

**Česká zemědělská univerzita v Praze**

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

**STANOVENÍ VLASTNOSTÍ ADHEZIV PRO LEPENÍ DŘEVA  
TERMICKOU ANALÝZOU**

Diplomová práce

Autor: Bc. Šárka Mikulášková

Vedoucí práce: Ing. Přemysl Šedivka, Ph.D.

2021

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Šárka Mikulášková

Dřevařské inženýrství

Dřevařské inženýrství

Název práce

**Stanovení vlastností adhesiv pro lepení dřeva termickou analýzou**

Název anglicky

**Determination of adhesive properties for wood gluing by thermal analysis**

---

### Cíle práce

Prvním cílem práce je rešerše principu termické analýzy diferenčním skenovacím kalorimetrem (DSC) použité pro stanovení vlastností adhesiv pro aplikace lepení dřeva. Hlavním cílem je pak návrh vhodného metodologického postupu měření, příprava vzorků, realizace termických analýz na diferenčním skenovacím kalorimetru, vyhodnocení naměřených dat a formulace výsledků.

### Metodika

- Literární rešerše principu termické analýzy diferenčním skenovacím kalorimetrem
- Metodologický postup stanovení vlastností adhesiv na DSC
- Příprava zkušebních vzorků a postup měření termických analýz zkoumaných adhesiv
- Vyhodnocení výsledků analýz
- Závěr

## Doporučený rozsah práce

60 – 80 stran

## Klíčová slova

Dřevo, DSC, termická analýza, lepidlo

---

## Doporučené zdroje informací

- Baudrita, J. V., Navarro-Ban, V., Vázquez, P., Miguel Martín-Martí, V. Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives
- Beaud, F., Niemz, P., Pizzi, A. Structure-property relationships in one-component polyurethane adhesives for wood: sensitivity to low moisture content. *Journal Applied Polymer Science*. 2006, vol. 101, n. 6, s. 4181–4192
- Becker, O., Varley, R.J., Simon, G.P. Thermal stability and water uptake of high performance epoxy layered silicate nanocomposites. *European Polymer Journal* 2004, vol. 40, s. 187–95
- Claub, S., Allenspach, K., Gabriel, J., Niemz, P. Improving the thermal stability of one-component polyurethane adhesives by adding filler material. *Wood Science and Technology* 2011, vol. 45, s. 383–388. DOI 10.1007/s00226-010-0321-y
- Clauß, S., Dijkstra, D. J., Gabriel, J., Karbach, A., Matner, M., Meckel, W., Niemz, P. Influence of the Filler Material on the Thermal Stability of One-Component Moisture-Curing Polyurethane Adhesives. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, vol. 124, s. 3641–3649 DOI 10.1002/app.35223
- Dodiuk, H., Belinski, I., Dotan, A., Kenig, S. Polyurethane adhesives containing functionalized nanoclays. *Journal Adhesives Science Technology*. 2006, vol. 20, n. 12, s. 1345–1355
- Chozhan, C.K., Alagar, M., Sharmila, R.J., Gnanasundaram, P. Thermomechanical behaviour of unsaturated polyester toughened epoxy–clay hybrid nanocomposites. *Journal Polymer Resources*. 2007, vol. 14, s. 319–328
- Low, I.M., Somers, J., Kho, H.S., Davies, I.J., Latella, B.A. Fabrication and properties of Sombatsompop, N., Chaochanchaikul, K. Effect of moisture content on mechanical properties, thermal and structural stability and extrudate texture of poly(vinyl chloride)/wood sawdust composites. *Polymer International*, 2004, vol. 53, s. 1210–1280
- Šesták, J., Šimon, P. *Thermal Analysis of Micro, Nano- and Non-Crystalline Materials*. Springer Science+Business Media Dordrecht, 2013. ISBN 978-90-481-3149-5
- 

## Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FLD

## Vedoucí práce

Ing. Přemysl Šedivka, Ph.D.

## Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Elektronicky schváleno dne 14. 3. 2019

**doc. Ing. Milan Gaff, PhD.**

Vedoucí ústavu

Elektronicky schváleno dne 18. 3. 2019

**prof. Ing. Marek Turčáni, PhD.**

Děkan

V Praze dne 03. 06. 2020

## **ČESTNÉ PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Stanovení vlastností adhesiv pro lepení dřeva termickou analýzou vypracovala samostatně pod vedením Ing. Přemysla Šedivky, Ph.D. a použila jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů.

Jsem si vědoma, že zveřejněním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním dle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách v platném znění, a to bez ohledu na výsledek její obhajoby.

V Praze dne 20.4.2021

.....

Podpis autorky

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych ráda vyjádřila velké poděkování vedoucímu této diplomové práce Ing. Přemyslu Šedivkovi, Ph.D. bez jehož odborné pomoci by tato práce nevznikla.

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce se zabývá způsobem recyklace odpadu z polyuretanových pěn, který se ve formě nanofrakce použil jako plnivo do jednosložkových polyuretanových adheziv. Cílem bylo zhodnotit vliv takového plniva na termické vlastnosti adheziv. Pro testování byly připraveny vzorky dvou typů jednosložkových polyuretanových adheziv určených pro konstrukční lepení dřeva, do kterých byla přimíchána různá hmotnostní procenta nanofrakcí z recyklátu polyuretanových pěn. Vyhodnocení termických vlastností vzorků proběhlo na základě testů umělého stárnutí a následné termické analýzy na diferenčním skenovacím kalorimetru. Výsledky práce dokazují, že přidáním nanofrakcí z recyklátu polyuretanových pěn došlo k zlepšení termických vlastností obou typů testovaných jednosložkových polyuretanových lepidel a specifikují, jaký hmotnostní podíl nanofrakce přinesl nejlepší výsledky.

**KLÍČOVÁ SLOVA:** *Polyuretanové lepidlo, odpad z PUR pěn, diferenční skenovací kalorimetrie, termické vlastnosti*

## **ABSTRACT**

This diploma thesis deals with the method of recycling waste from polyurethane foams, which was used in the form of nanofractions as a filler in one-component polyurethane adhesives. The aim of this thesis was to evaluate the effect of this filler on the thermal properties of adhesives. Two types of one-component polyurethane adhesives used for wood constructions were prepared for testing. Different weight percentage of nanofractions from recycled polyurethane foams were mixed into these samples of adhesives. The thermal properties of the samples were evaluated on the basis of accelerated aging tests followed by thermal analysis on a differential scanning calorimeter. The results of the work prove that the addition of nanofractions from recycled polyurethane foams improved the thermal properties of both types of tested one-component polyurethane adhesives and specified which weight content of nanofractions evoke the best results.

**KEY WORDS:** *Polyurethane adhesives, PUR foam wastes, differential scanning calorimetry, thermal properties*

## **OBSAH**

SEZNAM TABULEK.....	9
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	10
SEZNAM GRAFŮ.....	11
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	13
1. ÚVOD.....	14
2. CÍL PRÁCE.....	15
3. LITERÁRNÍ REŠERŠE.....	16
3.1. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC).....	16
3.1.1. Princip postupu DSC a popis DSC křivek.....	17
3.1.2. Popis fungování diferenčního skenovacího kalorimetru.....	19
3.2. Polyuretany (PUR).....	22
3.2.1. Druhy PUR adheziv – složení, vlastnosti a použití.....	23
3.2.2. Odolnost adheziv proti klimatickým podmínkám.....	24
3.3. Realizované výzkumy na PUR adhezivech.....	26
3.3.1. Přidávání nanosilikátů do TPU (Baudrit et al. 2006).....	26
3.3.2. Vztah mezi PUR adhezivou a vlhkostí dřeva (Beaud et al. 2006).....	29
3.4. Problém ekologičnosti PUR pěn.....	31
4. METODIKA.....	35
4.1. Testovaná adheziva – charakteristika a příprava vzorků.....	35
4.2. Umělé stárnutí adheziv.....	40
4.3. Testování adheziv diferenčním skenovacím kalorimetrem.....	42
4.4. Obrazové analýzy adheziv v průběhu umělého stárnutí.....	46
5. VÝSLEDKY.....	47
5.1. Výsledky měření na diferenčním skenovacím kalorimetru.....	47

5.1.1. DSC křivky testovaných adheziv.....	47
5.1.2. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) testovaných adheziv .....	54
5.2. Statistické vyhodnocení výsledků měření na DSC.....	55
5.2.1. Vyhodnocení charakteristik $T_g$ krabicovými grafy .....	55
5.2.2. Vyhodnocení charakteristik $T_g$ popisnými statistikami .....	59
5.3. Výsledky obrazových analýz .....	60
6. DISKUZE.....	63
7. ZÁVĚR.....	65
SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ .....	66
SEZNAM PŘÍLOH.....	69
PŘÍLOHY .....	69



## SEZNAM TABULEK

<b>Tab. 1:</b> Třídy trvanlivosti lepidel (Zdroj: Tesařová et al. 2014) .....	25
<b>Tab. 2:</b> Charakteristika PUR01, PUR02 a PUR/PIR prášku (Zdroj: Stachema CZ, s. r. o.).....	35
<b>Tab. 3:</b> Přehled všech připravených vzorků adheziv (Zdroj: autorka).....	39
<b>Tab. 4:</b> Popisné statistiky pro adhezivum PUR01 (Zdroj: autorka) .....	59
<b>Tab. 5:</b> Popisné statistiky pro adhezivum PUR02 (Zdroj: autorka).....	59

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<b>Obr. 1:</b> Obecné schéma DSC (Zdroj: Červinková 2010) .....	17
<b>Obr. 2:</b> Schématické znázornění DSC křivky (Zdroj: Podivínská a Jantač [2008]) .....	17
<b>Obr. 3:</b> (a) DSC s tepelným tokem; (b) DSC s kompenzací příkonu (Zdroj: Bhadeshia 2002) .....	19
<b>Obr. 4:</b> Schéma kalorimetrické cely DSC přístroje (Zdroj: autorka).....	20
<b>Obr. 5:</b> Konstrukce DSC přístroje (Zdroj: Mettler-Toledo 2015) .....	21
<b>Obr. 6:</b> Reakce diisokyanátu (MDI) s polyolem za vzniku polyuretanu (Lebeau a Ferry 2015) .....	22
<b>Obr. 7:</b> Interakce mezi silikáty a měkkými segmenty PU adheziva (Zdroj: Hassanajili et al. 2014) .....	25
<b>Obr. 8:</b> Schéma reakce hydrofilního pyrogenního oxidu křemičitého a dimethylchlorsilanu (Zdroj: Baudrit et al. 2006) .....	26
<b>Obr. 9:</b> Esterová karbonylová skupina (-C=O) reagující se silanolovou skupinou (Si-OH) za vzniku vodíkového můstku (Zdroj: autorka) .....	28
<b>Obr. 10:</b> Izolační podložka pod koberce z recyklátu PUR pěn (Zdroj: Floorwood.cz 2021) .....	32
<b>Obr. 11:</b> Recyklační linka na zpracování odpadu z výroby PUR pěn (Zdroj: Robex-dk.cz 2021) .....	33
<b>Obr. 12:</b> PUR/PIR prášek přiblížený elektronovým mikroskopem typu TESCAN MIRA (Zdroj: Hýsek a kol. 2018).....	36
<b>Obr. 13:</b> PUR/PIR prášek (Zdroj: autorka).....	36
<b>Obr. 14:</b> Povrch vytvrzeného PUR02 adheziva s podíly PUR/PIR prášku. (Zdroj: Hýsek a kol. 2018) .....	37
<b>Obr. 15:</b> Šablony se vzorky adheziv připravené pro umělé stárnutí (Zdroj: autorka) .....	38
<b>Obr. 16:</b> Komora Q-SUN (Xe-3) pro testy umělého stárnutí se vzorky adheziv (Zdroj: autorka) ..	40
<b>Obr. 17:</b> Schéma průběhu zkoušek umělého stárnutí adheziv (Zdroj: autorka) .....	41
<b>Obr. 18:</b> Klimatizační komora typ Discovery My DM340 (Zdroj: autorka).....	42
<b>Obr. 19:</b> Diferenční skenovací kalorimetr DSC 2 STAR System (Zdroj: autorka) .....	42
<b>Obr. 20:</b> Vzorky adheziv aplikované do hliníkových kelímků (Zdroj: autorka).....	43
<b>Obr. 21:</b> Vlevo - příprava vzorku adheziva pro termickou analýzu, vpravo - příprava víčka kelímku pro termickou analýzu (Zdroj: autorka).....	44
<b>Obr. 22:</b> Vlevo - příprava kelímku se vzorkem adheziva pro zalisování, vpravo - lisování kelímku se vzorkem (Zdroj: autorka) .....	44
<b>Obr. 23:</b> Vkládání vzorku do pícky DSC (Zdroj: autorka).....	45
<b>Obr. 24:</b> Příprava vzorku pro obrazovou analýzu průřezu (Zdroj: autorka) .....	46
<b>Obr. 25:</b> Obrazová analýza povrchu adheziva (Zdroj: autorka) .....	60
<b>Obr. 26:</b> Obrazová analýza průřezu adheziva (Zdroj: autorka) .....	61

