podskupin v závislosti na způsobu zabudování těchto látek do polymerů:

- Monomery
- Reaktivní přísady
- Aditivní přísady

Bromovaný monomer (bromovaný styren nebo bromovaný butadien) se používá při výrobě bromovaných polymerů, které jsou pak smíchány s nehalogenovanými polymery před polymerací, což vede k polymeru, který obsahuje jak brom, tak monomer.

Reaktivní látky, jako je například tetrabrombisfenol A (TBBPA), jsou chemicky vázány na plasty.

Aditivní látky zpomalující hoření, např. polybromované difenylethery (PBDE), jsou prostě smíchány s již vytvořenými polymery.

Nejpoužívanějšími bromovanými retardanty hoření jsou penta-BDE (polyuretanové pěny), deca-BDE (polyvinylchlorid, textil) a tetrabrombisfenol A (elektronika). [2]

3.1.1 Polybromované difenylethery

Většina polybromovaných difenyletherů je lipofilní, odolná vůči kyselinám, zásadám, teplu, světlu, redukčním i oxidačním reakcím. Tyto organohalogenové aromatické sloučeniny lze rozdělit do tří skupin podle počtu vázaných bromových skupin:

- Penta - bromované difenylethery
- Okta - bromované difenylethery
- Deka - bromované difenylethery (BDE).

Nejuniverzálnějším bromovaným retardantem je deka-BDE neboli BDE-209. Polybromované difenylethery byly první skupinou bromovaných zpomalovačů hoření, které byly detegovány v životním prostředí [3,4].

3.1.2 Tetrabrombisfenol A

Tetrabrombisfenol A (TBBPA) je reaktivní retardant hoření. TBPPA se vyrábí bromací bisfenolu A v organickém rozpouštědle (kovalentní vazba na polymer).

Je využíváno několik derivátů TBBPA:

- tetrabrombisfenol A-bis(2-hydroxyethyl) ether
- tetrabrombisfenol-bisallyl ether
- tetrabrombisfenol-bis(2,3-dibrompropyl ether)
- tetrabrombisfenol-bis(glycidyl ether).[5,6,7].

3.2 Anorganické retardéry hoření

Do této kategorie patří mnoho anorganických látek, které zpomalují hoření nebo působí v synergismu s dalšími retardéry hoření (např. na bázi fosforu, dusíku nebo bromu). Anorganické sloučeniny zahrnují hydroxidy kovů alkalických zemin, oxidy antimonu, boritan zinečnatý, cíničitan, anorganické sloučeniny fosforu a grafit.

3.2.1 Hydroxidy kovů alkalických zemin

Tento typ retardérů je založen na tepelném rozkladu hydroxidů kovů alkalických zemin.

Nejběžnějšími jsou hydroxid hlinitý $Al(OH)_3$ a hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$ [8]. Při jejich hoření dochází k uvolňování inertních plynů (vodní pára), která zředí směs a tím brání exotermní radikální reakci, ke které dochází ve spalovací zóně, absorpci energie díky endotermickému rozkladu (chlazení a zpomalení procesu pyrolýzy), vzniku nehořlavé a odolné vrstvy na povrchu materiálu (popel), která brání uvolňování hořlavých plynů z polymeru a přenosu tepla na polymer [9,10].

Jejich výhodou jsou hlavně jejich relativně nízké výrobní náklady, netoxičnost a snadná manipulace.

Hydroxidy však mají poměrně nízkou účinnost, a proto se musí přidávat ve velkých koncentracích (až 60 %), nebo častěji, v kombinaci s jinými typy látek zpomalujících hoření [11,12].

Anorganické zpomalovače hoření se používají k dosažení požární bezpečnosti.

3.2.2 Hydromagnesite a Huntite

Každý ze dvou minerálů - Hydromagnesit a Huntite (HMH) - jsou samozhášecími přísadami. Tato kombinace poskytuje jedinečný produkt, ve kterém mohou být specifické vlastnosti optimalizovány vybranou těžbou a zpracováním tak, aby vyhovovaly různým aplikacím. Jenou z nejvíce komerčně vyráběnou směsí těchto minerálů nese označení Ultracarb.

UltraCarb má unikátní třístupňový mechanismus zpomalující hoření. Zatímco klasická endotermická ohnivzdorná plniva působí uvolňováním vody v jednom pracovním procesu, UltraCarb funguje takto:

Voda se uvolňuje při teplotách ~ 220 ° C (tepelný rozklad) uvolňování CO_2 při teplotách ~ 330 ° C. Při teplotách ~ 560 ° C se částice UltraCarb hromadí na povrchu hořícího polymeru a vytvářejí stabilní cementový uhlík, který zabraňuje procesu spalování a tím šíření ohně přes spalovací kapky. [29]

3.2.3 Zinek

Hlavní skupinou retardéru hoření obsahující zinek jsou boritany.

Nejvíce je používán $2ZnO\ 3B_2O_3\ 3{,}5H_2O$, který má obchodní název FIREBRAKE ZB. Boritan zinečnatý působí především na oxidy boru. Hlavním materiálem, kde se využívají jeho samo zhášecí vlastnosti je PVC a halogenovaný polyester.

Při jejich hoření se uvolňuje chlorovodík, který reaguje s boritanem za vzniku:

- hydrochloridu zinečnatého

- chloridu zinečnatého

- oxidu boritého

- chloridu boritého.

Sloučeniny zinku v pevné fázi pak podporují tvorbu polymerních řetězců, což vede ke zvýšené tvorbě popela a zároveň k nižší produkci dýmu. Uvolněný oxid boritý stabilizuje popel tvorbou skleněné vrstvy na povrchu [13]. V systémech obsahujících halogen se používá také v kombinaci s oxidem antimonitým či trihydrátem oxidu hlinitého.

Katalyzuje tvorbu popela (vytváří ochrannou vrstvu) a zároveň katalyzuje uvolňování halogenů (tvoří halogenidy zinku a oxyhalogenidy zinku).

V bez halogenovém systému (polyamidy, polyolefiny), může být použit boritan zinečnatý společně s trihydrátem oxidu hlinitého, hydroxidem hořečnatým, červeným fosforem, nebo s polyfosfátem amonným [14,15]. Při spalování materiálů pak vzniká porézní boritanová keramická izolační vrstva.

3.3 Retardéry na bázi fosforu

Retardéry hoření na bázi fosforu zahrnuje

- anorganické (červený fosfor, polyfosforečnan amonný)
- organické (organofosfátové estery, fosfonáty a fosfináty)
- halogenované fosfáty

Retardéry hoření na bázi fosforu mohou působit jak v pevné tak i plynné fázi [16]. Halogenované retardéry působí hlavně v plynné fázi, kde odchytávají volné radikály, čímž potlačují exotermní proces. V pevné fázi působí především nehalogenované retardéry, které iniciují vznik popela díky tvorbě polymeru kyseliny fosforečné [17].

3.3.1 Anorganické retardéry s fosforem

Červený fosfor je velmi účinný u skleněných vláken, termosetů a polyolefinů.

- V polymerech obsahujících pouze kyslík působí pouze v plynné fázi, kde odchytává volné radikály.
- V polymerech obsahujících kyslík i dusík působí červený fosfor i v pevné fázi.

Hojně používaný je polyfosforečnan amonný. [18].
Mezi nevýhody anorganických fosfátových retardantů patří špatná tepelná stabilita, nízká účinnost zhášení, špatná kompatibilita s matricí a vysoká citlivost na vlhkost.
Hlavním cílem je zvýšení odolnosti proti vodě, tepelné stability a zlepšení kompatibility s polymerní matricí [19].

3.4 Retardéry na bázi dusíku

Retardéry na bázi dusíku jsou všestranné a užitečné zpomalovače hoření termoplastů a termosetů.

Jejich hlavní výhodou je, že jsou účinné při nízkých koncentracích. Jsou nekorozivní, vykazují dobrou UV stabilitu, jsou recyklovatelné díky jejich vysoké tepelné stabilitě, vykazují vynikající synergické efekty s běžnými retardéry hoření.

Jednou z jejich hlavních nevýhod je, že se vážou na specifické polymery. Mezi nejpoužívanější retardéry na bázi dusíku patří: polyfosforečnan amonný, soli melaminu (kyanurát, borát, polyfosfát) či aloxyaminy.

Kyanurát je vhodným zpomalovačem hoření polyuretanů, polyesterů, epoxidů a polyamidů. Borát se používá často v kombinaci s fosfáty, kdy vznikne boritanová keramická izolační vrstva. Oblasti jejich využití jsou polyamidy a polyestery. [33]

4 TEST HOŘLAVOSTI

4.1 Rychlosti hoření materiálů ČSN ISO 3795

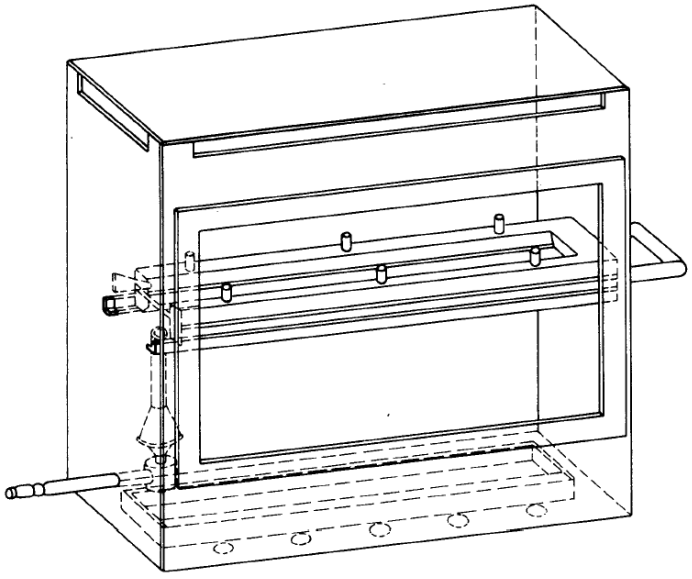
Vzorek je uchycen v držáku ve tvaru U a to ve vodorovné pozici, je vystaven účinku nízkoenergetického plamene po dob 15 s ve spalovací komoře, přičemž plamen působí na volném konci vzorku.

Zkouška nám určuje, zda a kdy plamen zhasne, nebo dobu za kterou plamen urazí měřenou vzdálenost. [24]

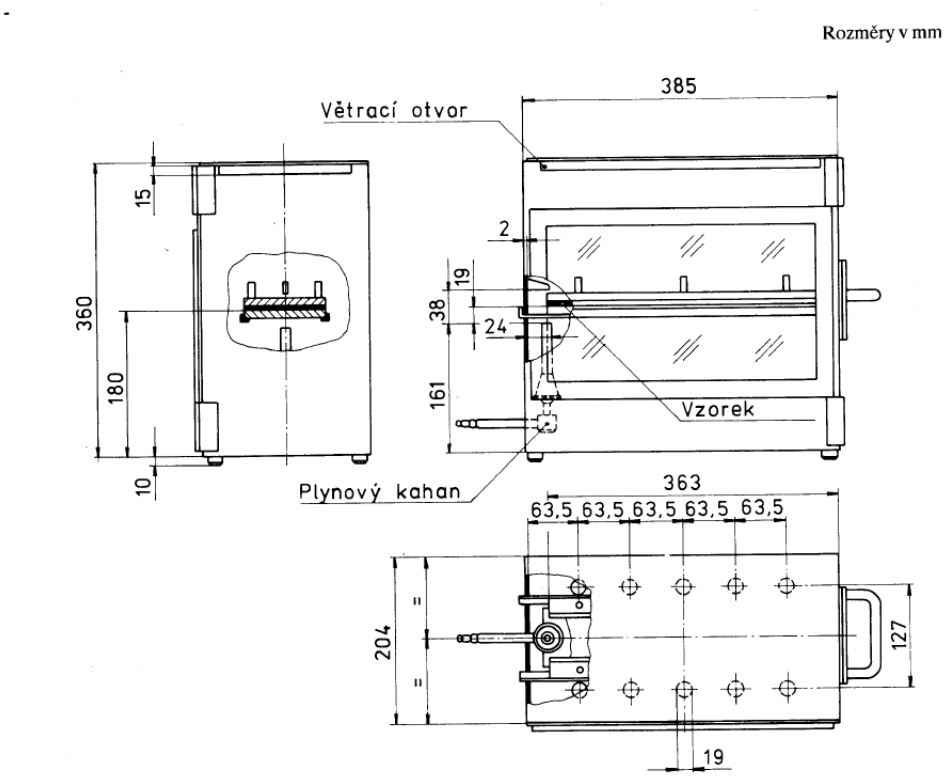
Zařízení:

Spalovací komora: Je vyroben z nerezavějící oceli. Na přední straně komory je ohnivzdorné pozorovací okno, které může zahřívat celou přední část.

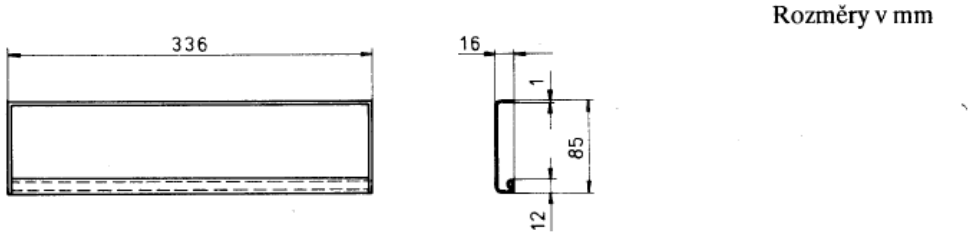
Dno komory a obvod stropu mají větrací otvory. Spalovací komora je uložena na čtyřech nožičkách vysokých 10 mm. Komora může mít na jedné straně otvory pro vložení držáku se vzorkem, na protější straně je otvor pro přívod plynu. Roztavený materiál skapává do misky, umístěné na dně komory, aniž by zakrývala jakýkoliv větrací otvor. [24]



Obrázek 2 - Spalovací komora s držákem vzorku a odkapávací miskou



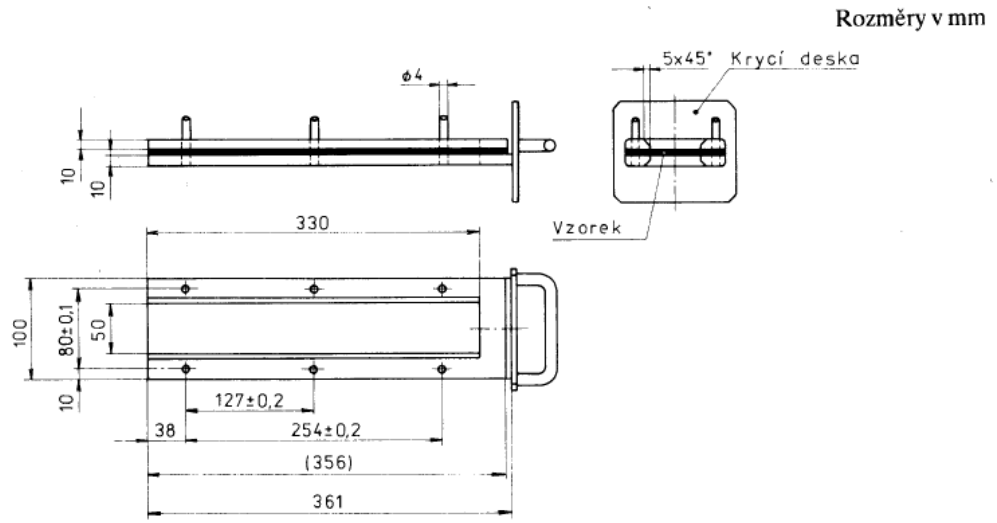
Obrázek 3 - Příklad spalovací komory



Obrázek 4 - Typická odkapávací miska

Držák vzorku: je tvořený dvěma deskami ve tvaru U, desky jsou z korozitvorného materiálu. Spodní rám má čepy, horní rám má otvory pro čepy, aby byla zajištěná pevní fixace vzorku, taky slouží jako měřící body začátku a konce shořelé vzdálenosti. Spodní část rámu musí být upravena pro umístění ohnivzdorných drátů o průměru 0,25 mm, jejichž rozteč je 25 mm. Rovina spodní strany vzorku musí být 178 mm nad základní deskou. Vzdálenost přední

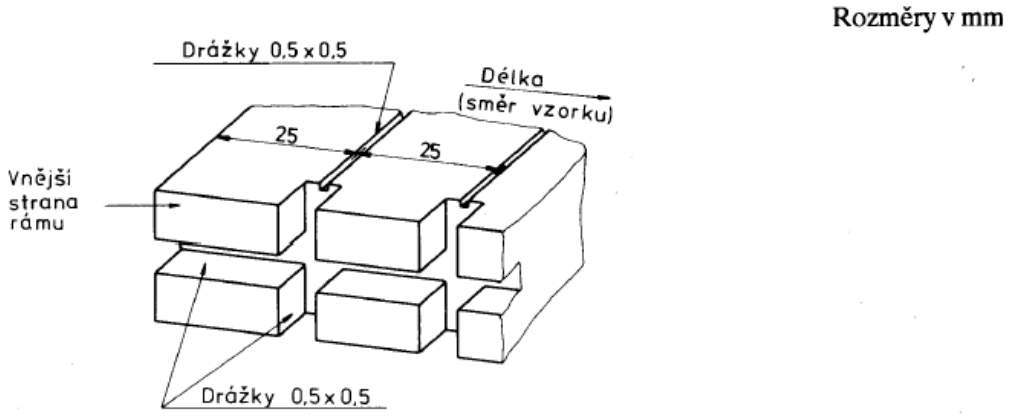
hrany držáku vzorku od konce komory musí být 22 mm, vzdálenost podélných stran držáku vzorku od stěn komory musí být 50 mm. [24]



Obrázek 5 - Držák vzorku

Plynový hořák: Jako zapalovací zdroj se používá Bunsenův kahan s vnitřním průměrem 9,5 mm. Kahan je umístěn ve zkušební komoře tak, že střed trysky je 19 mm pod středem spodní hrany otevřeného konce vzorku.

Zkušební plyn: Plyn přiváděný do kahanu musí mít výhřevnost přibližně 38 MJ/m^3. [24]



Obrázek 6 - Příklad spodní sekce U-rámu určeného pro umístění drátů k podepření vzorku

Kovový hřeben: *musí být* nejméně 110 mm dlouhý se sedmi až osmi hladkými zuby zaoblenými na 25 mm.

Digestoř: Vnitřní objem digestoře je nejméně 20 x, avšak ne vice jak 110 x větší než objem spalovací komory, avšak žádný rozměr digestoře není 2,5 x větší než kterýkoliv z ostatních dvou rozměrů.

Před zkouškou se změří svislá rychlost vzduchu, proudícího digestoří, ve vzdáleností 100 mm před a za konečným místem, kde bude spalovací komora umístěna. Rychlost vzduchu musí být mezi 0,1 m/s a 0,3 m/s. [24]

Vzorky:

Tloušťka vzorku nesmí být větší než 13 mm. Vzorek by měl mít konstantní průřez po celé délce.

Vzorkování:

Ze zkoušeného materiálu se odebere min. 5 vzorků. U materiálu, který mají různé rychlosti hoření v různých směrech materiálu, se odebere 5 vzorků a umístí se do zkušebního zařízení, tak, aby se změřila nejvyšší rychlost hoření.

Jestliže je materiál dodáván v ustálených šířkách, vyřízne se z celkové šířky zkušební kus o délce nejméně 500 mm. Z tohoto kusu se odeberou zkušební vzorky ve vzdálenosti nejméně 100 mm od okraje materiálu a stejně vzdálené od sebe.

Kondicionování: Vzorky jsou kondicionovány nejméně 24 h, ale ne více jak 7 dní při teplotě 23 ºC ± 2 ºC a relativní vlhkosti 50 % ± 5%, v těchto podmínkách musí být udržovány až do doby před zkouškou. [24]

4.2 Hodnocení hořlavosti UL-94

UL-94 slouží jako přípravná indikace přijatelnosti plastu pro použití jako součást zařízení nebo přístroje s ohledem na jeho odolnost. Není určeno, aby byla zohledněna nebezpečí materiálu za aktuálních podmínek.

Test 94HB popisuje metodu horizontální hoření. Metody 94V a 94VTM se používají pro vertikální hoření, což je přísnější test než 94HB. 94HBF a HF se používají pro nestrukturální pěnové materiály. [26, 27]

5VA Povrchové hoření – Hoření se zastaví do 60 sekund po aplikaci plamene po pěti sekundách (větší než ten, který byl použit při testování při vertikálním hoření) po každém z testů. Zkušební vzorky NESMÍ mít propálení (bez díry).

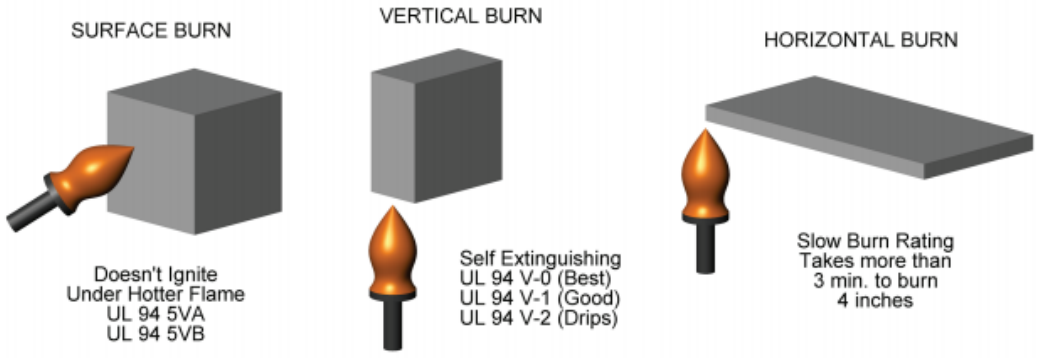
5VB Povrchové hoření - Hoření se zastaví do 60 sekund po aplikaci plamene po pěti sekundách větší než ten, který byl použit při testování při vertikálním hoření) po každém z testů. Zkušební vzorky MŮŽOU mít propálení (díry).