## SEZNAM GRAFŮ

<b>Graf 1:</b> DSC křivky TPU s nanosilikáty a bez nich (Zdroj: Baudrit et al. 2006) .....	27
<b>Graf 2:</b> Graf závislosti teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) na obsahu nanosilikátů (Zdroj: Baudrit et al. 2006).....	28
<b>Graf 3:</b> Graf závislosti relativní vlhkosti dřeva na průměrné pevnosti ve smyku PUR adheziv (Zdroj: Beaud et al. 2006).....	29
<b>Graf 4:</b> Objem roční celosvětové produkce polyuretanů vyjádřený v milionech tun (Zdroj: Statista.com 2021).....	31
<b>Graf 5:</b> Objem produkce polyuretanů v USA vyjádřený v bilionech USD rozdělený na jednotlivé PUR produkty - tuhé pěny, pružné pěny, nátěry, adheziva, elastomery a další (Zdroj: Grandviewresearch.com 2019) .....	31
<b>Graf 6:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	47
<b>Graf 7:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	48
<b>Graf 8:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	48
<b>Graf 9:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	49
<b>Graf 10:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	49
<b>Graf 11:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	49
<b>Graf 12:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	50
<b>Graf 13:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	50
<b>Graf 14:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	50
<b>Graf 15:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	51
<b>Graf 16:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	51
<b>Graf 17:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	51

<b>Graf 18:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	52
<b>Graf 19:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	52
<b>Graf 20:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka) .....	52
<b>Graf 21:</b> Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka).....	53
<b>Graf 22:</b> DSC křivka s vyznačeným bodem zesklnění (Zdroj: autorka) .....	54
<b>Graf 23:</b> Krabicový graf teploty bodu skelného přechodu $T_g$ seskupený dle typu modifikovaných vzorků adheziv PUR01 (Zdroj: autorka).....	55
<b>Graf 24:</b> Krabicový graf teploty bodu skelného přechodu $T_g$ seskupený dle typu modifikovaných vzorků adheziv PUR02 (Zdroj: autorka).....	57
<b>Graf 25:</b> Krabicový graf teploty bodu skelného přechodu $T_g$ seskupený dle typu modifikovaných vzorků adheziv PUR01 a PUR02 (Zdroj: autorka) .....	58

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>DSC</i>	diferenční skenovací kalorimetrie
<i>T<sub>m</sub></i>	teplota tání (z angl. melting temperature)
<i>T<sub>c</sub></i>	teplota krystalizace (z angl. crystallization temperature)
<i>T<sub>g</sub></i>	teplota skelného přechodu (z angl. glass transition temperature)
<i>PUR</i>	polyuretan
<i>PIR</i>	polyisokyanurát
<i>TPU</i>	termoplastický polyuretan
<i>1-K PUR</i>	jednosložkové polyuretany
<i>2-K PUR</i>	dvousložkové polyuretany

## 1. ÚVOD

Společnost Stachema CZ, spol. s r. o., má ve svém portfoliu jednosložková polyuretanová adheziva, která se využívají v mnoha aplikacích. Nejznámější využití je na lepení spojů dřevěných konstrukcí, jako jsou například pergoly nebo přístřešky ke garážím. Dále se tato adheziva používají na lepení dřevěných nosníků, které jsou výhodné pro konstrukce staveb drůbežáren, protože velké množství čpavku, které se tu uvolňuje způsobuje korozi ocelových nosníků, a ty jsou proto do těchto typů budov nevhodné. Speciálním příkladem využití polyuretanových adheziv je výroba protihlukových stěn podél dálnic, které se vyrábějí slepením dřevěných třísek. Tyto stěny musejí odolávat působení deště, mrazu, soli a vyšších teplot, které se často vyšplhají až k 55 °C, protože panely jsou natírány tmavou barvou. Posledním příkladem využití těchto adheziv je jejich aplikace ve výrobě izolačních SIPS stavebních panelů, které se používají na stěny, podlahy a střechy při výstavbě dřevostaveb.

Adheziva na bázi polyuretanu, která se doteď pro tyto případy využívaly vykazovala při nepříznivých okolních podmínkách značnou nestabilitu. Firmu Stachema CZ, spol. s r. o., proto zajímala možnost, jak by se daly vylepšit vlastnosti jejich adheziv a rozhodla se vyvinout nový typ polyuretanových adheziv, v nichž se jako plnivo využijí nanočástice z recyklátu pěnových polyuretanů. Bonusem, který by úspěch této modifikace přinesl by byla možnost recyklování odpadu z pěnových polyuretanů. Zátěž, kterou tento materiál představuje pro ekologii je v současnosti velice nepříznivá, protože se nejedná o biologicky odbouratelný materiál a většina jeho objemu končí ve skládkách nebo ve spalovnách.

Tato práce navazuje na již realizovanou studii (Hýsek et al. 2008) v rámci které byl tento nový typ adheziv testován na pevnost konstrukčního spoje. Výsledky této práce přinesly pozitivní výsledky. Díky modifikaci daných polyuretanových adheziv práškem z recyklátu polyuretanových pěn, došlo ke zvýšení pevnosti lepeného spoje. Dalším krokem v testování těchto nových adheziv bylo prozkoumání, jaké bude jejich chování při zvýšených teplotách, a jak je to s jejich stárnutím. Tato práce poskytuje odpovědi na tyto otázky.

## 2. CÍL PRÁCE

Hlavním cílem této diplomové práce bylo stanovení termických vlastností dvou typů modifikovaných adheziv na bázi polyuretanu pro konstrukční lepení dřeva v třídě trvanlivosti D4 v závislosti na jejich stárnutí. Adheziva jsou ve fázi vývoje a testování svých vlastností před uvedením na trh. Požadovaným výsledkem bylo stanovení termických parametrů především v rozpětí teplot od -30 do +80 °C, kterým budou adheziva v běžných podmínkách vystavena, a to v průběhu cyklu jejich umělého stárnutí.

Dalším cílem práce je vypracování literární rešerše principu termické analýzy diferenčním skenovacím kalorimetrem (DSC) použité pro stanovení vlastností adhesiv pro aplikace lepení dřeva, na jejímž základě bude sestaven vhodný metodologický postup umělého stárnutí adhesiv a termických analýz pro stanovení jejich termických vlastností na diferenčním skenovacím kalorimetru.

### 3. LITERÁRNÍ REŠERŠE

#### 3.1. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenční skenovací kalorimetrie (differential scanning calorimetry - DSC) se využívá již od roku 1962 a je dnes jednou z nejpoužívanějších metod termické analýzy. Touto experimentální metodou jsou pozorovány změny fyzikálních a chemických vlastností látek, které se projevují při řízeném ohřívání či ochlazení. DSC se používá ke studiu polymerů, kterými jsou například adheziva, potraviny, termoplasty, termosety, elastomery, léky a další chemické látky obecně. (Štarha a Trávníček 2011)

Fedelich et al. (2016) uvádí, že pomocí DSC jsou měřeny tyto vlastnosti materiálů:

##### *Fyzikální vlastnosti*

- specifická tepelná kapacita.

##### *Fyzikální přechody*

- tání a krystalizace,
- odpařování, sublimace, vysychání,
- skelný přechod, změkčení,
- polymorfismus,
- tekuté krystaly,
- analýza čistoty.

##### *Chemické vlastnosti*

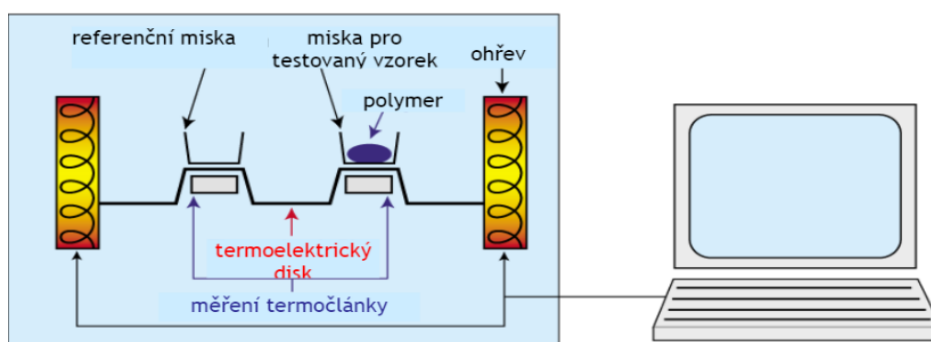
- složení, obsah (vlhkost, plniva, popel),
- kinetika, reakční entalpie,
- zesíťování, vulkanizace,
- termický rozklad, degradace, pyrolýza, oxidace, stabilita.

DSC je vhodnou technikou pro kontrolu kvality, výzkum a vývoj nových materiálů. Dokáže nám tak poskytnout cenné poznatky o nových materiálech jako jsou informace o aplikačních podmínkách, stabilitě, reaktivitě, o podmínkách zpracování, chemické bezpečnosti a čistotě materiálů. Tyto vlastnosti je nutné specifikovat před uvedením nových materiálů či léčiv na trh a případně optimalizovat jejich kvalitu změnou v produkci daného výrobku. (Brown 1998)



### 3.1.1. Princip postupu DSC a popis DSC křivek

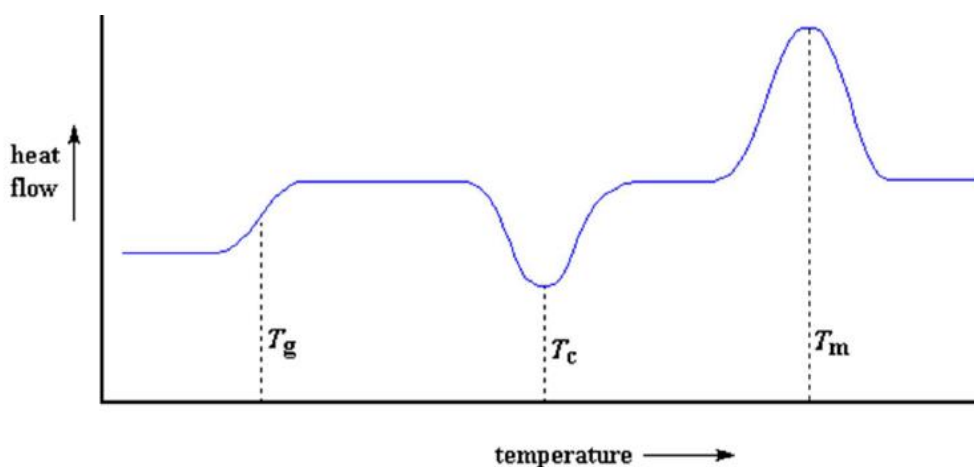
Princip diferenční skenovací kalorimetrie je napovězen již v jejím názvu „diferenční“. Jedná se o metodu, ve které jsou porovnávány dva vzorky. Prvním je referenční (prázdný vzorek) a druhým je zkoumaný materiál (např. adhezivum). Tyto vzorky jsou v DSC přístroji řízeně zahřívány či ochlazovány (obvykle 10 °C/min), a je porovnáván rozdíl energie, kterou oba spotřebují, aby se dostaly na stejnou teplotu. Energie je v tomto případě buď tepelný tok, nebo příkon dle typu použitého přístroje. (Štarha a Trávníček 2011, Brown 1998)



**Obr. 1:** Obecné schéma DSC (Zdroj: Červinková 2010)

Rozdíl v energiích (tepelných tocích nebo příkonech), které proudí do jednotlivých misek, je zaznamenáván termočlánky diferenčního skenovacího kalorimetru. Pomocí softwaru přístroje jsou pak výsledky přenášeny do počítače (Obr. 1). (Červinková 2010)

Rozdíl v energiích DSC přístroj vynáší zpravidla proti teplotě, čímž vzniká DSC záznam v podobě křivky (Obr. 2) (Podivínská a Jantač [2008]).