V-0 Vertikální hoření - Hoření se zastaví do 10 sekund po dvou aplikacích po deseti vteřinách po každém z testů. Odkapávání není povoleno.

V-1 Vertikální hoření - Hoření se zastaví do 60 sekund po dvou aplikacích po deseti vteřinách po každém z testů. Odkapávání není povoleno.

V-2 Vertikální hoření - Hoření se zastaví do 60 sekund po dvou aplikacích po deseti vteřinách po každém z testů. Planoucí kapky jsou dovoleny.

H-B Horizontální hoření - Pomalé horizontální hoření na vzorku o tloušťce 3 mm s rychlostí hoření menší než 3 ”/ min. nebo přestane hořet 5” před značkou. Materiály s hodnocením H-B se považují za samozhášecí. [26, 27]



Obrázek 7- Směry hoření

4.3 Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla ČSN ISO 4589

Tento dokument specifikuje obecné požadavky na test kyslíkového indexu (LOI), které jsou dále popsány v ISO 4589-2 a ISO 4589-3.

ISO 4589-2 popisuje metodu pro stanovení minimálního objemového podílu kyslíku a dusíku při teplotě 23 ºC ± 2 ºC, který pouze podpoří spalování materiálu za specifických zkušebních podmínek.

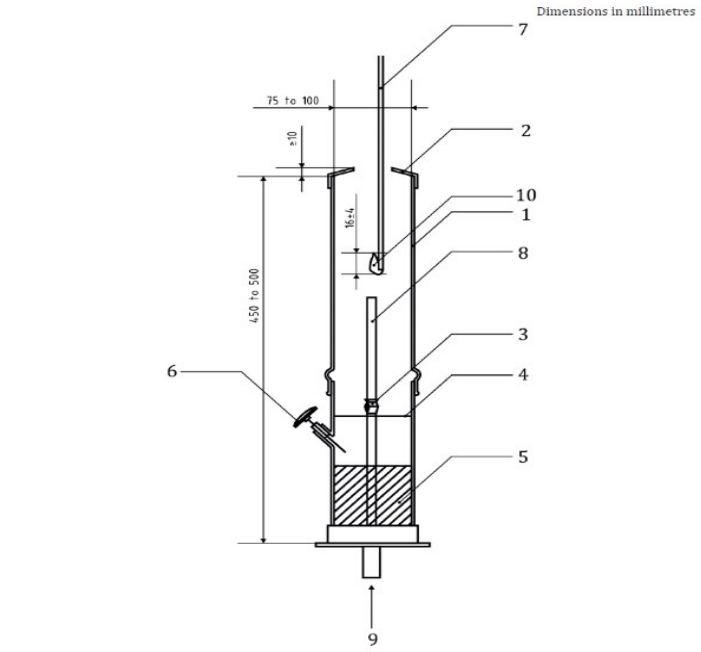
ISO 4589-3 popisuje metody provádění stejného stanovení v rozsahu teplot typicky mezi 25 ºC a 150 ºC (i když mohou být použity teploty až 400 ºC). [28]

Zkoušky:

V ISO 4985 - 2 může být materiál testován buď jako tuhý vzorek nebo jako pružný vzorek ve specifickém držáku, který je namontován v průhledném komínu, ve kterém proudí směs kyslíku a dusíku vzhůru v laminárním vzoru proudění. Po kondicionování vzorku se zkouška provádí při teplotě místnosti.

To představuje test v jeho nejjednodušší podobě. Při postupu zapalování na horním povrchu se nanesený plamen nechá dopadat na horní plochu vzorku po dobu maximálně 30 s, což je periodické odstraňování plamene každých 5 s, aby se zkontrolovalo, zda vzorek spaluje. To také zajišťuje, že se teplota vzorku nadměrně nezvýší, protože by to snížilo hodnotu LOI.

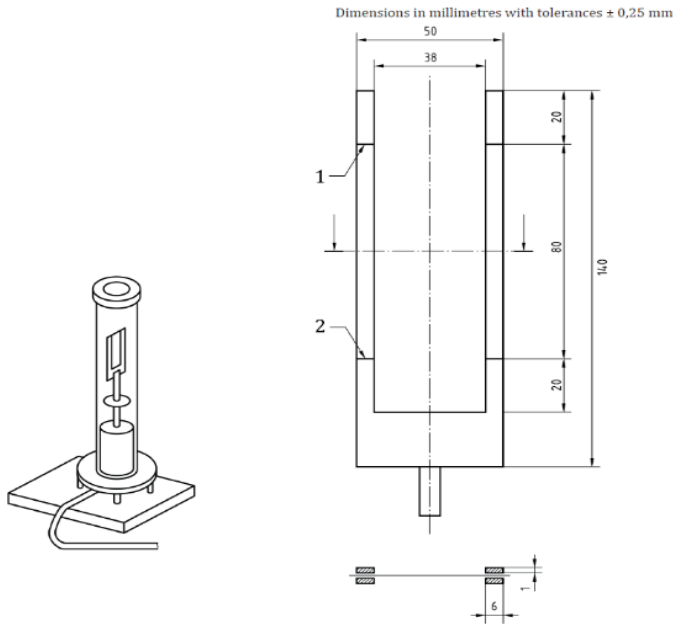
Při vznícení se plamen nechá dopadat do hloubky přibližně 6 mm nad svislými stranami vzorku. V tenkovrstvém postupu je fólie zabalena do spirály 45º kolem tyče a přilepena, poté co je tyč natažena a horní konec vzorku. Je odříznut ve vzdálenosti 20 mm od vrcholu. [28]



Key

1	chimney	6	optional temperature measurement device
2	chimney cap	7	tube
3	specimen holder	8	test specimen
4	wire-mesh debris screen	9	oxygen/nitrogen mixture
5	diffuser and a mixing chamber	10	flame igniter

Obrázek 8 - Typický přístroj pro stanovení kyslíkového indexu



Key

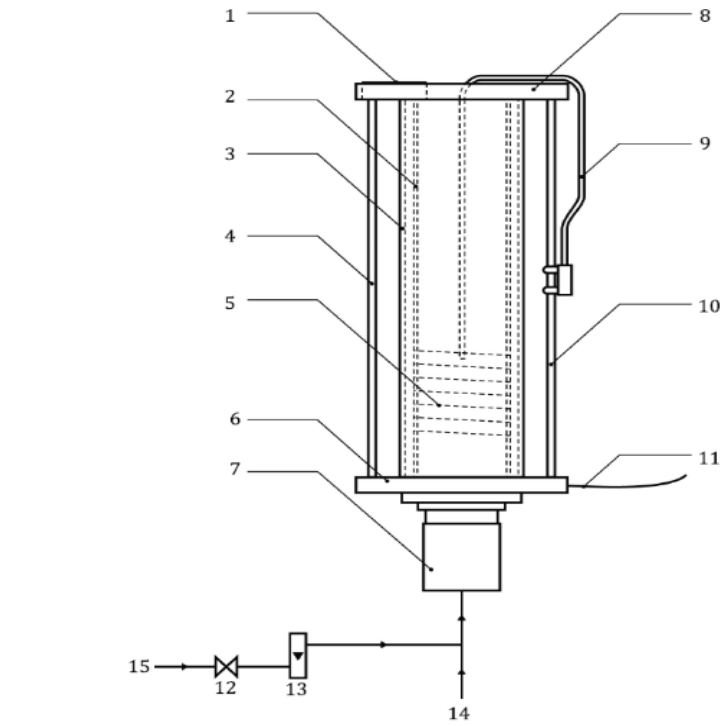
1 upper reference mark

2 lower reference mark

NOTE The test specimen is held securely along both upright edges between forks made of stainless steel.

Obrázek 9 - Nosný rám pro samonosné zkušební vzorky

V ISO 4589-3 je materiál testován identickým způsobem, s tou výjimkou, že se zkouška provádí ve vyhřívané koloně, ve které se zahřívá jak vstupní plyn procházející kolem sloupu. Na začátku zkoušky se vzorek a držák vzorku předehřívají v proudu plynu po dobu 240 s ± 10 s, aby mohly před testováním dosáhnout teplotní rovnováhy. Plamen se aplikuje po stejnou dobu jako v ISO 4589-2. [28]



Key

1	1,5 mm diameter mineral-insulated control thermocouple for column heater	9	3 mm diameter mineral-insulated chromel-alumel thermocouple clad in stainless steel
2	glass test column	10	tie lod
3	outer glass column	11	column heater power cable
4	tie rod	12	on/off valve
5	nickel-chromium alloy wire wound to form column heater	13	flowmeter
6	bottom end-plate	14	gas control devices (see ISO 4589-2:2017, 5.4)
7	preheater and base of assembly	15	air
8	top end-plate		

Obrázek 10 - Typicky vytápěný komín

4.4 Kónický kalorimetr

Parametr rychlosti uvolňování tepla (HRR – Heat Release Rate, RHR – Rate of Heat Release) je považován za jednu z nejpodstatnějších požárně technických charakteristik v současnosti. Tato veličina charakterizuje velikost požárního nebezpečí, udává míru hořlavosti materiálu a může sloužit jako nástroj při modelování a simulaci rozvoje požáru. V tomto ohledu figuruje HRR jako stěžejní vstupní údaj pro široké spektrum nástrojů hodnotících požární

rizika a ovlivňuje prakticky všechny ostatní kvantifikovatelné proměnné související s požárem [36]. Významnou předností rychlosti uvolňování tepla je fakt, že tato charakteristika neuvádí pouze celkové množství uvolněného tepla, ale vyjadřuje i jeho časovou závislost v průběhu rozvoje požáru.

Důležitost tohoto parametru spočívá především v jeho podstatném vlivu na životní podmínky v místě zasaženém požárem. Všechny ostatní požárně technické charakteristiky mají na tuto okolnost řádově menší význam než HRR [37].

V souvislosti s HRR je ovšem potřeba zmínit i další důležité veličiny, pomocí kterých lze popsat požár a které z parametru HRR primárně vycházejí. Patří mezi ně celkové uvolněné teplo, průměrná rychlost emise tepla nebo například index rozvoje hoření.