**Obr. 2:** Schématické znázornění DSC křivky (Zdroj: Podivínská a Jantač [2008])

Z pohledu chemického se při zahřívání zrychluje pohyb molekul, které se postupně odklání od své rovnovážné polohy, a tím mění charakter materiálu. Je-li polymerní materiál zahříván, mění se postupně jeho vnitřní struktura, tepelná kapacita a entalpie, a tím dochází ke změně jeho vlastností (fyzikálních a chemických). DSC křivkou jsou měřeny změny entalpie materiálu v závislosti na teplotě nebo času. Oblasti, kde dochází ke zrychlení strukturálních změn v materiálu nebo k jejich skokové změně, jsou nazývány přechodovými teplotami. (Běhálek 2015)

Na DSC křivce (*Obr. 2*) jsou zaznamenány tři přechodové teploty:

- $T_g$  teplota skelného přechodu (z angl. glass transition temperature),
- $T_c$  teplota krystalizace (z angl. crystallization temperature),
- $T_m$  teplota tání (z angl. melting temperature).

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) se nachází uprostřed přechodové oblasti mezi sklovitým (příp. krystalickým) a kaučukovitým (příp. plastickým) stavem materiálu (*Obr. 2*). Před dosažením teploty skelného přechodu je materiál tvrdý a křehký a po dosažení této teploty začíná být pružný.

Přechází-li materiál do stavu krystalického začne vydávat teplo, tento děj je nazýván exotermický. Na DSC křivce se tento stav projeví náhlým snížením dodávaného tepla (záporným píkem). Teplota krystalizace ( $T_c$ ) je určena v lokálním minimu píku (*Obr. 2*) a celkové vydané množství energie lze vypočítat pomocí integrace tohoto píku.

Začne-li docházet v procesu ohřívání k ději, kdy teplota materiálu zůstává konstantní, přestože je kontinuálně ohříván, dochází k absorbování tepla vzorkem a tato energie se přeměňuje na tání. Jedná se o endotermický proces, který se na DSC křivce projeví opačným směrem píku, než tomu bylo u krystalizace. Teplota tání ( $T_m$ ) je určena v lokálním maximu píku (*Obr. 2*) a celkové množství energie, která se spotřebovává, lze vypočítat integrací tohoto píku.

(Podivínská a Jantač [2008])

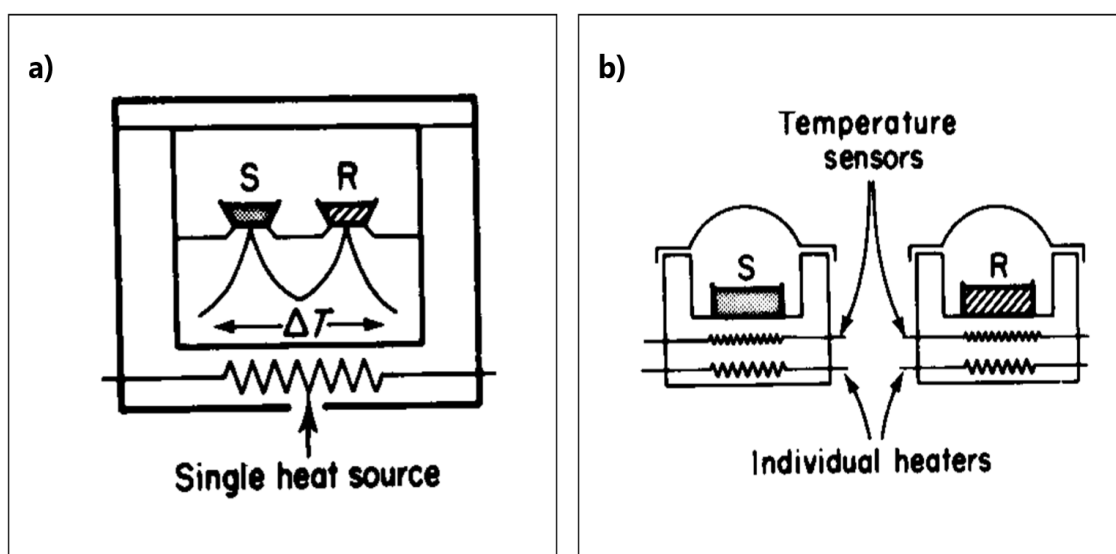
Mezi nejdůležitější jevy, které lze pomocí diferenční skenovací kalorimetrie analyzovat, patří entalpie reakcí, tavení, skelný přechod ( $T_g$ ) a vliv plnidel (Fedelich et al. 2016).

### 3.1.2. Popis fungování diferenčního skenovacího kalorimetru

Pro měření na diferenčním skenovacím kalorimetru je potřeba pouze malé množství vzorku zkoumaného materiálu (3-10 mg), který se vkládá do hliníkových pánviček různých tvarů. Tvar pánviček se volí podle vlastností zkoumaného vzorku. U DSC metody je využíván tzv. referenční vzorek, kterým je ve většině případů pouze prázdná hliníková pánvička. Měření probíhá obvykle v dusíkové atmosféře. Nejběžněji je využívána konstantní rychlost ohřevu 10 °C/min. DSC přístroje mají různý teplotní rozsah od -150 °C až do 1500 °C. Výběr použitého přístroje o daném teplotním rozsahu tedy závisí na vlastnostech zkoumaných materiálů. (Seilerová et al. 2012)

Jak uvádí Seilerová et al. (2012), na trhu jsou k dispozici dva druhy DSC přístrojů, které se liší formou energie, která je pomocí těchto zařízení ke vzorkům přiváděna a jejíž výsledný rozdíl se pak zaznamenává do DSC grafů:

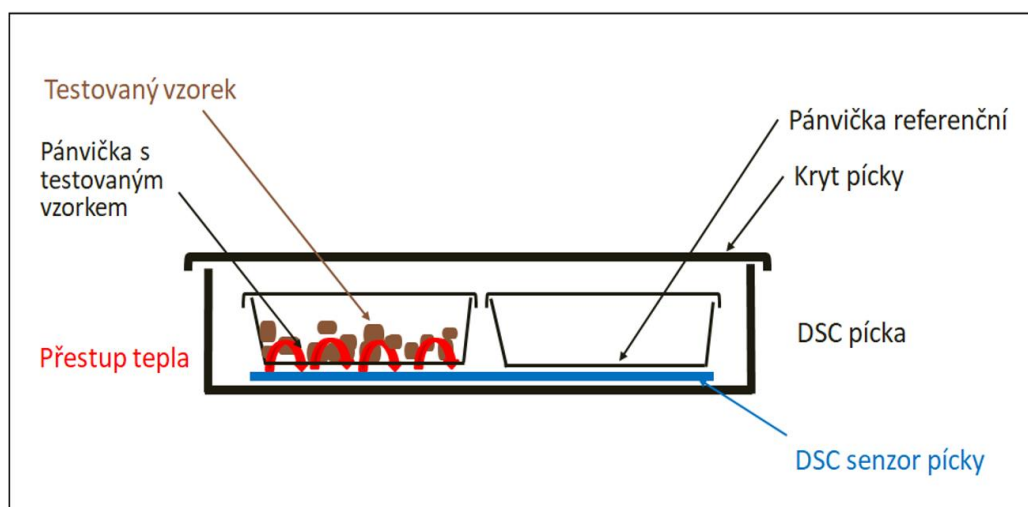
- DSC přístroje s tepelným tokem (*heat flux DSC, hf-DSC*),
- DSC přístroje s kompenzací příkonu (*power-compensation DCS*).



**Obr. 3:** (a) DSC s tepelným tokem; (b) DSC s kompenzací příkonu (Zdroj: Bhadeshia 2002)

DSC přístroje využívající tepelný tok (Obr. 3 - a) se vyznačují tím, že reference (R) i vzorek (S) jsou v jedné kalorimetrické cele a jsou spojeny jedním tepelným mostem. Ke každému vzorku je zavedeno samostatné teplotní čidlo, které měří zvlášť teplotu reference a vzorku. Při změnách teploty přiváděné do tepelného mostu přepočítává přístroj rozdíl v teplotě vzorku a reference ( $\Delta T$ ) a ten zaznamenává jako tepelný tok

(v jednotkách mW), který vynáší v závislosti na teplotě či čase. (Bhadeshia 2002, Štarha a Trávníček 2011, Seilerová et al. 2012)

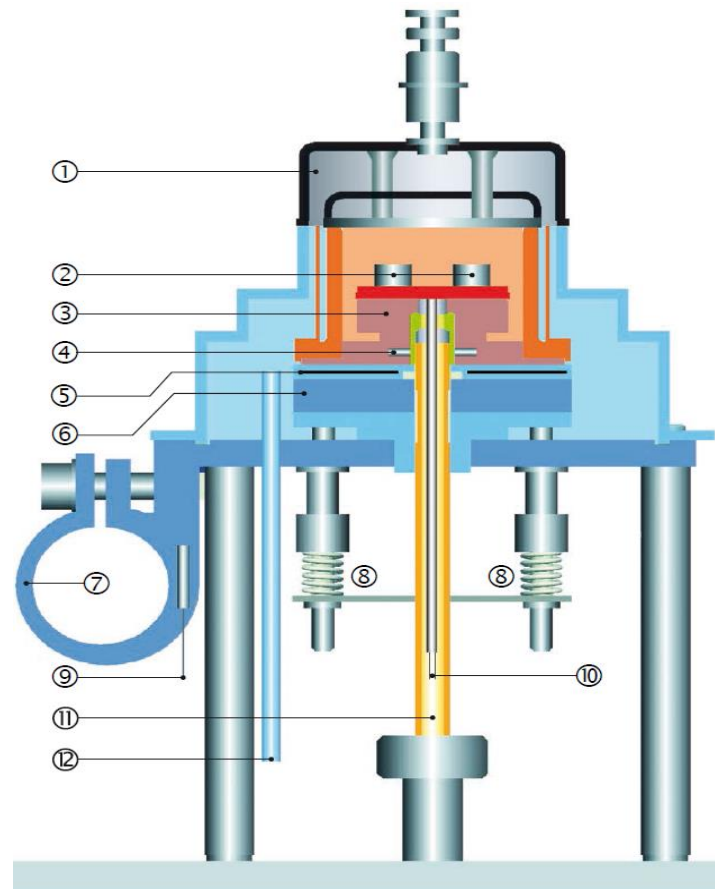


**Obr. 4:** Schéma kalorimetrické cely DSC přístroje (Zdroj: autorka)

Na Obr. 4 je zobrazeno schéma kalorimetrické cely DSC přístroje, který pracuje s tepelným tokem. DSC senzor pírky získává zpětnou odezvu díky přenosu tepla ze vzorku na pánvičku a z pánvičky na senzor pírky. Sensor převádí tepelný tok na signál o dané vlnové délce, který se kontinuálně zaznamenává.