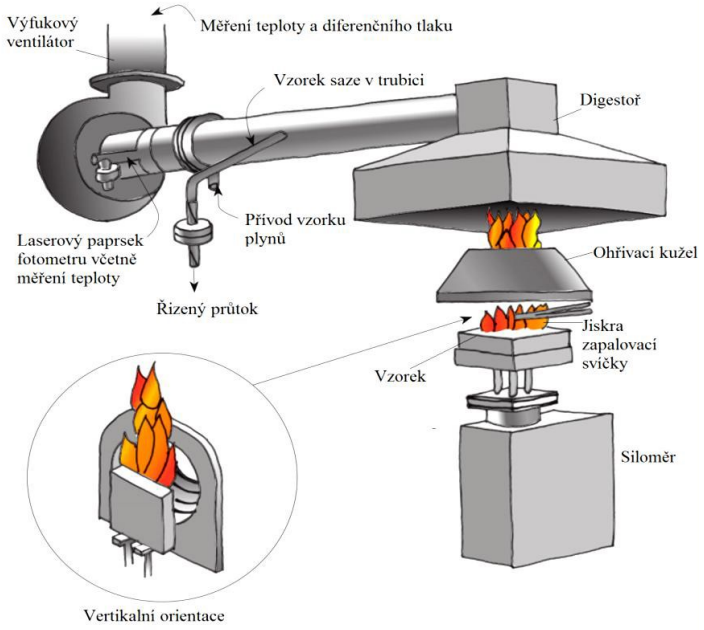
Celkové uvolněné teplo (THR – Total Heat Release) vyjadřuje, kolik tepla se z materiálu uvolní během celého procesu hoření. Ve vztahu k HRR se jedná o plochu pod její křivkou. S THR přepočteným na jednotku plochy se lze v české legislativě setkat také v problematice odstupových vzdáleností při určování „požární otevřenosti“ fasád.

Průměrná rychlost emise tepla (ARHE – Average Rate of Heat Emission) vyjadřuje průměrné množství uvolněného tepla v určitém časovém kroku. Ve vztahu k HRR se tedy jedná o průměrnou hodnotu uvolněného tepla mezi dvěma body na časové ose. Křivka ARHE do jisté míry vyrovnává výkyvy na křivce HRR, a zlepšuje tak orientaci na grafu (na křivce ARHE jsou v tu chvíli patrné pouze hlavní změny vývinu tepla v čase), popřípadě vyruší vrcholy, které nezabírají výrazný časový úsek, a tudíž nedojde k významnému přenosu energie do okolí. Rozlišovací schopnost (přesnost) ARHE závisí na zvoleném časovém kroku: pokud by časový krok byl limitně malý, pak by ARHE odpovídalo HRR, pokud by časový krok byl příliš dlouhý, může dojít k nežádoucímu zjednodušení (v nejzazším případě, kdy by časový krok zabíral celý proces hoření, by ARHE bylo nulové);

Maximální rychlost emise tepla (mARHE – maximal Average Rate of Heat Emission) odpovídá maximální zjištěné hodnotě ARHE [38, 39, 40].

Kónický kalorimetr je zkušební zařízení pro sledování rychlosti vývoje tepla, úbytku hmotnosti, produkce kouře, CO, CO_2, stanovení kritického tepelného toku a efektivní výhřevnosti. V této zkoušce se také měří doba do zapálení (trvalé hoření).

Dynamická rychlost produkce kouře se vypočítá z měření útlumu paprsku laserového světla proudem spalovaného produktu [34].



Obrázek 11 - Schéma zařízeni pro metodu kónického kalorimetru

Zkušební zařízení:

Zkušební přístroj se skládá z několika základních součástí:

- vah pro měření úbytku hmotnosti
- upevňovacího rámu na vzorek
- piezoelektrického zdroje jiskry
- kónické topné spirály
- odvodního potrubí s analyzátory jednotlivých veličin (proudová rychlostní sonda, laserový fotometr, měření koncentrace O_2, CO a CO_2) [35].

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem práce je příprava termoplastického elastomeru (TPE) s různým typem minerální retardér hoření.

Budou sledovány následující vlivy na fyzikálně mechanické vlastnosti:

- Vliv složení polymerní matrice
- Vliv plnění retardérů
- Typ retardérů
- Velikost částic retardérů
- Vliv povrchové úpravy
- Přídavek siliky

6 POPIS EXPERIMENTU

6.1 Použité materiály

Jako polymerní matrice byla zvolena kombinace polypropylénu s termoplastickým elastomerem (TPE). Typ TPE byl použit Versify 3401 od firmy Dow Chemical, který je blokovým kopolymerem etylenu a propylenu s převažující propylenovou složkou. Jako vyztužující složka byl vybrán statistický kopolymer polypropylenu PPR 6290 od firmy Total Refining & Chemicals bez obsahu kluzných a antiblokovacích činidel.

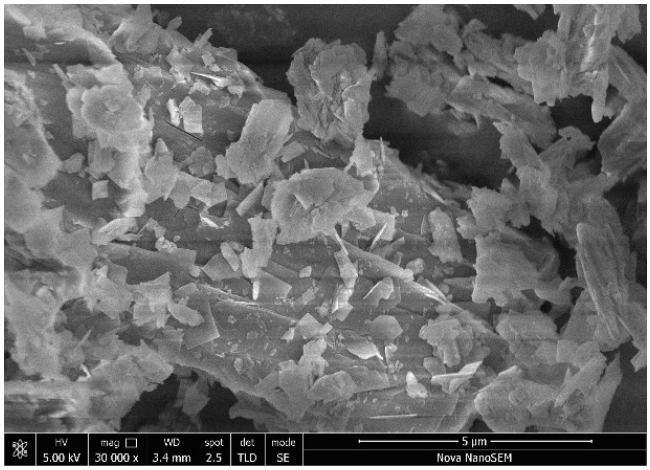
Pro sledování vlivů na vybrané fyzikální mechanické vlastnosti byly zvoleny retardéry hoření různých typů, velikosti částic, povrchových úprav aj. Jako retardéry hoření byly použity hydroxidy hořečnaté (MDH), Hydromagnesite a Huntite (Ultracarb) a oxid křemičitý (Sidistar).

Ecopiren 3,5 C a Ecopiren 3,5 NP

Jemné bílé prášky hydroxidu hořečnatého. Vyrábí se ze selektivně těženého přírodního hydroxidu hořečnatého, mletím a tříděním. Používají se jako samozhášecí plnivo pro polymerní materiál pro dosažení vysokého kyslíkového indexu (LOI) a pro zajištění absorpce kouře a toxických plynů. [30]

Chemické a fyzikální vlastnosti:

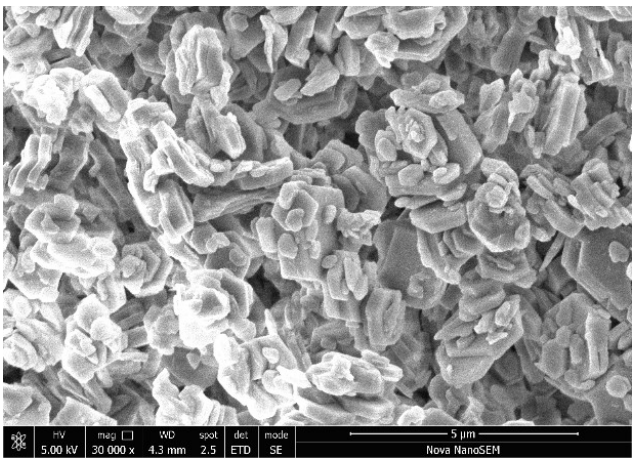
Indikátor:		***Obsah:***
$MgO/ Mg(OH)_2$	%	64,0/ 92,8 min.
(příměsi CaO,SiO_2, Fe_2O_3)		
Velikost částic, (μm); (Mastersizer)	D_{90}	9-11
Rozsah povrchové plochy,	m^2/ g	9-11
Povrchová úprava typu; 3,5 C	(kyselina stearová), %	1,5
Povrchová úprava typu; 3,5 NP	(druh silanu), %	1,0
Vzhled výrobků	Bílý, jemný, homogenní prášek	



Obrázek 12 - Ecopiren

Magnifin H-5 NV

Magnifin je vysoce čistý hydroxid hořečnatý s vysokou sypnou hustotou, který prošel speciální chemickou povrchovou úpravou. Tento patentovaný výrobní postup se používá k vytvoření jednotné velikosti jemných částic a pravidelné krystalové struktury o velikostí částic D_{90} = 2,4 - 4,4 µm, tvořící pravidelné hexagonální destičky. Díky nízké povrchové energii je minimalizována tendence tvořit aglomeráty. Měrný povrch částic je 2 – 5 m^2/g.



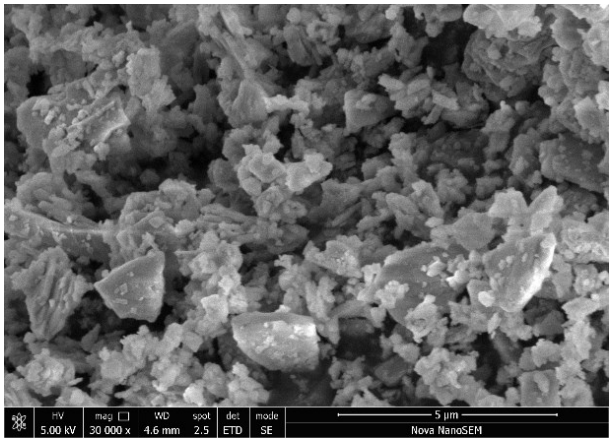
Obrázek 13 – Magnifin H – 5 NV

Ultracarb

UltraCarb je přírodní bezhalogenový minerál, který lze použít jako samozhášecí plnivo vhodné pro plasty a pryže. Vyrábí se z nánosu Hydromagnesitu a Huntitu.

Fyzikální a chemické vlastnosti:

Vlastnosti:	***Jednotka:***	***Obsah:***
Měrná hmotnost	[g /cm³]	2,4
Index lomu		1,56
Tvrdost (Mohs)		2,5
Plocha	[m^2 /g]	11 - 17
MgO	[%]	36 – 39
CaO	[%]	6 – 9
SiO_2	[%]	0,2 – 1
Ztráta při vznícení při 1000 ºC		51- 54



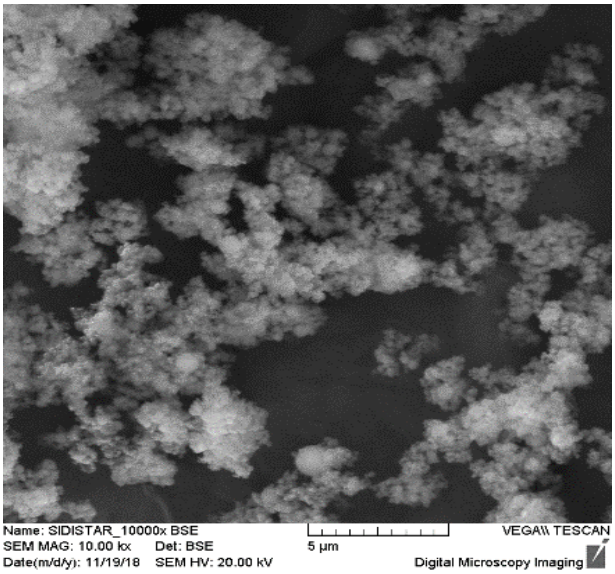
Obrázek 14 - Ultracarb

Sidistar

Sidistar je speciálně navržený šedý modifikátor procesu sestávající ze sférických částic oxidu křemičitého. Povaha produktu umožňuje vynikající dispergaci těchto částic v polymerní matrici. To vede ke zlepšení distribuce všech složek a lepšímu tok, umožňující vyšší rychlost vytlačování a hladší povrch konečného produktu.

Fyzikální data a chemické vlastnosti:

Vlastnosti:	Jednotka:	Obsah:
SiO_2 (amorfní)	%	96.0 - 99.0
C	%	≤ 1.50
Fe_2O_3	%	≤ 0.25
H2O	%	≤ 0.8
Ztráta při zapálení	%	≤ 1.80
(L.O.I.)@		950°C
Hodnota pH		6.5 - 8.5



Obrázek 15 - Sidistar

6.2 Příprava zkušebních směsí

V tabulce uvedené níže je zastoupení jednotlivých složek, vyskytující se ve směsi, uvedeno v hmotnostních procentech. Série A je bez přídavku retardéru hoření, sloužící jako reference.

Cílem diplomové práce je sledování vlivu zvolených retardérů na fyzikální mechanické vlastnosti a hořlavosti finálních směsí. Budou sledovány a diskutovány následující vlivy:

- Vliv složení polymerní matrice
- Vliv plnění retardérů
- Typ retardérů

- Velikost částic retardérů
- Vliv povrchové úpravy
- Přídavek siliky

Experimentální práce byla rozdělena na dvě skupiny, kdy v prvním případě se posuzovaly výše uvedené vlivy zvolených retardérů (Skupina I) a v druhém případě (skupina II) se posuzovaly vlivy v kombinaci s přídavkem siliky.

Tabulka 1 - Složení jednotlivých směsí

Skupina I						Skupina II				
		Složení (%)					Složení (%)			
	Suroviny	1	2	3		Suroviny	1	2	3	
Série A	PP 6290	20	40	60	Série F	PP 6290	8	16	24	
	Versify 3300	80	60	40		Versify 3300	32	24	16	
						Magnifin	55	50	40	
Série B	PP 6290	8	16	24		Sidistar	5	10	20	
	Versify 3300	32	24	16						
	Magnifin	60	60	60	Série G	PP 6290	8	16	24	
						Versify 3300	32	24	16	
Série C	PP 6290	8	16	24		Ecopiren C	55	50	40	
	Versify 3300	32	24	16		Sidistar	5	10	20	
	Ecopiren C	60	60	60						
					Série H	PP 6290	8	16	24	
Série D	PP 6290	8	16	24		Versify 3300	32	24	16	
	Versify 3300	32	24	16		Ecopiren N	55	50	40	
	Ecopiren NP	60	60	60		Sidistar	5	10	20	
Série E	PP 6290	8	16	24	Série I	PP 6290	8	16	24	
	Versify 3300	32	24	16		Versify 3300	32	24	16	
	UltrCarb	60	60	60		UltrCarb	55	50	40	
						Sidistar	5	10	20	

6.2.1 Kompaudance

Jednotlivé série, které jsou uvedeny v tabulce 1, byly připraveny kompaudancí. PP a Versify byly v podobě granulátu a všechny minerální plniva v podobě bílého prášku.

Směs byla smíchána v laboratorním dvoušnekovém vytlačovacím stoji Brabender s kroutícími šneky o délce 48D a průměru 26 mm.

Struna, která byla vytlačena z vytlačovacího stroje, byla zchlazená pod vodou a následně nasekaná pomocí granulovacího zařízení.

Tabulka 2 - Nastavení teplotních pásem při kompaundaci

Teplotní pásmo	T_1	T_2	T_3	T_4	T_5	T_6
Teplota [˚C]	197	201	210	215	218	220

Obrázek 16 - Dvoušnekový vytlačovací stroj

6.2.2 Lisování

Připravená směs ve formě granulí byla lisována na ručním laboratorním lise se dvěma topnými deskami, které byly vyhřáty na 200 ˚C – 210 ˚C. Doba lisování byla cca 5 min. Tvar a velikost vylisovaných destiček byl různý, dle požadovaných parametrů následujících zkoušek. Vylisované destičky byly chlazeny na ručním lise s chladícími deskami vyhřátými na cca 10 ˚C.

Obrázek 17 – Ruční laboratorní lis

7 CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH SMĚSÍ

7.1 Mechanické vlastnosti

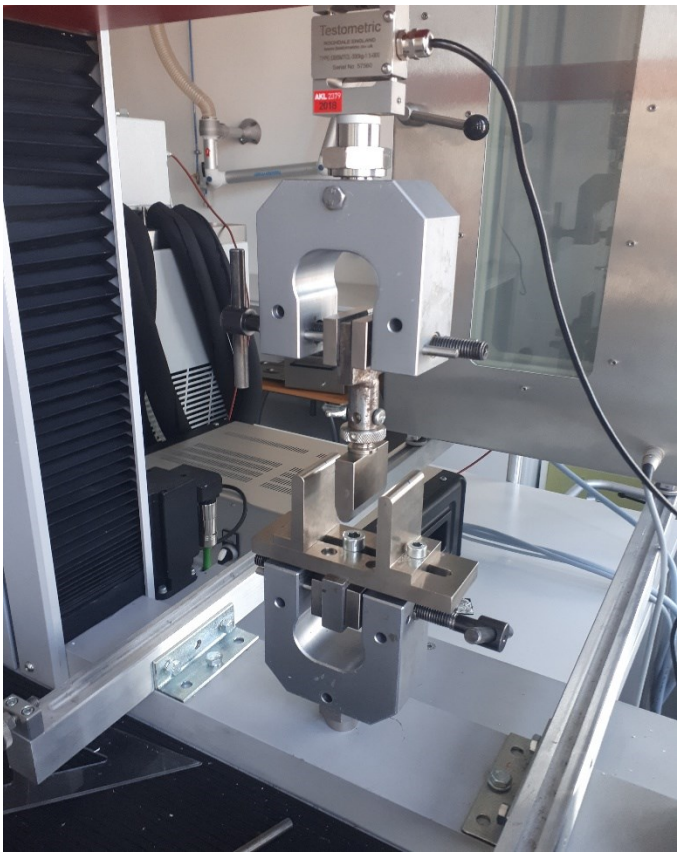
Pro měření mechanických vlastností byl použit univerzální zkušební stroj Testometric M350-5CT pro testování mechanického chování, přičemž zkoušené materiály byly podrobeny zkoušce v ohybu a tahu.

7.1.1 Ohyb

Pro měření modulu pružnosti byla zvolena metoda tříbodového ohybu dle normy ČSN EN ISO 178. Měřená tělíska byla ve tvaru obdélníku o rozměrech 80 x 10 x 4 mm.

Parametry měření:

- Rozpětí 64 mm
- Rychlost zkoušky 2 mm/min
- Bez před zátěže



Obrázek 18 - Tříbodový ohyb

Tabulka 3 - Závislost modulu pružnosti v ohybu na jednotlivých vzorcích

Skupina I					Skupina II				
Napětí při nejvyšší síle (MPa)			Modul pružnosti v ohybu (MPa)		Napětí při nejvyšší síle (MPa)			Modul pružnosti v ohybu (MPa)	
vzorek	Průměr	σ	Průměr	σ	vzorek	Průměr	σ	Průměr	σ
A1	3,5	0,5	80,7	13,6	F1	6,1	0,6	217,7	45,7
A2	5,1	0,1	141,5	11,8	F2	7,4	0,2	291,6	25,4
A3	10,9	1,2	266,6	14,6	F3	10,8	0,6	523,0	34,1
B1	4,9	0,2	223,8	20,2	G1	6,2	0,2	155,7	34,3
B2	7,2	0,5	247,4	25,0	G2	9,1	14	270,4	103,4
B3	10,0	0,3	381,9	38,1	G3	11,0	1,3	544,4	3,7
C1	5,7	0,1	157,2	13,4	H1	7,7	0,1	259,5	16,1
C2	8,1	1,3	251,8	113,1	H2	9,3	0,1	412,4	23,0
C3	9,7	1,7	378,2	120,1	H3	11,9	1,9	707,1	51,5
D1	7,4	0,8	250,3	37,5	I1	7,4	0,1	215,0	25,9
D2	7,9	0,8	274,9	6,0	I2	9,8	0,6	305,6	18,7
D3	9,0	3,3	520,5	228,9	I3	13,4	0,1	804,6	110,1
E1	6,4	0,6	162,7	29,0					
E2	9,6	0,3	299,3	21,9					
E3	12,3	1,8	523,3	91,7					

Jak je patrné z tabulky 3 modul pružnosti v ohybu u série A roste s rostoucím obsahem polypropylénu ve směsi z ca 81 MPa na 267 MPa. Tento trend je patrný i u všech vzorků s obsahem retardérů hoření ve skupině I. Jak je ovšem patrné z výsledků, podstatný vliv má typ retardérů, kdy nejvyšších hodnot ohybového modulu pružnosti vykazuje vzorek E3 s obsahem ultracarbu 523 MPa. Významný rozdílné výsledky modulu pružnosti vykazují vzorky D3 (521 MPa) a C3 (378 MPa), které se liší pouze v povrchové úpravě částic retardéru hoření Ecopiren. Přičemž u série C je dosaženo nejnižších hodnot modulů u všech třech směsí. Obdobných hodnot modulu pružnosti jako u vzorků ze série C bylo dosaženo i pro vzorky ze série B, kde se sice jedná o synteticky připravený hydroxid hořečnatý, ale se stejnou povrchovou úpravou jako v případě retardéru hoření Ecopirenu C (ze série C).

Jak je patrné, z výsledků měření modul pružnosti v ohybu pro skupinu II, významný vliv na uvedené hodnoty modulů pružnosti má přídavek siliky. Modul pružnosti roste při nejvyšší koncentraci siliky (20 hmot. %) na 500 - 800 MPa při střední koncentraci (10 hmot. %) na

ca 270 – 410 MPa. Na druhou stranu nízký obsah siliky (5 hmot. %) neovlivňuje hodnoty modulu pružnosti.

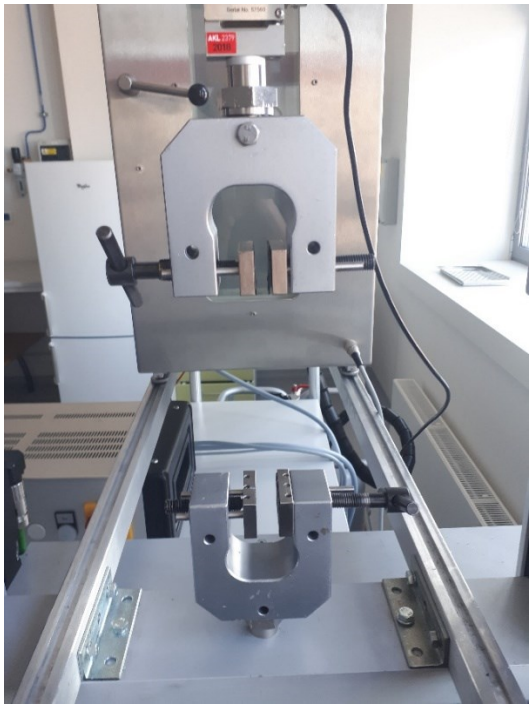
Napětí při největšího síle se zvyšuje v závislosti na množství polypropylénu ve směsi (porovnání vzorků s indexem 1 a 3), dále nepatrně na použitém retardéru hoření, kdy nejvyšších hodnot dosahuje v kombinaci s Ultracarb. U směsí se zamíchanou silikou (skupina II) roste napětí při nejvyšší síle nepatrně oproti směsím bez siliky. Nejpatrněji je vidět v porovnání vzorků I3 a E3. To by nasvědčovalo tomu, že s použitím siliky do směsi se zvyšují mezimolekulární síly mezi polymerní matricí a silikou, roste kompatibilita systému a systém se stává mechanicky odolnější.