DSC přístroje využívající kompenzaci příkonu (Obr. 3 – b) mají oproti přístrojům využívajícím tepelný tok umístěnou referenci (R) a vzorek (S) ve dvou samostatných kalorimetrických celách, které jsou identické. Do každé z těchto cel zvláště je přiváděna energie v podobě tepla. Neodehrává-li se ve studovaném vzorku žádný děj (endotermický či exotermický), pak je rychlost tepla, kterou jsou oba vzorky zahřívány stejná. Pokud ovšem začne vzorek teplo spotřebovávat (endotermický děj), dojde k poklesu jeho teploty oproti teplotě referenčního vzorku, což přístroj okamžitě zaznamená a zvýší přísun energie do vzorku tak, aby byla jeho teplota srovnatelná s teplotou referenčního vzorku. V případě, že přístroj zaznamená vyšší teplotu u vzorku než u reference (exotermický děj), pak sníží přísun energie do cely se vzorkem, aby bylo opět dosaženo vyrovnání teplot v obou celách. Principem metody kompenzace příkonu v DSC přístrojích je tedy měření elektrického příkonu potřebného k vyrovnání teploty obou cel. (Bhadeshia 2002, Štarha a Trávníček 2011, Seilerová et al. 2012)

Na Obr.5 je popsána detailní konstrukce DSC přístroje s tepelným tokem, který byl využit v praktické části této práce.



**Obr. 5:** Konstrukce DSC přístroje (Zdroj: Mettler-Toledo 2015)

DSC přístroj se skládá z těchto částí:

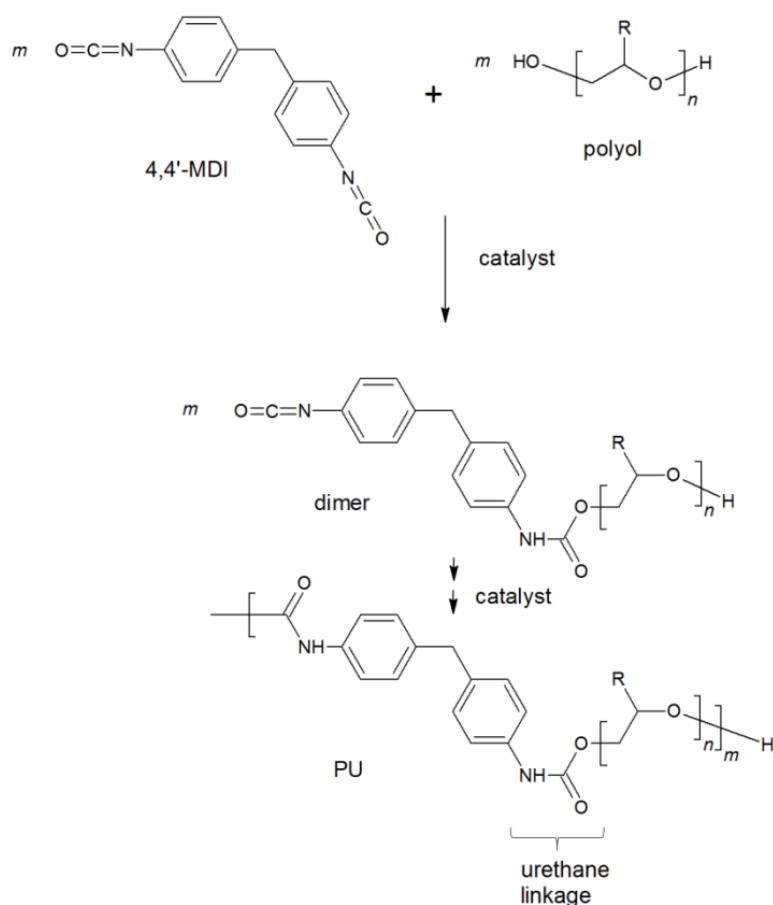
1. Víčko pece,
2. Hliníkové kelímky na snímači DSC,
3. Horní část pece,
4. Dolní část pece,
5. Plochý ohřívač mezi dvěma izolačními kotouči,
6. Tepelný odpor chladiče,
7. Chladící příruba,
8. Konstrukce tlačné pružiny,
9. Chladící příruba,
10. Vodiče pro přenos signálu z DSC snímače,
11. Přívod proudu plynu,
12. Přívod suchého plynu.

(Mettler-Toledo 2015)

### 3.2. Polyuretany (PUR)

Polyuretany (PUR) objevil profesor Dr. Otto Bayer ve 30. letech 19. století, když nechal zreagovat vícesytné alkoholy (polyoly) s isokyanáty. Od 50. let 19. století nalezly polyuretany celou škálu aplikací a staly se nejpoužívanějšími polymerními látkami na světě. (Joseph et al. 2018) Jejich makromolekuly se skládají alespoň ze dvou různých monomerů, což je definuje jako kopolymery (nejčastěji multiblokové kopolymery). Složení polyuretanů je z tohoto důvodu vysoce variabilní a jejich formulace se odvíjí od jejich konečného způsobu použití. Okolo sebe je tedy můžeme objevit ve formě pěn, tuhých materiálů, vláken, nátěrových hmot a v neposlední řadě právě lepidel, kterým je věnována tato práce. (Lebeau a Ferry 2015)

Polyuretany vznikají reakcí diisokyanátů s polyoly v přítomnosti katalyzátoru. Na Obr. 6 je znázorněna reakce běžného diisokyanátu (MDI) s obecným polyolem (většinou se jedná o polyether nebo polyester) za vzniku polyuretanu.



**Obr. 6:** Reakce diisokyanátu (MDI) s polyolem za vzniku polyuretanu (Lebeau a Ferry 2015)

### **3.2.1. Druhy PUR adheziv – složení, vlastnosti a použití**

#### **3.2.1.1. Jednosložková polyuretanová adheziva (1-K PUR)**

Jednosložková polyuretanová lepidla (1-K PUR) se začínají v široké míře používat při přípravě lepeného lamelového dřeva (LLD, glulam), které slouží pro konstrukční účely. Tento typ lepidla se používá jak na šířkové spojování přes tupou spáru, tak na délkový spoj zubovou spárou. Jejich aplikace je ve srovnání s jinými lepidly velice snadná. Dále mají tu výhodu, že jsou schopné lepit dřevo s vyšším obsahem vlhkosti (nad 20 %). Mezi jejich nevýhody patří možnost tečení spoje v důsledku teplotních změn. Ačkoliv již byla navržena minimalizace, ne-li úplná eliminace tečení, přesto je stále tato vlastnost lepidel způsobená teplotou v rámci výzkumů kontroverzním tématem. Druhou nevýhodou těchto lepidel je, že selhávají při lepení dřeva s vlhkostí nižší než 8 %. (Beaud et al. 2006)

#### **3.2.1.2. Dvousložková polyuretanová adheziva (2-K PUR)**

Dvousložková polyuretanová lepidla (2-K PUR) jsou složena z polyolu a izokyanátu, které mají určený přesný poměr mísení. Právě potřeba mísení těchto lepidel je pro koncové uživatele nepraktická a tato lepidla jsou nahrazována spíše jednosložkovými lepidly, které mají stejné vlastnosti a jejich aplikace je praktičtější. Dvousložková PUR lepidla jsou tedy využívána spíše většími společnostmi, které vyrábějí například lodě. (Beaud et al. 2006)

#### **3.2.1.3. Termoplastická polyuretanová lepidla (TPU)**

Termoplastické polyurethany (TPU) jsou vícefázové segmentované polymery, které vykazují dvoufázovou mikrostrukturu, která vzniká v důsledku chemické nekompatibility mezi měkkým a tvrdým segmentem. Tvrdý tuhý segment se segreguje do sklovité nebo semikrystalické domény a polyolové měkké segmenty tvoří amorfni nebo gumovité matrice, ve kterých jsou tvrdé segmenty rozptýleny.

TPU adheziva bývají připravována pomocí prepolymerové metody, kde prepolymer bývá získáván reakcí těchto 3 látek:

- Polyol: např. polyadipát 1,4-butandiol,
- Izokyanát: např. 4,4-difenylnmetandiisokyanát – MDI,
- Prodlužovač řetězce: 1,4-butandiol.

TPU se běžně používají jako lepidla v obuvnictví a automobilovém průmyslu atd. (Baudrit et al. 2006)

### **3.2.2. Odolnost adheziv proti klimatickým podmínkám**

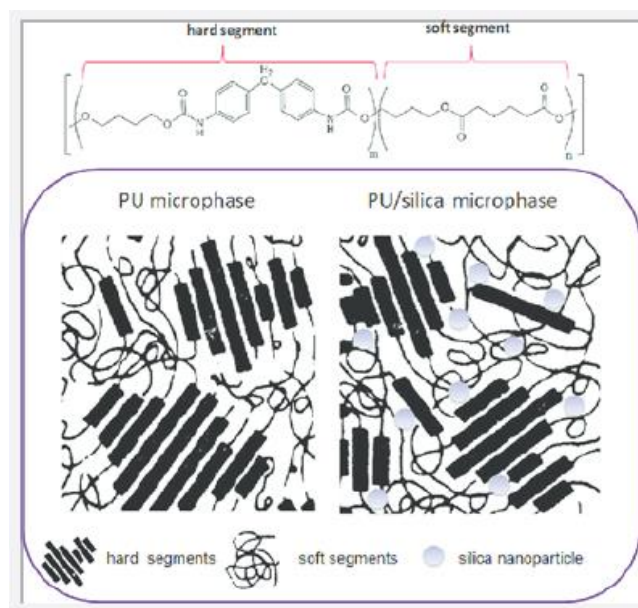
#### **Teplota skelného přechodu ( $T_g$ )**

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je u adheziv velice důležitým parametrem. Před dosažením  $T_g$  je adhezivum v krystalickém stavu (tvrdé a křehké) a v tomto stavu plní své požadavky na pevnost spoje. Jakmile dojde k zahřátí adheziva na stupeň mezní teplotu  $T_g$  a výše, přejde do stavu kaučukovitého (elastického) a jeho pevnost poklesne tak, že již není schopno plnit požadavky lepeného spoje. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je tedy mezní teplotou použitelnosti adheziv. (Hof a Bravený 2013)

#### **Stupeň fázové separace**

Stupeň fázové separace u adheziv popisují Camacho et al. (2018), jako míru schopnosti lepidel přejít do jiného fázového stavu. Čím jsou v molekule pevnější vazby, tím je stupeň fázové separace menší. Čím vyšší je stupeň fázové separace, tím nižší energie stačí, aby molekuly adheziva přešly do jiného fázového stavu. Na Obr. 7 je schematické znázornění interakcí mezi nanočásticemi oxidu křemičitého a měkkými segmenty polyurethanu. Vzhledem k tomu, že vodíkové vazby mezi silanolovými skupinami nanočástic a měkkými segmenty jsou slabší než interakce mezi NH skupinami tvrdých segmentů a ester-karbonylovými skupinami, zvyšuje se fázová separace u toho polyuretanu, který obsahuje nanosiliku.





**Obr. 7:** Interakce mezi silikáty a měkkými segmenty PU adheziva (Zdroj: Hassanajili et al. 2014)

## Tečení

Tečením je označována tendence adheziv k pomalému pohybu nebo vzniku trvalých deformací vlivem zátěže. V případě, kdy je adhezivum dlouhodobě namáháno působením teplot blízcím se bodu krystalizace, stává se tečení výraznějším. Riziko tečení se zvyšuje s rostoucí teplotou okolního prostředí. (Nord-lock.com 2021)

## Třídy trvanlivosti lepidel

**Tab. 1:** Třídy trvanlivosti lepidel (Zdroj: Tesařová et al. 2014)

Třída trvanlivosti	Příklady klimatických podmínek a oblastí použití
C1–D1	Interiér, kde teplota překročí pouze příležitostně a krátkodobě 50 °C a vlhkost dřeva je maximálně 15 %
C2–D2	Interiér s příležitostným krátkodobým působením tekoucí nebo kondenzované vody a/nebo občasnou vysokou vlhkostí vzduchu, jestliže nárůst vlhkosti dřeva nepřesáhne 18 %
C3–D3	Interiér s častým krátkodobým působením tekoucí nebo kondenzované vody a/nebo dlouhodobým působením vysoké vlhkosti vzduchu; exteriér chráněný před působením povětrnosti
C4–D4	Interiér s častým silným působením tekoucí nebo kondenzované vody; exteriér vystavený povětrnosti, který je opatřen přiměřenou povrchovou úpravou

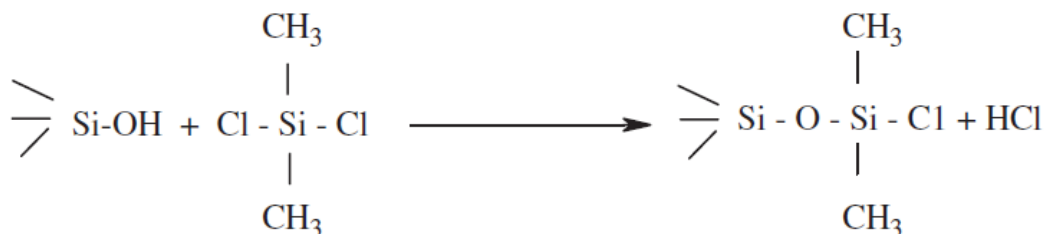
### 3.3. Realizované výzkumy na PUR adhezivech

Tato kapitola diplomové práce se věnuje zajímavým výzkumům, které byly prováděny na polyuretanových adhezivech, a které v mnoha případech také využívaly pro studium vzorků termickou analýzu na diferenčním skenovacím kalorimetru.