7.1.2 Tah

Tahová zkouška byla měřena na tělískách ve tvaru lopatky rozměry pracovní části 30 × 10 × 1 mm dle normy ČSN EN ISO 527. Měření probíhalo za následujících 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 Yougův modul, napětí na mezi kluzu, kdy dochází k trvalé plastické deformaci, napětí při největší síle (pevnost) a prodloužení při přetržení neboli tažnost. Během měření nebyl použit průtahoměr a dané veličiny jsou tedy vztaženy na původní průřez vzorku.



Obrázek 19 – Přístroj na měření pevnosti

Tabulka 4 - Výsledky z testu mechanických vlastností v tahu

Skupina I								
	Younguv modul (MPa)		Napětí v mezi kluzu (MPa)		Napětí při nejvyšší síle (MPa)		Tažnost při přetrhu (%)	
vzorek	Průměr	σ	Průměr	σ	Průměr	σ	Průměr	σ
A1	116,4	10,3	9,1	1,7	11,5	2,8	646,0	157,0
A2	148,9	12,4	9,6	0,6	12,1	1,2	637,5	96,9
A3	236,9	22,6	11,9	1,4	11,0	4,7	522,0	79,3
B1	72,2	3,5	4,8	0,4	4,9	0,4	199,5	79,7
B2	74,2	5,2	5,3	0,4	6,8	1,3	697,2	102,3
B3	98,2	4,5	7,7	0,7	7,8	1,2	483,6	152,0
C1	70,1	10,5	5,9	1,2	7,8	1,0	791,1	81,2
C2	80,6	19,3	6,9	0,8	5,8	2,9	48,2	22,0
C3	90,5	11,0	9,4	0,5	9,5	0,5	27,7	17,0
D1	80,0	4,8	7,8	0,3	7,8	0,3	60,8	49,0
D2	104,4	15,1	9,0	0,9	9,0	0,9	26,3	8,1
D3	115,0	1,5	11,7	0,5	11,7	0,5	11,3	3,1
E1	78,1	9,3	6,1	0,4	6,1	0,4	47,9	11,4
E2	75,9	13,7	8,4	0,5	8,4	0,5	31,3	12,4
E3	83,9	17,3	9,4	0,9	9,4	0,9	14,6	3,1

Skupina II								
	Younguv Modul (MPa)		Napětí v mezi kluzu (MPa)		Napětí při nejvyšší síle (MPa)		Tažnost při přetrhu (%)	
vzorek	Průměr	σ	Průměr	σ	Průměr	σ	Průměr	σ
F1	107,3	9,4	5,3	0,3	5,7	0,6	454,5	187,0
F2	111,4	23,6	6,5	0,4	6,5	0,4	120,8	122,3
F3	85,9	10,5	7,7	0,7	7,8	0,7	56,4	49,3
G1	60,0	15,1	6,2	0,2	6,3	0,2	52,7	14,5
G2	66,4	9,8	8,1	0,4	8,2	0,4	16,0	1,4
G3	90,7	17,6	9,2	1,5	9,3	1,5	8,6	1,6
H1	83,7	16,2	7,7	0,9	8,3	0,3	36,0	12,3
H2	68,5	12,4	10,0	0,8	10,1	0,8	17,7	2,3
H3	81,2	21,1	10,7	10,7	11,4	0,9	10,0	1,0
I1	80,5	8,6	7,6	0,2	7,6	0,2	25,8	3,1
I2	59,2	7,0	9,1	0,4	9,1	0,4	16,5	2,8
I3	129,0	19,9	11,3	0,9	11,4	1,0	9,1	1,0

Výsledky z mechanických zkoušek v tahu jsou uvedeny v tabulce 4. U skupiny I je vidět, že Youguv modul, napětí v mezi kluzu roste s obsahem polypropylénu a to i pro směsi s retardéry. Rozdíly u uvedených veličin u směsí s retardéry nejsou významné. Maximální hodnoty Youngova modulu se pohybují okolo hodnot 100 MPa pro směsi s nejvyšším obsahem polypropylenu a hodnoty napětí v mezi kluzu se pohybují u uvedených směsí okolo 10 MPa, výjimkou je vzorek B3 kdy napětí v mezi kluzu je nevýznamně nižší (7,7 MPa). Napětí při nejvyšší síle dosahuje stejných nebo velmi podobných hodnot jak napětí v mezi kluzu v závislosti na průběhu chování vzorku při tahové zkoušce. Tažnosti při přetržení dosahuje hodnot u směsí bez retardérů rozmezí ca 520 až 650%. U směsí s magnifinem (série B) dosahuje obdobných vysokých tažností s nejvyšším a středním plněním polypropylenu. I pro nejnižší plnění polypropylenu u uvedené sérii je tažnost oproti ostatním vzorkům vysoká. U dalších vzorků s retardéry hoření je vidět, jak se tažnost s množstvím polypropylenu dramaticky snižuje. V případě série: C (mimo vzorek C1), D, E je tažnost jen několik desítek procent. To by mohlo nasvědčovat tomu, že během namáhání tělesa při zkoušce vznikají ve struktuře vzorku na rozhraní mezi polymerní matricí a zamíchaným retardér hoření trhliny (strukturální defekty), které vedou k rychlejšímu přetržení.

V případě vzorků s obsahem siliky (skupina II) je patrné, že u většiny případů nemá tento přídavek významný vliv na veličiny, jak jsou uvedeny výše, krom tažnosti při přetržení, kdy je vidět, že tažnost s přídavkem siliky klesla, v některých případech na jednotky procent.

7.1.3 Tvrdost

U měření tvrdosti byla použita metoda Shore D dle normy ASTM D2240. Rozměry destičky byly 10 x 10 x 4 mm. Tvrdost byla odečtena po 10 sekundách od vtlačení hrotu tvrdoměru do testované destičky. Měření se provedlo na deseti vzorcích.

Obrázek 20 - Tvrdoměr Shore D

Tabulka 5 - Výsledky z měření tvrdosti Shore D

Skupina I			Skupina II		
	Shore D			Shore D	
vzorek	Průměr	σ	vzorek	Průměr	σ
A1	40	2,2	F1	61	8,9
A2	40	3,0	F2	60	1,0
A3	52	1,2	F3	60	3,4
B1	46	4,2	G1	53	1,1
B2	46	1,2	G2	56	0,9
B3	52	1,0	G3	59	0,8
C1	42	1,2	H1	54	1,1
C2	48	1,6	H2	58	1,1
C3	55	1,1	H3	60	2,1
D1	51	0,8	I1	52	1,1
D2	55	1,3	I2	57	1,6
D3	57	3,8	I3	63	1,8
E1	50	0,8			
E2	56	0,8			
E3	60	0,7			

Z výsledků měření tvrdosti Shore D je vidět, že použitím retardéru hoření do směsí se mění hodnoty tvrdosti. I když významný vliv na tvrdost má obsah polypropylénu i typ retardéru ovlivňuje tyto hodnoty, jak se lze přesvědčit z tabulky 5 ze série B - E. Největších hodnot tvrdosti dosahuje série E. Oproti tomu nejnižších hodnot vykazuje série B. Zamícháním siliky do směsí s retardéry (skupina II) bylo docíleno ještě vyšších hodnot tvrdosti. Silika u všech vysoce plněných systému zvyšuje nepatrně tvrdost, nejvíce pro systémy s Ultracarbem (série I).

7.2 Hořlavost

Pro určení hořlavosti existuje celá škála norem hoření, Pro námi testované vzorky, jsem použila dvě laboratorní metody měření, První metoda určuje rychlosti hoření materiálů ČSN ISO 3795, druhou sledovanou metodou byla metoda kónického kalorimetru,

7.2.1 Rychlosti hoření materiálů ČSN ISO 3795

Pro tuto zkoušku byla připravena tělíska s rozměry 225 x 50 x 1 mm. U skupiny I byly vybrány pouze vzorky s nejvyšším obsahem polypropylenu ve směsi.

Tabulka 6 – Výsledky rychlosti hoření dle ČSN ISO 3795

	Skupina I				Skupina II		
vzorek	Rychlost hoření (mm/min)	σ	Šíření plamene (mm)	vzorek	Rychlost hoření (mm/min)	σ	Šíření plamene (mm)
A3	88,6	2,1	225	F1	74,9	0,2	225
B3	48,9	3,7	225	F2	79,2	3,6	225
C3	32,2	4,4	25	F3	72,0	3,1	225
D3	44,2	6,3	225	G1	54,1	2,8	225
E3	48,4	4,6	225	G2	33,1	5,2	225
				G3	19,4	1,4	113
				H1	26,2	4,3	225
				H2	22,9	0,3	225
				H3	21,3	3,0	109
				I1	46,8	3,5	225
				I2	23,0	0,3	225
				I3	19,6	1,5	225

Rychlost hoření podle normy ČSN ISO 3795, vykazuje pro neretardovanou směs hodnot 88,6 mm/ minutu. Jak je vidět z tabulky 6 u směsí s retardéry (vzorky B až E), rychlost hoření významně poklesla. Směsi s obsahem magnifinu a ultracarbu vykazují podobných hodnot 48,9 mm/ minutu a 48, 4 mm/ minutu. Směsi s ecopirenem C a NP vykazují ještě lepších

retardačních vlastností. V případě Ecopirenu C dosahuje rychlost hoření hodnot 32,2 mm/ minutu. V případě Ecopirenu NP 44,2 mm/ min. Kromě toho vzorek C3 (retardér Ecopiren C) neprohořel, až do konce. Šíření plamene se zastavilo již po 25 mm od zapálení. Rozdílné působení na rychlost hoření v případě použitých retardérů hoření může souviset s velikostí měrného povrchu částic, velikosti a uniformitou částic, čistou a typem povrchové úpravy těchto částic.

V případě zakomponování siliky do směsí je (skupina II) je vidět, že v případě s kombinaci s magnifinem je rychlost hoření vyšší (horší retardace) než ve směsi bez siliky a tudíž by se dalo mluvit o antagonickém efektu na hořlavost. Na druhou stranu u ostatních směsí (G až I) je tento trend opačný. Nejvýznamnějšího zlepšení bylo docíleno u směsí s obsahem siliky 20 hmot. %, tedy snížení rychlosti hoření např. pro vzorek H3, G3 a I3 dosahuje rychlost hoření okolo 20 mm/minutu. Navíc v případě vzorků G3 a H3 nedošlo k prohoření až do konce. U obou případů po ca 11 cm došlo k samovolnému zhasnutí plamene. Kromě toho všeho i pro směsi s obsahem siliky 10 hmt. % dosahujeme lepších vlastností hoření než v případě bez siliky. Dokonce u vzorku H1, kde obsah siliky byl pouze 5 hmot. % bylo dosaženo velmi nízkých rychlostí hoření. Lze tedy mluvit o synergii mezi silikou a retardéry hoření.