#### 3.3.1. Přidávání nanosilikátů do TPU (Baudrit et al. 2006)

Baudrit et al. (2006) zkoumali, jak přidávání nanočástic silikátů ovlivňuje vlastnosti termoplastických polyuretanových lepidel.

Byly připraveny tři typy nanočástic oxidu křemičitého (nanosilikátu), které se navzájem lišily obsahem silanolových skupin (silanolů) na povrchu. Nanosilikáty s nižším obsahem silanolových skupin byly připraveny z hydrofilního pyrogenního oxidu křemičitého a dimethylchlorsilanu. Tato reakce redukovala počet silanolových skupin (Obr. 8). Výsledné tři nanosilikáty s různým obsahem silanolů byly přidány jako plniva do termoplastických polyurethanových lepidel (TPU). K TPU bylo přidáno vždy 10 hm. % plniv a byly zkoumány jejich vlastnosti včetně těch termických pomocí metody DSC.



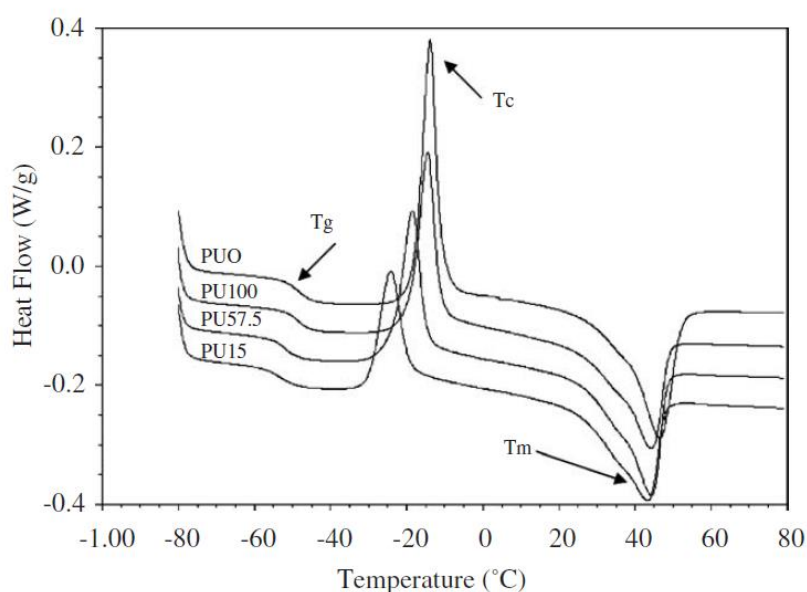
**Obr. 8:** Schéma reakce hydrofilního pyrogenního oxidu křemičitého a dimethylchlorsilanu  
(Zdroj: Baudrit et al. 2006)

Vlevo na schématu (Obr. 8) je vidět volná silanolová skupina pyrogenního oxidu křemičitého, která po reakci s dimethylchlorsilanem zaniká. Z toho vyplývá, že čím více dimethylchlorsilanu bylo přidáváno, tím méně volných silanolových jednotek na povrchu nanokřemičitanu zůstalo a tím méně bylo toto plnivo hydrofilní.

Nomenklatura čtyř směsí polyurethanu a nanokřemičitanu pro tento výzkum:

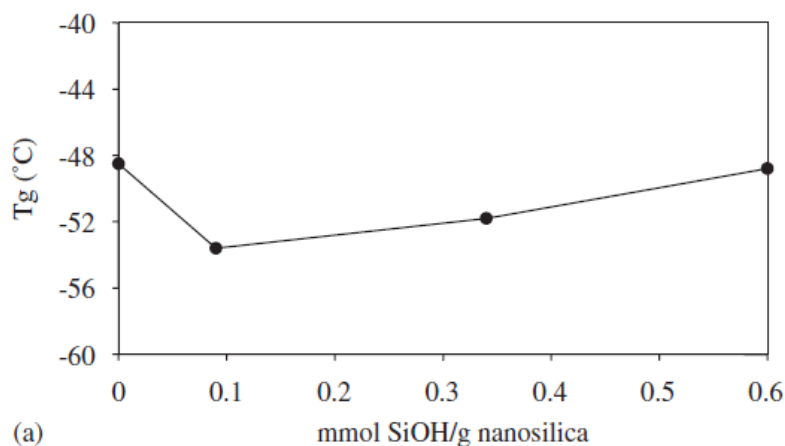
- PU0 TPU bez nanočástic (referenční),
- PU15 TPU s nanočásticemi obsahujícími 15 % silanolových skupin,
- PU57.5 TPU s nanočásticemi obsahujícími 57,5 % silanolových skupin,
- PU100 TPU s nanočásticemi obsahujícími 100 % silanolových skupin.

DSC experimenty byly prováděny na přístroji DSC Q100 V6.2. Hliníkové pánve, z nichž každá obsahovala 12–15 mg vzorku, byly pod dusíkovou atmosférou zahřívány od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rychlost ohřevu byla  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . První zahřívací cyklus byl proveden za účelem odstranění tepelné historie vzorků. Od druhého běhu byla získána teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), teplota tání ( $T_m$ ), teplota krystalizace ( $T_c$ ), entalpie tání ( $\Delta H_m$ ) a entalpie krystalizace ( $\Delta H_c$ ) testovaných TPU. Rychlost krystalizace byla odhadnuta roztavením polyurethanového filmu při  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ , následovalo náhlé snížení na  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  a vývoj tepla v čase za izotermických podmínek byl sledován po dobu 30 minut při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , dokud se neobjevil pík krystalizace.



**Graf 1:** DSC křivky TPU s nanosilikáty a bez nich (Zdroj: Baudrit et al. 2006)

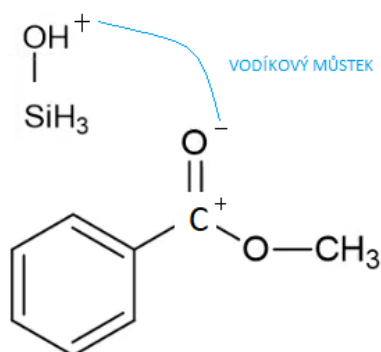
Křivky DSC na *Grafu 1* ukazují jednu hodnotu  $T_g$  v důsledku měkkých segmentů umístěných při nízké teplotě, která je následovaná studenou krystalizací měkkých segmentů  $T_c$  (tj. exotermický pík), a následuje roztavení měkkých segmentů (umístěných při vyšší teplotě -  $T_m$ ).



**Graf 2:** Graf závislosti teploty skelného přechodu ( $T_g$ ) na obsahu nanosilikátů  
(Zdroj: Baudrit et al. 2006)

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) se posouvá na nižší teplotu u těch polyuretanových lepidel, které obsahují nanosilikáty ve srovnání s PU bez nanosilikátů (Graf 2). Rotační pohyb měkkých segmentů vzniká při nižší teplotě, což naznačuje vyšší stupeň fázové separace mezi tvrdými a měkkými segmenty v polyurethanech obsahující nanosilikatu.

V závěru této studie je uvedeno, že přidání nanočástic silikátů zlepšilo termální, reologické, mechanické a adhezivní vlastnosti TPU, což zapříčinil vznik vodíkových vazeb mezi silanolovými skupinami na povrchu nanočástic (nanosilikátů) a esterovými karbonylovými skupinami na měkkých segmentech polyuretanu (Obr. 9).

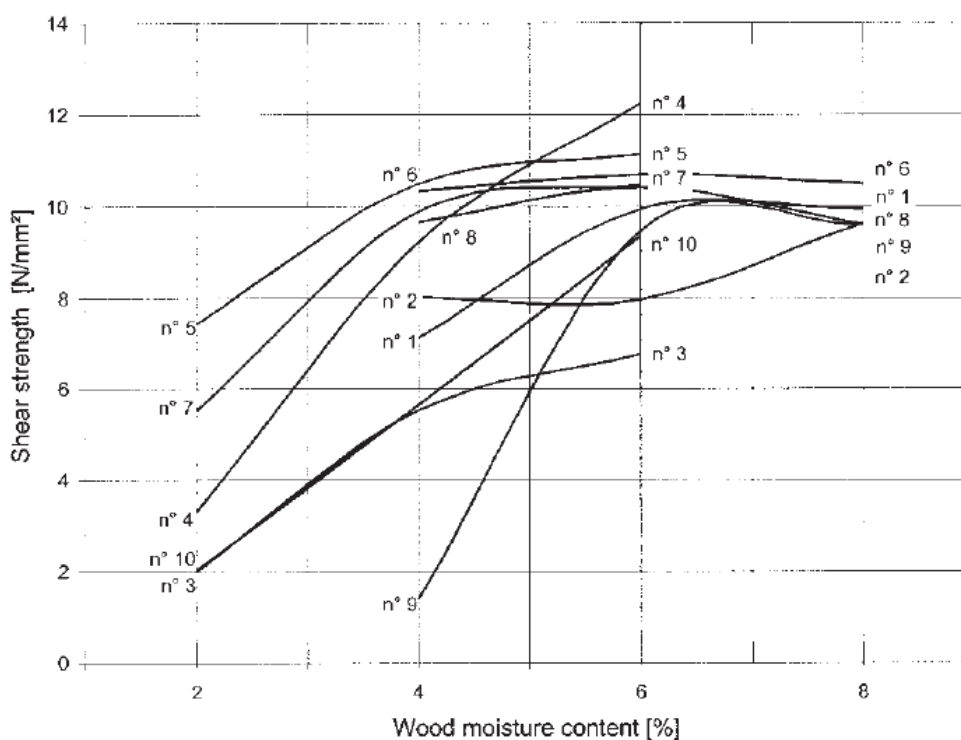


**Obr. 9:** Esterová karbonylová skupina ( $-C=O$ ) reagující se silanolovou skupinou ( $Si-OH$ ) za vzniku vodíkového můstku (Zdroj: autorka)

### 3.3.2. Vztah mezi PUR adhezivou a vlhkostí dřeva (Beaud et al. 2006)

Beaud et al. zkoumali příčiny, proč dochází ke ztrátě pevnosti spojů dřeva a delaminaci, když se použije jednosložkové PUR adhezivum na dřevo s nízkým obsahem vlhkosti a snažili se najít řešení tohoto problému.

Testováno bylo celkem 10 druhů komerčních jednosložkových adheziv. Každé z nich mělo různý podíl nezreagovaných ONCO skupin, různý stupeň polymerace a různou rychlost vytvrzení. Těmito adhezivy byly slepené smrkové vzorky, které se poté testovaly na smyk.



**Graf 3:** Graf závislosti relativní vlhkosti dřeva na průměrné pevnosti ve smyku PUR adheziv (Zdroj: Beaud et al. 2006)

Z Grafu 3 vyplývá, že u většiny testovaných lepidel je významným faktorem vlhkost dřeva. Čím nižší byl podíl vlhkosti ve dřevě, tím nižší pevnost ve smyku lepidla vykazovala. Můžeme ovšem vidět, že u lepidel č. 6 a 8 nemělo snížení vlhkosti téměř žádný vliv, což dokazuje, že na trhu jsou jednosložková PUR lepidla, kterým nižší obsah vlhkosti (pod 8 %) nevadí. Zároveň je možné vidět, že většina lepidel dosahuje konstantní pevnosti ve smyku od 6 % vlhkosti a 100 % lepidel má konstantní pevnost od 8 % vlhkosti.

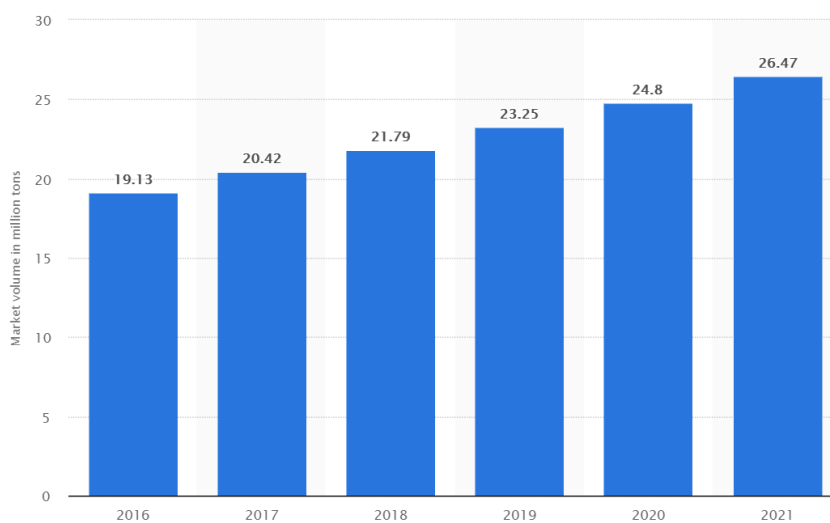
Když lepili dřevo s nízkým obsahem vlhkosti 0%–8,6%, tak 60 % selhání bylo na straně dřeva, samotná lepidla ve většině obstála. U slepených vzorků dřeva s vyšší než 8% vlhkostí pak všechna lepidla obstála výborně a ve 100 % případech selhalo při testech na smyk dřevo. Vytvrzené lepidlo bylo tedy pevnější než substrát.

V experimentech dokázali, že špatný výkon většiny lepidel při nízkém obsahu vlhkosti ve dřevě, byl způsoben na straně difúze a následné brzké imobilizace vytvrzené sítě, kvůli výrazné suchosti podkladu. Toto chování je logické, protože nedostatek vody, omezí reakci a zesíťování isokyanátových skupin v dostatečném počtu.

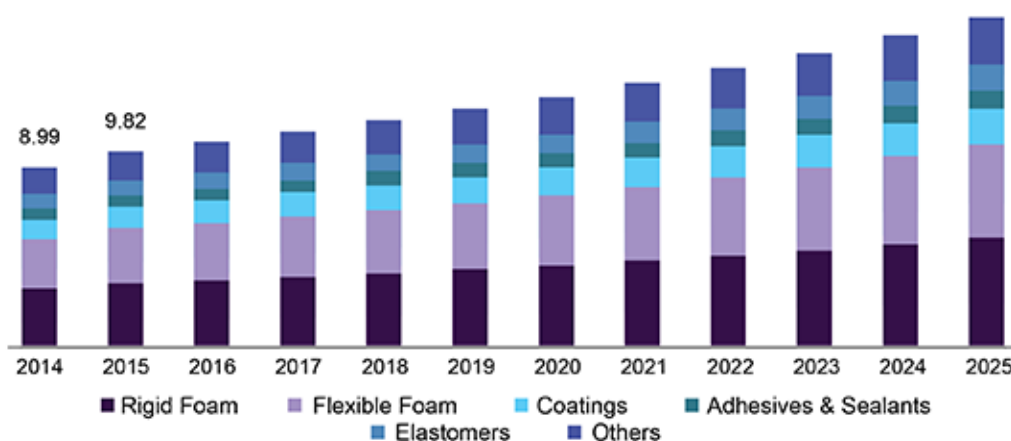
Výsledky jejich testů prokázaly, že jednosložková PUR lepidla, která měla kombinaci vyššího podílu nezreagovaných ONCO skupin, nižšího stupně polymerace a pomalejší rychlosti reakce, byla schopná lepit dřevo s obsahem vlhkosti menším než 8 %, aniž by to výrazně ovlivnilo pevnost spoje.

### 3.4. Problém ekologičnosti PUR pěn

Objem vyráběných polyuretanů každoročně stoupá, což dokazují *Grafy 4 a 5* níže. Z *Grafu 4* je patrné, že roční objem celosvětové produkce polyuretanů činil v roce 2016 přibližně 19,13 miliónů tun a do konce roku 2020 vzrostl o 5,67 miliónů tun, což je nárůst o jednu čtvrtinu za čtyři roky. Největší zastoupení (asi 60-70 %) mají v tomto objemu celosvětové produkce polyuretanové pěny (*Graf 5*). Se vzrůstajícím objemem výroby polyuretanů ovšem vzrůstá zátěž na životní prostředí, kterou tyto materiály představují. (Yang et al. 2012, Statista.com 2021, Grandviewresearch.com 2019)



**Graf 4:** Objem roční celosvětové produkce polyuretanů vyjádřený v milionech tun (Zdroj: Statista.com 2021)



**Graf 5:** Objem produkce polyuretanů v USA vyjádřený v bilionech USD rozdělený na jednotlivé PUR produkty - tuhé pěny, pružné pěny, nátěry, adheziva, elastomery a další (Zdroj: Grandviewresearch.com 2019)

Samotná výroba polyuretanových pěn s sebou nenesou žádný výraznější dopad na životní prostředí. Nevznikají při ní žádné hořlavé plyny a jde o poměrně čistý proces. Jediný negativní dopad, který samotná výroba polyuretanové pěny přináší, je množství energie, která je potřebná k provozu pěnící linky. (Geddes 2018)

Největší problém pro životní prostředí při výrobě PUR pěn nastává ve chvíli, kdy se výrobci potřebují vypořádat se svým odpadem. Polyuretanová pěna není biologicky odbouratelná a odpadní materiál ve většině případů končí na skládkách nebo ve spalovnách, kde se ještě alespoň přemění na energii, ale při spalování je do ovzduší vylučován jedovatý plyn. Samotní výrobci polyuretanových pěn se snaží množství odpadu snižovat na nezbytné minimum. Investují například do modernizace strojů, kterými pěnu řezou, a díky nimž jsou v současnosti schopni vytvářet dokonalé nářezové plány s minimálním množstvím odpadu. Přes to všechno se množství odpadu u těchto firem pohybuje okolo 15 % z celkové produkce. (Geddes 2018, Yang et al. 2012)

Nejideálnějším případem využití odpadu z PUR pěn je jeho recyklace. Příkladem recyklace je výroba jader matrací, izolačních podložek pod koberce (Obr. 10), sportovních matrací pro doskočiště, ochranných bariér a odpružených povrchů. Tyto produkty jsou vyráběny z odpadního materiálu pěnových linek, který se rozemele na frakci o rozměrech 8-10 mm a nasatí se pojivem. Poté je polotovar vysypán do tvarové formy a za použití tepla a tlaku se asi 30 min lisuje v recyklačních linkách. Po vyjmutí z formy se tento blok nechá 24 hodin odpočnout a následně je zpracován na potřebné formáty. (Geddes 2018, Robek 2009)



**Obr. 10:** Izolační podložka pod koberce z recyklátu PUR pěn (Zdroj: Floorwood.cz 2021)



Výrobce recyklačních linek v České republice je firma ROBEX DK, s.r.o., která své stroje (Obr. 11) prodává výrobcům PUR pěn po celé Evropě a registruje tedy množství odpadu osmi významných firem automobilového průmyslu (12 000 tun odpadu/rok) a pěti firem, zabývajících se výrobou stavebních a tepelně izolačních materiálů (15 700 tun odpadu/rok). (Robek 2009)



**Obr. 11:** Recyklační linka na zpracování odpadu z výroby PUR pěn (Zdroj: Robex-dk.cz 2021)

Stále je tu ovšem nevyřešený problém s odpadem, který produkují samotní zákazníci, kteří např. vyhodí starou matraci nebo sedací soupravu. Tento odpad by musel být tříděn a svážen do firem, které by ho recyklovaly. Takovým svozem by se vytvářela uhlíková stopa. Navíc pro maloobchodní prodej produktů, kterými jsou například zmiňované izolační podložky pod koberce, je vyžadována prémiová kvalita, a proto se pro jejich výrobu využívá pouze odpad z výrobních linek, který neprošel žádnou kontaminací. (Geddes 2018)

Největší množství polyuretanových pěn se využívá v nábytkářském průmyslu pro výrobu matrací a čalounění sedacích prvků. Dále jsou tyto pěny ve velkém množství

spotřebovávají v automobilkách pro výrobu sedaček a ve stavebnictví při výrobě stavebních a tepelně izolačních materiálů. Zátěže, kterou tyto výrobky činí ve chvílích, kdy doslouží, jsou si výrobci vědomi a snaží se životnost polyuretanových pěn prodlužovat přidáváním různých látek. Nejčastěji bývají využívány částice stříba či mědi, které částečně zabraňují biologickému napadení pěn mikroby, plísněmi a houbami. (Geddes 2018, Yang et al. 2012, Grandviewresearch.com 2019)

Pozitivním faktem je, že v současné době se společnosti snaží o neustálé zvyšování podvědomí lidí o důležitosti ochrany životního prostředí. Velkým tématem firem po celém světě je dnes slovo udržitelnost (angl. sustainability), které zahrnují do svých strategií. V případě PUR pěn je tedy nejlepší udržitelnou volbou jejich recyklace.

Yang et al. (2012) rozděluje recyklaci PUR pěn na fyzickou a chemickou.

Fyzická recyklace je z krátkodobého hlediska účinným prostředkem, protože je jednoduchá a levná. Jedná se například o zpracování větších PUR frakcí z odpadního materiálu, které se následně lisují ve formě. Produktem jsou podložky pod koberce, jádra matrací a další produkty zmíněné výše. Další možností je rozemletí recyklátu na menší PUR frakce a jejich využití jako plniva do nového polyuretanového produktu (elastomeru, izolační pěny, adheziva, atd.). Dávka frakce z recyklátu PUR pěn může v některých produktech dosahovat až 20 %. Například ve stavebnictví je tato frakce přidávána přímo do betonu za účelem zlepšení jeho vlastností. Výrobce aut Toyota vyrábí blatníky složené z 10 % z recyklátu PUR pěn. Prášková frakce z recyklátu měkké mikroporézní PUR pěny se využívá pro výrobu podrážek obuvi. (Yang et al. 2012)

Mezi jednu z chemických metod recyklace PUR pěn patří alkoholýza. Působením katalyzátoru a alkoholu s nízkou molekulovou hmotností na PUR pěnu se získávají vysoce kvalitní polyoly, které lze znovu použít pro přípravu polyuretanových výrobků. Chemická recyklace prozatím skýtá mnoho technických obtíží a není realizovatelná ve větším měřítku produkce, tak jako je tomu nyní u recyklace fyzické. Vývojem chemické recyklace PUR pěn se zabývají mnohé instituce, protože potenciál v jejím přínosu je z dlouhodobějšího hlediska pro životní prostředí prospěšnější. (Yang et al. 2012)

## 4. METODIKA

### 4.1. Testovaná adheziva – charakteristika a příprava vzorků

Byly testovány dva druhy jednosložkových polyuretanových adheziv PUR01, PUR02 vyvíjených firmou Stachema CZ, spol. s r.o. Formulace těchto adheziv byla modifikovaná různými podíly PUR/PIR prášku, který byl přidáván jako plnidlo za účelem zlepšení vlastností.