7.2.2 Kónický kalorimetr

Tato hořlavost je stanovena normou ISO/CD 5660-1. Pro stanovení hořlavosti se použil vzorek o rozměrech 100 x 100 mm, tloušťky 4 mm. Tepelný tok byl nastaven na 50 kW/m^2.

Před vlastní zkouškou je nutné provést kalibraci zkušebního zařízení.

Kalibrován musí být:

- analyzátor kyslíku při běžné koncentraci kyslíku v okolním vzduchu 20,95 %
- kalorimetr včetně stanovení kalibrační konstanty kalorimetru C.

Před zahájením zkoušky jsou měřící váhy osazené prázdným upevňovacím rámem vytárováným na nulovou hodnotu a na regulátoru teploty je nastavena požadovaná teplota.

Po dosažení požadované teploty byl zkušební vzorek upevněn v rámu umístěném na měřicím zařízení. Zkušební vzorek, se dále umístil pod tepelný zářič, kde byl odstraněn radiační chránič a tím byl vzorek vystaven tepelnému sálání. [35]

Výstupní parametry zkoušky:

Jako sledované parametry, podle kterých byla hodnocena účinnost retardačního systému, jsou hodnoty mARHE, které představují maximální průměrná rychlost uvolněného tepla, rychlost uvolněného tepla (vrchol – PkHRR), brána jako maximální hodnota, celková spotřeba kyslíku a množství vzniklého kouře.

Pro zkoušku hořlavosti dle normy ISO/CD 5660-1 byly vybrány a srovnány jen některé směsi a to s nejvyšší koncentrací PP v případě skupiny I. U skupinu II byla provedena zkouška u všech vzorků. Výsledky jsou uveden v tabulce 7.

Tabulka 7 - Tabulka naměřených hodnot na kónickém kalorimetru

VZOREK	MARHE, (kW/m^2)	Čas vzplanutí (s)	Rychlost uvolněného tepla, vrchol PkHRR, (kW/m^2)	Celková spotřeba kyslíku (g)	Množství uvolněného kouře (m^2/m^2)
Skupina I					
A3	682	29	2228	71,2	1070,9
B3	186,1	35	248,4	62,0	957,9
C3	136,9	30	194,05	44,1	586,7
D3	132,1	35	188,56	57,6	574,3
E3	148	34	210,87	59,5	780,8
Skupina II					
F1	111	25	145,06	56,6	315,2
F2	120,3	30	172,03	68,1	691,0
F3	126,3	36	184,4	55,3	533,2
G1	142,6	25	192,75	64,0	572,1
G2	142,3	31	188,17	55,0	673,4
G3	149,2	36	215,1	56,0	758,0
H1	151	35	221,32	58,8	770,0
H2	168,2	36	228,47	56,4	985,6
H3	158,1	34	235,03	61,6	776,4
I1	141,2	27	214,63	66,6	836,2
I2	151,2	26	234,84	58,6	765,3
I3	148	25	230,5	67,2	581,2

V tabulce 7 jsou uvedeny výsledky testu hořlavosti dle normy ISO 5660-1. Jako srovnávací vzorek byl vybrána směs A3, s poměrem TPO/PP 1:1,5 a bez obsahu retardéru. Tato směs vykazuje hodnoty mARHE 682 kW/m^2 a PkHRR 2228 kW/m^2. Porovnáním výsledků u

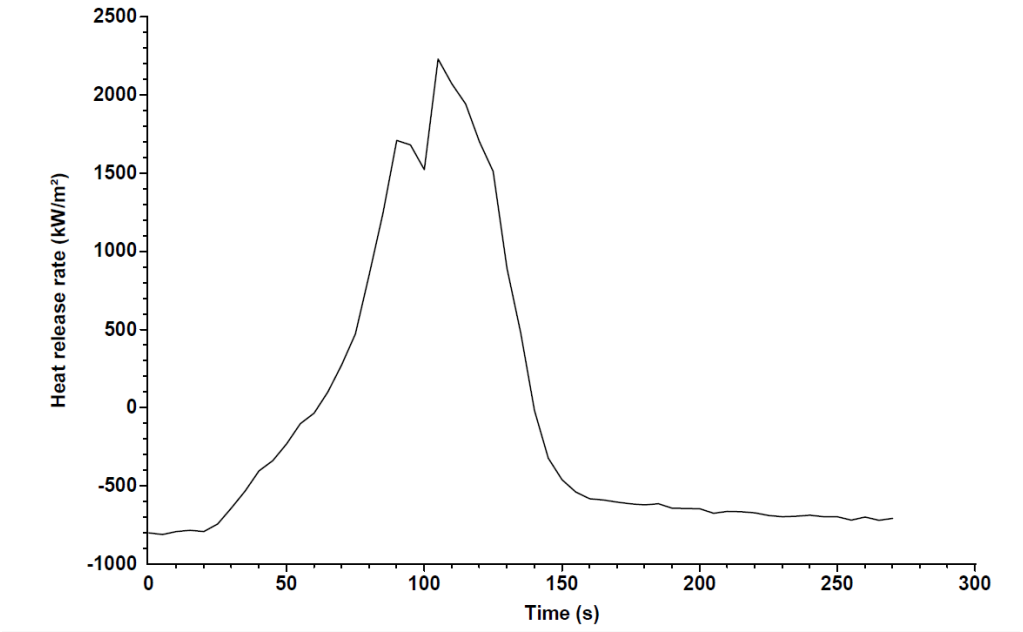
vzorků B3, C3, D3 a E3 je vidět, že hodnoty mARHE, PkHRR, celková spotřeba kyslíku a celkové množství uvolněného kouře jde v následujícím pořadí od nejúčinnějšího po nejméně účinný systém: D3,C3,E3, B3. Nejlepších vlastností vykazují směsi s Ecopireny, konkrétně s Ecopirenem NP. I přesto, že výsledky hořlavosti s obsahem Magnifinu a Ultracarbu jsou horší než v případě obou Ecopirunů, i tak můžeme mluvit o vysoké účinnosti těchto systémů.

Hodnoty mARHE se pohybuje v rozmezí 132-186 kW/m^2 a hodnoty PkHRR dosahují úrovně v oblasti 189-248 kW/m^2.

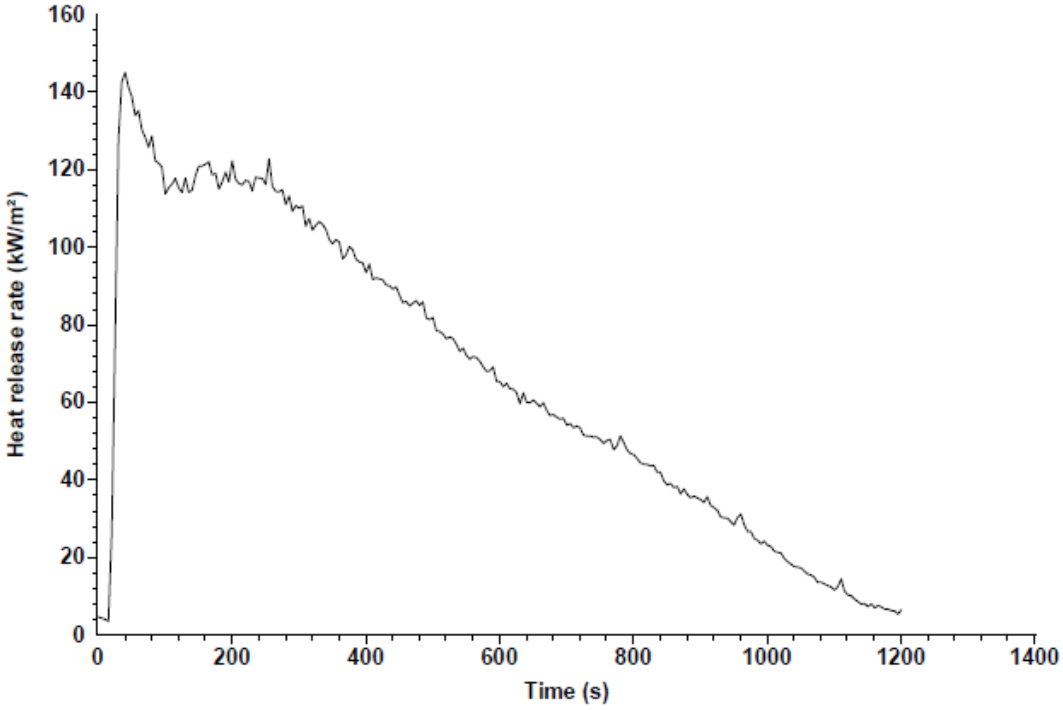
Přidáním siliky do systému (skupina II) můžeme porovnat její účinnost se skupinou I, kde je vidět, že hodnoty mARHE a hodnoty PkHRR se snížily pro systémy, které obsahují i magnifin. Nejlepších výsledku, nejvýraznějšího poklesu hořlavosti a nejvyššího vlivu siliky na uvedené vlastnosti byly dosaženy u vzorku F1, kde při obsahu siliky 5 hmot. %, hodnota mARHE činí 111 kW/m^2, hodnoty PkHRR 145 kW/m^2. Množství spotřebovaného kyslíku kleslo na 56 g a celkové množství kouře rapidně pokleslo na hodnotu 315 m^2/m^2. U tohoto systému, lze předpokládat synergický efekt mezi silikou a retardérem hoření.

U ostatních směsí zastoupení siliky nemá negativní, ale ani pozitivní dopad a retardaci hoření.

Níže jsou zobrazeny snímky ze zkoušky hoření dle normy ISO 5660-1. Snímky zobrazují průběh zkoušky u vzorku bez retardéru hoření (A3) a vzorku (F1) s nejlepšími retardačními vlastnosti. Jak je patrné v případě systému bez retardace dochází k rychlému a intenzivnímu shoření celého vzorku (ca 150 s) a uvolnění velkého množství vznikajícího tepla (ca 2500 kW/ m^2). V případě retardovaných systému dochází k pozvolnému prohořívání vzorků, celková doba hoření se několika znásobila (20 minut) a vznikající teplo se postupně uvolňuje v průběhu zkoušky.



Obrázek 21 – Průběh zkoušky hoření pro vzorek A3 (bez použitého retardéru hoření)



Obrázek 22 – Průběh zkoušky hoření pro vzorek F1 s použitým retardérem hoření a silikou

ZÁVĚR

Předložená diplomová práce shrnuje pozorování připravených polymerních směsí termoplastického elastomeru a polypropylenu, do kterých byly koumpoudovány různé typy retardérů hoření a v některých případech i silika.

U připravených směsí byly charakterizovány mechanické vlastnosti a vlastnosti retardace hoření.

Jak vyplývá z výsledků mechanických vlastností v ohybu, modul pružnosti je ovlivněn zastoupením polypropylenu ve směsi, typem použitého retardéru hoření a povrchovou úpravou mikročástic. Kromě toho i přídavek a množství siliky do systému zvyšuje modul.

Z výsledků mechanických vlastností v tahu je patrné, že napětí v mezi kluzu u plněných a neplněných směsí se významně neliší. Ani přídavek siliky neovlivňuje dramaticky tyto hodnoty. Na druhou stranu je vidět, že tažnost dramaticky klesá jednak se zvyšující koncentrací retardéru hoření v některých případech jen na desítky procent, tak s obsahem siliky a to až na jednotky procent.

Z výsledků tvrdost Shore D, vyplývá, že hodnoty tvrdosti kromě množství polypropylénu je ovlivněna i typem retardéru hoření. Největších hodnot bylo docíleno s použitým retardérem hoření Ultracarb. Silika zvyšuje u systémů s retardéry hoření nepatrně tvrdost.

Rychlost hoření materiálu dle ČSN ISO 3795 byla významně ovlivněna přídavkem retardéru. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s retardéry Ecopiren C a Ecopiren NP. V případě vzorku C3 nedošlo k prohoření zkušebního tělesa a oheň samovolně zhasnul. Přídavkem siliky do systému s retardérem hoření Magnifin došlo ke zhoršení retardace hoření (vyšší rychlosti hoření, tzv. antagonické efekt). V případě ostatních retardérů hoření v kombinaci se silikou došlo ke zlepšení retardace hoření. U nejlepších systému (20 hmot. %) se rychlost snížila z 89 mm/ minutu na hodnotu 20 mm/ minutu.

U zkoušky hořlavosti dle ISO 5660-1, došlo u směsí s retardéry k významné redukci uvolněného tepla, redukci spotřeby kyslíku a celkovému množství uvolněného kouře. Jak u předešlé zkoušky, nejlepších výsledků bylo docíleno použitím retardéru hoření Ecopiren C a Ecopiren NP. Přidáním siliky do systémů s retardéry bylo docíleno u většiny vzorků dalšího snížení uvolněného tepla a množství uvolněného kouře. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vzorku F1 (111 kW/m^2), kromě toho se významně snížily hodnoty uvolněného kouře z ca 1070 m^2/m^2 na 315 m^2/m^2.

Z výše uvedených poznatků lze konstatovat, že směsi s obsahem retardéru Ecopiren C anebo Ecopiren NP mají nejlepší mechanické vlastnosti a retardaci proti hoření. Přídavkem siliky do systému lze celkově ovlivnit jednak mechanické vlastnosti směsi, ale i zvýšit nehořlavost systému.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] Liang S, N,, Neisius M,, Gaan S,: Prog, Org, Coat, 76, 1642 (2013),

[2] Alaee M,, Arias P,, Sjödin A,, Bergman A,: Environ, Int, 29, 683 (2003),

[3] de Carlo V, J,: Ann, N, Y, Acad, Sci, 320, 678 (1979),

[4] Legler J,: Chemosphere 73, 216 (2008),

[5] Shi T,, Chen S, J,, Luo X, J,, Zhang X, L,, Tang C, M,, Luo Y,, Ma Y, J,, Wu J, P,, Peng X, Z, Mai B, X,: Chemosphere 74, 910 (2009),

[6] Harrad S,, Abdallah M, A, E,, Rose N, L,, Turner S, D,, Davidson T, A,: Environ, Sci, Technol, 43, 9077 (2009),

[7] Tanabe S,, Ramu K,, Isobe T,, Takahashi S,: J, Environ, Monit, 10, 188 (2008),

[8] Rothon R, N,, v knize: Particulate filled polymer composites (Rothon R,N, ed,), kap, 6, Rapra Technology Ltd,, Shrewsbury 2003,

[9] Hull T, R,, Witkowski A,, Hollingbery L,: Polymer Degrad, Stabil, 96, 1462 (2011),

[10] Khalturinskii N, A,, Berlin A, A,: Int, J, Polym, Mater, 14, 363 (1990)

[11] Khattab M, A,: J, Appl, Polym, Sci, 78, 2134 (2000),

[12] Harashina H,, Tajima Y,, Itoh T,: Polym, Degrad, Stab, 91, 1996 (2006),

[13] Yang Z,, Shi X,, Zhao R,: J, Fire Sci, 17, 355 (1999),

[14] Genovese A,, Shanks R, A,: Polym, Degrad, Stabil, 92, 2 (2007),

[15] Ramazani S, A, A,, Rahimi A,, Frounchi M,, Radman S,: Mater, Design 29, 1051 (2008)

[16] Maiti S,, Banerjee S,, Palit S, K,: Prog, Polym, Sci,18, 227 (1993),

[17] Arkoosh M, R,, Boylen D,, Dietrich J,, Anulacion B, F,, Ylitalo G, M,, Bravo C, F,: Aquat, Toxicol, 98, 51 (2010),

[18] Chiang W, Y,, Hu H, C, H,: J, Appl, Polym, Sci, 82, 2399 (2001),

[19] Dittrich B,, Wartig K, A,, Mülhaupt R,, Schartel B,: Polymers 6, 2875 (2014),

[20] Holopírek, M: Speciální chemie v požární ochraně a hasební látky, Praha 2003, OU PO Chomutov,

[21] Kupilík, V,: Stavební konstrukce z požárního hlediska, Vydavatelství Grada Publishing, 2006, 272 stran, ISBN80-247-1329-2

[22] MaláčJ,, Rektoříková L,, Šumberová f,: Plasty Kauc, 26 140 (1989),

[23] Seymur R, B,: Plasty Kauc, 27, 256 (1990),

[24] Ducháček V,: Gumárenské suroviny a jejich zpracování, VŠCHT, Praha 1990,

[25] ČSN ISO 3795 ČESKÝ NORMALIZAČNÍ INSTITUT, Praha, Rok vydání 1993, 8 stran, náklad 700 výtisků, 2137

[26] STRONG, A, B,: Flammability testing [online], Provo, Utah, USA: Brigham Young University [cit, 2013-03-19], Dostupné z: http://strong,groups,et,byu,net/pages/articles/articles/flammabilityart,pdf

[27] BROWN, R,: Handbook of Polymer Testing: Short-Term Mechanical Tests, Shawbury, Shrewsbury, Shropshire, SY4 4NR, United Kingdom: Rapra Technology Limited, 2002, ISBN 1-85957-324-X

[28] ČSN EN ISO 4589-1, Plasty - Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla - Část 1: Návod k aplikaci zkoušek, Praha : Český normalizační institut, 2000, 11 s,

[29] https://www,lkabminerals,com/en/products/ultracarb/

[30] https://www,europiren,com/wp-content/uploads/2016/04/ecopiren-10-specification,pdf

[31] ttps://www,hubermaterials,com

[32] ttps://www,sidistar,com

[33] MLEZIVA, Josef a ŠŇUPÁREK, Jaromír, Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití, 2,, přeprac, vyd, Praha: Sobotáles, 2000, 537 s, ISBN 80-85920-72-7,

[34] CD/ISO 5660-1: 1999, Reaction to fire tests , Part 1: Heat release rate (Cone calorimeter method),

[35] ČSN ISO 554 Standardní prostředí pro aklimatizaci a/nebo zkoušení – Specifikace. Praha: ČNI, 1995.

[36] BITEAU, Hubert a kol. Calculation Method for the Heat Release Rate of Materials of Un-known Composition. Fire Safety Science – Proceeding of the Ninth International Symposium. 2008, International Asssociation for Fire Safety Science. DOI: 10.360/IAFSS.FSS.9-1165.

[37] BABRAUSKAS, Vytenis, Richard D. PEACOCK, Heat release rate: The single most important variable in fire hazard. Fire Safety Journal. 1992, vol. 18, issue 3, s. 255–272. DOI: 10.3403/30145523

[38] https://www.imaterialy.cz/rubriky/materialy/rychlost-uvolnovani-tepla-jako-parametr-pro-hodnoceni-chovani-materialu-pri-pozaru_42776.html

[39] JANÁSEK, Ing. Dušan, Ing. Tomáš POTOČEK a Ing. Jozef SVETLÍK. Nebezpečné látky. Žilina, 2004. ISBN 80-8070-243-8.

[40] KUČERA, Petr, Jiří POKORNÝ a Tomáš PAVLÍK. Požární inženýrství - aktivní prvky požární ochrany. V Ostravě: Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2013. ISBN 978-80-7385-136-1.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

TPE	Termoplastický elastomer
T_g	Teplota skelného přechodu
T_m	Teplota tání
BFR	Bromové zpomalovače hoření
TBBPA	Tetrabrombisfenol A
PBDE	Polybromované difenylethery
BDE	Bromované difenylethery
$Al(OH)_3$	Hydroxid hlinitý
$Mg(OH)_2$	Hydroxid hořečnatý
HMH	Hydromagnesit a Huntite
CO_2	Oxid uhličitý
LOI	Kyslíkový index
O_2	Kyslík
PP	Polypropylen

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 - Trojúhelník hoření 13
Obrázek 2 - Spalovací komora s držákem vzorku a odkapávací miskou 20
Obrázek 3 - Příklad spalovací komory 21
Obrázek 4 - Typická odkapávací miska.....21
Obrázek 5 - Držák vzorku.....22
Obrázek 6 - Příklad spodní sekce U-rámu určeného pro umístění drátů k podepření vzorku.....22
Obrázek 7- Směry hoření.....24
Obrázek 8 - Typický přístroj pro stanovení kyslíkového indexu.....26
Obrázek 9 - Nosný rám pro samonosné zkušební vzorky 26
Obrázek 10 - Typicky vytápěný komín 27
Obrázek 11 - Schéma zařízeni pro metodu kónického kalorimetru.....29
Obrázek 12 - Ecopiren 33
Obrázek 13 – Magnifin H – 5 NV 33
Obrázek 14 - Ultracarb 34
Obrázek 15 - Sidistar 35
Obrázek 16 - Dvoušnekový vytlačovací stroj.....37
Obrázek 17 – Ruční laboratorní lis.....38
Obrázek 18 - Tříbodový ohyb.....39
Obrázek 19 – Přístroj na měření pevnosti.....42
Obrázek 20 - Tvrdoměr Shore D 44
Obrázek 21 – Průběh zkoušky hoření pro vzorek A3 (bez použitého retardéru hoření) 49
Obrázek 22 – Průběh zkoušky hoření pro vzorek F1 s použitým retardérem hoření a silikou.....49

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 - Složení jednotlivých směsí 36
Tabulka 2 - Nastavení teplotních pásem při kompaundaci 37
Tabulka 3 - Závislost modulu pružnosti v ohybu na jednotlivých vzorcích 40
Tabulka 4 - Výsledky z testu mechanických vlastností v tahu 42
Tabulka 5 - Výsledky z měření tvrdosti Shore D 44
Tabulka 6 – Výsledky rychlosti hoření dle ČSN ISO 3795 45
Tabulka 7 - Tabulka naměřených hodnot na kónickém kalorimetru 47