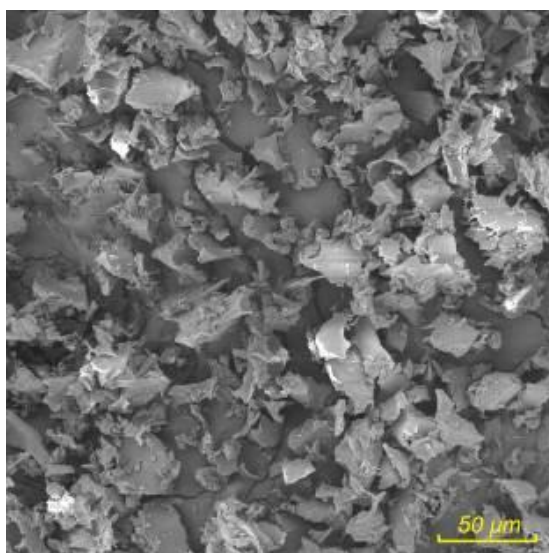
**Tab. 2:** Charakteristika PUR01, PUR02 a PUR/PIR prášku (Zdroj: Stachema CZ, s. r. o.)

<b>Složky prvního typu testovaného adheziva - PUR01</b>	
Složka a)	Polyether polyol s molární hmotností 2000 g/mol - 3000 g/mol (405 g)
Složka b)	Katalyzátor (0,8 g)
Složka c)	Polyisokyanát na bázi difenylmethan-diisokyanátu (620 g)
Složka d)	UV stabilizátor (10,3 g)
Třída trvanlivosti	D4
Expozice	exteriér
<b>Složky druhého typu testovaného adheziva - PUR02</b>	
Složka a)	Polyethylen polyol s molární hmotností 2000 g/mol - 3000 g/mol (405 g)
Složka b)	Katalyzátor (0,5 g)
Složka c)	Polyisokyanát na bázi 4,4 difenylmethan-diisokyanátu (540 g)
Třída trvanlivosti	D4
Expozice	exteriér
<b>Složky plnidla – PUR/PIR prášek</b>	
Složka a)	pěnový polyuretan (50 %)
Složka b)	pěnový polyisokyanurát (50 %)

## Příprava vzorků adhesiv

Adhesiva PUR01 a PUR02 byla namíchána v laboratořích společnosti Stachema CZ, spol. s r. o., z jednotlivých složek, která jsou v *Tab.1*. Tato polyuretanová adheziva jsou jednosložková, vytvrzována vlhkostí a jsou určena pro konstrukční lepení dřeva v exteriéru.

PUR/PIR prášek byl vyroben rovněž firmou Stachema CZ, spol. s r. o., která jej vyrobila dezintegrací polyuretanových pěn PUR a PIR na malé částice o velikosti menší než 50  $\mu\text{m}$  (*Obr. 12 a 13*). Dezintegrace bylo docíleno díky osmi cyklům mikromletí na dvouválcovém mlýnku.



**Obr. 12:** PUR/PIR prášek přiblížený elektronovým mikroskopem typu TESCAN MIRA  
(Zdroj: Hýsek a kol. 2018)



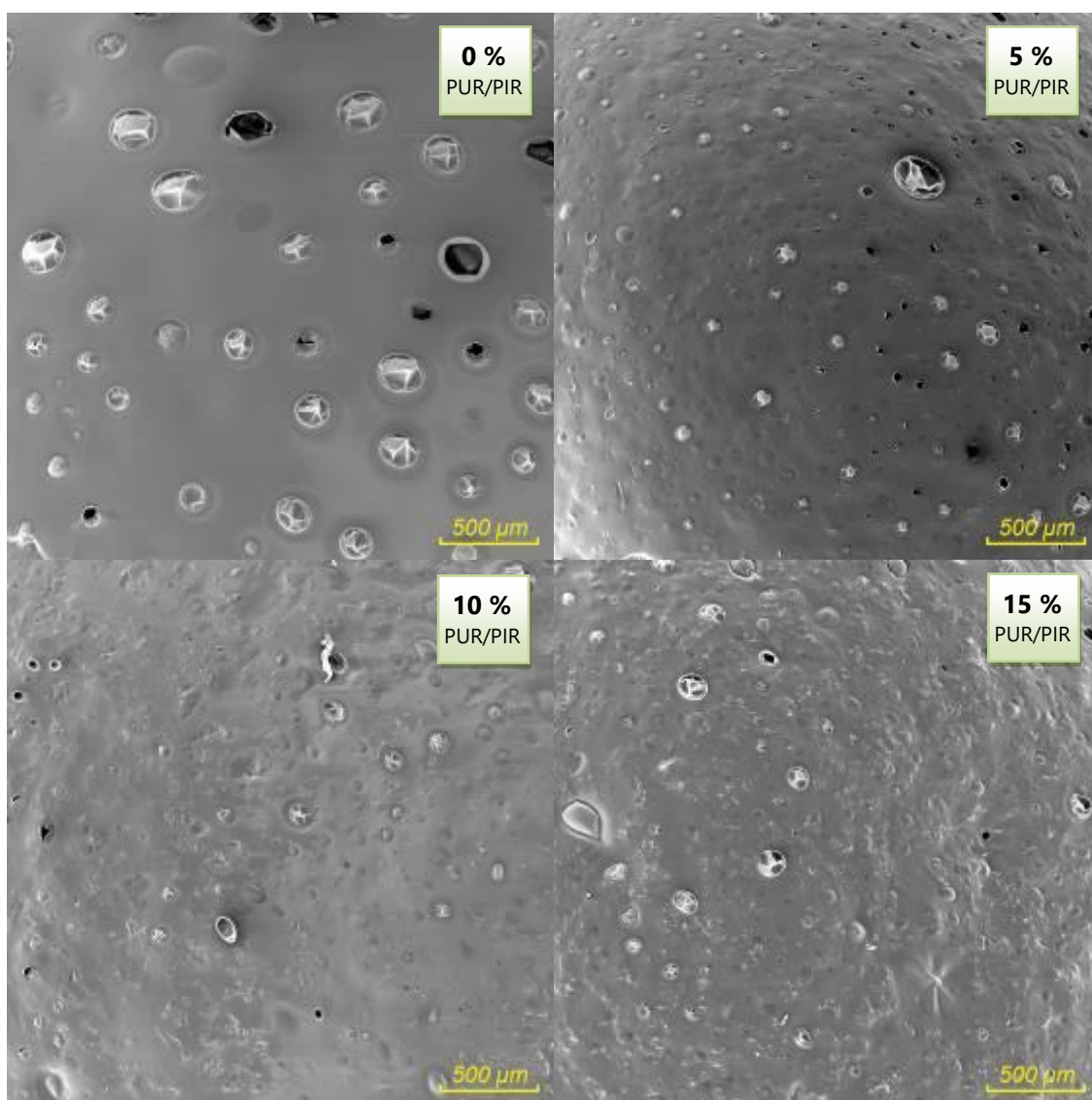
**Obr. 13:** PUR/PIR prášek (Zdroj: autorka)

Tyto tři vzorky (PUR01, PUR02 a PUR/PIR prášek) byly následně přepraveny do laboratoří Dřevařského pavilonu Fakulty lesnické a dřevařské, kde probíhalo jejich mísení v určitých podílech a následné testování.

Před samotným smícháním byl PUR/PIR prášek kondicionován po dobu 96 hodin v klimatizační komoře typu Memmert při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 65 %. Následně byla adhesiva PUR01 a PUR02 modifikována frakcí polyuretanového prášku z recyklátu PUR/PIR pěn při stejných klimatických podmínkách, tedy teplotě 22 °C a relativní vlhkosti vzduchu 65 %. Do každého z adeziv PUR01 a PUR02 byl přidáván

PUR/PIR prášek v hmotnostních podílech 5 %, 10 % a 15 %, čímž bylo připraveno šest typů modifikovaných dvousložkových adheziv. Zároveň byly testovány referenční vzorky jednosložkových adheziv PUR01 a PUR02 s 0% hmotnostním poměrem PUR/PIR prášku. Celkově bylo připraveno osm typů adheziv, lišících se podílem PUR/PIR frakce (Tab. 2).

Na Obr. 14 je zobrazen vytvrzený povrch referenčního adheziva PUR02 a jeho modifikací s různými podíly PUR/PIR prášku. Referenční vzorek má znatelně hladší povrch než jeho modifikace, které mají povrch drsnější.



**Obr. 14:** Povrch vytvrzeného PUR02 adheziva s podíly PUR/PIR prášku. (Zdroj: Hýsek a kol. 2018)

Testovaná adheziva není možné za standardních podmínek, tzn. teplotě 22 °C a 65 % relativní vzdušné vlhkosti, modifikovat vyšším podílem PUR/PIR recyklátu než je 15 %. Při modifikaci adheziva PUR/PIR práškem přichází totiž polyisokyanát obsažený

v adhezivu do kontaktu s vlhkostí, která je obsažena v PUR/PIR prášku. Dojde tedy k předčasnému zesíťení a vytvrzení adheziva. Při podílu prášku vyšším než je 15 % dokonce adheziva okamžitě vypěňují za vzniku pěnového polyuretanu. Adhezivum s takto vysokým podílem PUR/PIR recyklátu již není možné použít pro aplikace lepení.

Po modifikaci adheziva PUR/PIR prachem byl daný typ adheziva ihned aplikován do hliníkového kelímku, který je určen pro termické analýzy v diferenčním skenovacím kalorimetru. Počet vzorků u každého typu adheziva byl naplánován na pět stupňů odběru při umělém stárnutí krát čtyři kusy vzorků od každého stupně, aby bylo dosaženo tří platných výsledků měření na diferenčním skenovacím kalorimetru. Přehled všech připravených vzorků adhesiv PUR01 a PUR02 pro umělé stárnutí a DSC termickou analýzu je uveden v *Tab. 2*.

Všechny vzorky adheziv byly aplikovány do hliníkových kelímků v dávkách v rozmezí 0 – 10 mg. Poté byla ponechána po dobu 168 hodin (7 dní) v klimatizační komoře typ Memmert UN750 (Mettler, Schwabach, SRN) při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti 65 % do fáze vytvrzení.

V dalším kroku byly odebrány hliníkové kelímky, které obsahovaly vzorky s referenčními adhezivy PUR01 a PUR02 (celkem 32 vzorků). Ty byly rovnou připraveny na testy v DSC kalorimetru. Zbytek vzorků (celkem 128) byl aplikován do šablon (*Obr. 15*), určených k následujícím testům umělého stárnutí. Šablony byly připraveny z masivních přířezů a aluminiové fólie. Vedle každého vyfrézovaného otvoru určeného pro hliníkový kelímek bylo poznačeno číslo vzorku.



**Obr. 15:** Šablony se vzorky adheziv připravené pro umělé stárnutí (Zdroj: autorka)

**Tab. 3:** Přehled všech připravených vzorků adheziv (Zdroj: autorka)

Typ adheziva	Hmotnostní podíl PUR/PIR prášku	Čas (stupeň) odebrání vzorků adheziva při umělém stárnutí (hod.)	Počet vzorků adheziv
PUR01	0 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR01	5 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR01	10 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR01	15 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR02	0 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR02	5 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR02	10 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
PUR02	15 %	0	4
		672	4
		1344	4
		2016	4
		2688	4
<b>Celkový počet připravených vzorků</b>			<b>160</b>

## 4.2. Umělé stárnutí adheziv

Šablony se vzorky vytvrzených adheziv byly vloženy do komory typu Q-SUN, model Xe-3 (Q-Lab, Cleveland, OH, USA) (Obr. 16), která je určena pro testy umělého urychleného stárnutí. Cílem testu v této komoře je simulace procesu stárnutí adheziv pro stanovení jejich stability a termických vlastností při následných termických analýzách na diferenčním skenovacím kalorimetru.



**Obr. 16:** Komoře Q-SUN (Xe-3) pro testy umělého stárnutí se vzorky adheziv (Zdroj: autorka)

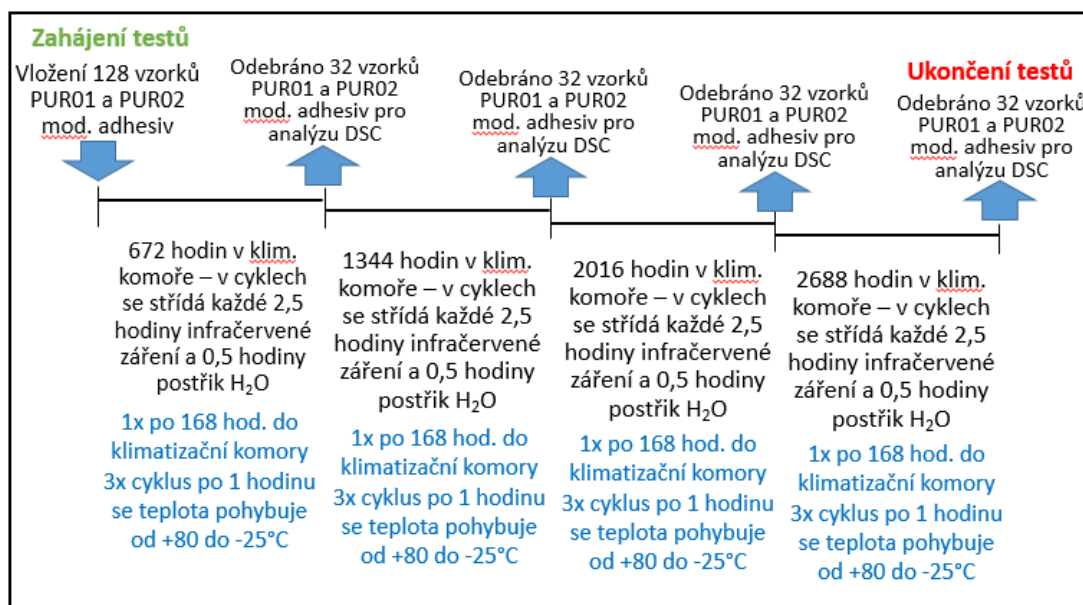
Cyklus umělého stárnutí adheziv byl metodologicky navržen na základě normy EN 927-6:2006, která se užívá pro testy urychleného stárnutí nátěrových hmot. Testy však byly časově prodlouženy do fáze úplné degradace testovaných adheziv (celkem 2688 hodin).

Komoře Q-SUN simuluje vnější podmínky ozáření s vlnovou délkou 300-400 nm a intenzitou  $55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ , teploty vzduchu  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  a 30 % relativní vlhkosti. V komoře se cyklicky střídají dva děje, záření (2,5 hodiny) a postřik vodou (0,5 hodiny). Složky záření simulující sluneční záření, obsahují nejen infračervené, ale i UV záření a viditelné světlo. Vzorky byly v komoře střídavě vystavovány svitu po dobu 2,5 hodiny bez postřiku



vodou a následně byly vystaveny postřiku vody o teplotě  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 0,5 hodiny. Vždy po 168 hodinách byly vzorky přemístěny do klimatizační komory typ Discovery My DM340 (ACS, Massa Martana, Itálie) (Obr. 18), kde byl realizován třikrát po sobě cyklus zahřívání a ochlazování vzorků adheziv po 1 hodinu v rozmezí teplot od  $+80^\circ\text{C}$  do  $-25^\circ\text{C}$ . Následně byly opět navraceny do klimatizační komory Q-SUN.

Na Obr. 17 je popsán cyklus ozařování infračerveným zářením v komoře pro umělé urychlené stárnutí Q-SUN a cyklus zahřívání vzorků v klimatizační komoře Discovery, které se opakovaly po celkovou dobu 2688 hodin (4 měsíce), do fáze degradace adheziv.



**Obr. 17:** Schéma průběhu zkoušek umělého stárnutí adheziv (Zdroj: autorka)

V průběhu testů umělého stárnutí byly po 0, 672, 1344, 2016 a 2688 hodinách odebrány 4 vzorky od každého typu adheziva (Tab. 2). Vyjmuté vzorky byly klimatizovány stejným způsobem, jako na začátku při jejich vytvrzování tzn. v klimatizační komoře typu Memmert UN750 při teplotě  $22 \text{ }^\circ\text{C}$  a relativní vlhkosti vzduchu 65 %. Po tomto klimatizování byly vzorky připraveny pro následující termické analýzy diferenčním skenovacím kalorimetrem. Požadavkem termických analýz bylo dosažení výsledků vždy 3 platných měření pro daný vzorek adheziva.



**Obr. 18:** Klimatizační komora typ Discovery My DM340 (Zdroj: autorka)

### 4.3. Testování adheziv diferenčním skenovacím kalorimetrem

Adheziva byla testována na diferenčním skenovacím kalorimetru DSC 2 STAR System od výrobce Mettler Toledo (Obr. 19). Pro záznam a vyhodnocení dat byl použit software STARe Software Mettler Toledo.



**Obr. 19:** Diferenční skenovací kalorimetr DSC 2 STAR System (Zdroj: autorka)

## Příprava vzorků adheziv

Vzorky adheziv PUR01, PUR02 referenční a modifikované s daným podílem frakcí polyuretanového prachu, byly jak při testech umělého stárnutí, tak při testech na diferenčním skenovacím kalorimetru umístěny stále ve stejných hliníkových kelímcích (Obr. 20). Důvodem bylo dosažení vysoké přesnosti měření při termických analýzách na diferenčním skenovacím kalorimetru, kde je požadavkem stálý těsný kontakt adheziva se dnem hliníkového kelímku, čímž dochází k nejpřesnějšímu přechodu tepelného toku ze dna kelímku na adhezivum a zpět.

Referenční vzorky adheziv byly připraveny k testům hned po 168 hodinách (7 dnech) v klimatizační komoře, kde byly vytvrzeny. Ostatní vzorky byly průběžně odebírány po testech urychleného umělého stárnutí, které probíhalo ve dvou typech komor (viz předchozí kapitola této práce). Vzhledem k hmotnosti testovaných adheziv, které se pohybovaly v rozmezí 6,31-9,98 mg a faktu, že DSC analýzy jsou velmi citlivé, bylo potřeba všechny vzorky těsně před testováním v diferenčním skenovacím kalorimetru klimatizovat v komoře na 22 °C a 65 % relativní vlhkosti vzduchu. Tím bylo zabráněno možnému zkreslení průběhů analýz DSC.



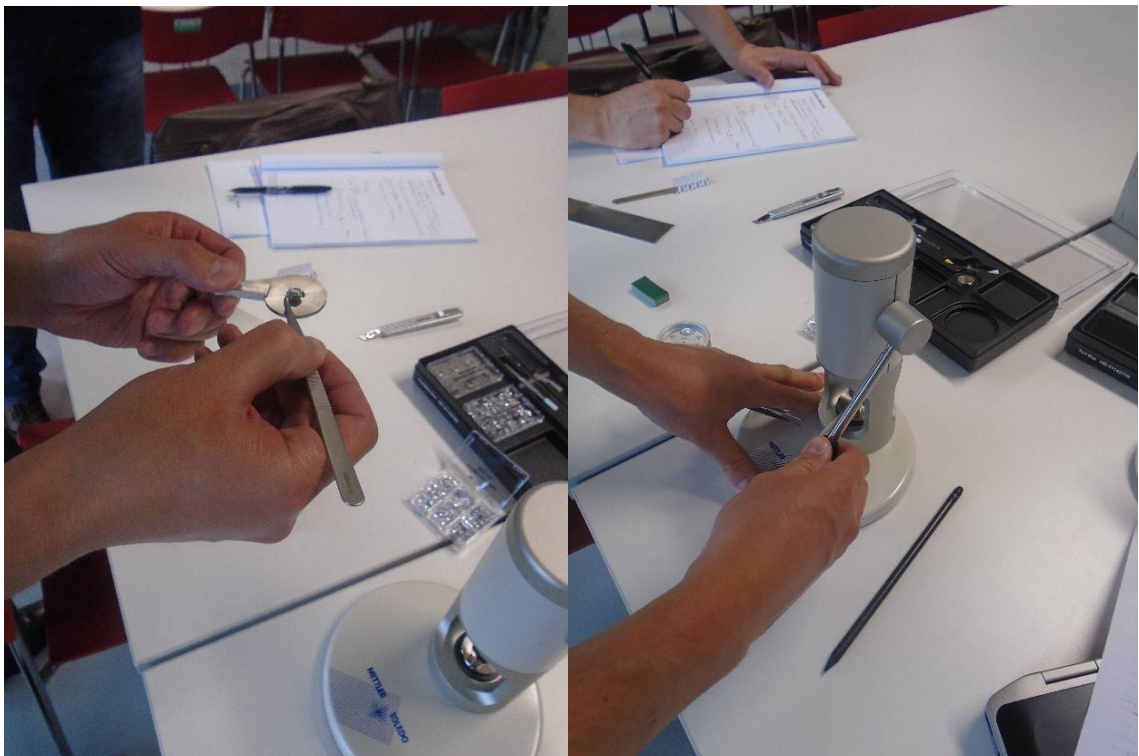
**Obr. 20:** Vzorky adheziv aplikované do hliníkových kelímků (Zdroj: autorka)

## Metodika testování adheziv diferenční skenovací kalorimetrií

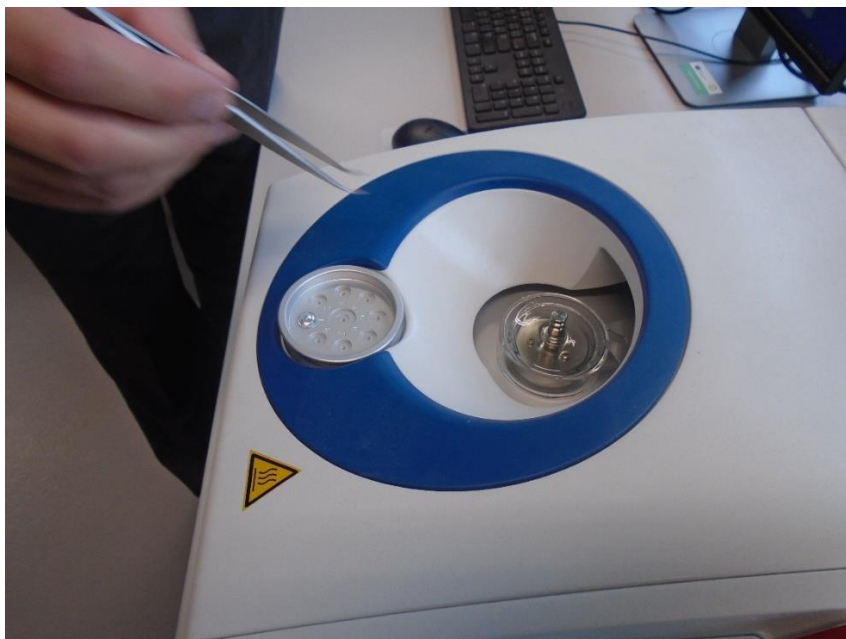
Hliníkové kelímky se vzorky byly zakryty perforovanými víčky a na lisu zavičkovány. Zavičkování proběhlo proto, aby vzorky adheziv při vysokých teplotách v pídce diferenčního skenovacího kalorimetru nezpůsobily zvýšení tlaku, který by mohl vést ke zničení píčky. Proces zavičkování je zobrazen níže na Obr. 21 a 22.



**Obr. 21:** Vlevo - příprava vzorku adheziva pro termickou analýzu, vpravo - příprava víčka kelímku pro termickou analýzu (Zdroj: autorka)



**Obr. 22:** Vlevo - příprava kelímku se vzorkem adheziva pro zalisování, vpravo - lisování kelímku se vzorkem (Zdroj: autorka)



**Obr. 23:** Vkládání vzorku do pícky DSC (Zdroj: autorka)

Vysokoteplotně odolné hliníkové kelímky se vzorky testovaných adheziv byly vloženy do pícky diferenčního skenovacího kalorimetru (Obr. 23), kde byl u každého vzorku adheziv definován stejný proces změn teplot v rozmezí od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Rychlost ohřevu byla dána tepelným tokem, který byl přiváděn ke kelímkům s testovanými vzorky a činil  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Proces ochlazení kelímků v první teplotní oblasti od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  byl realizován přívodem ultračistého studeného vzduchu z mezichladiče (intercooleru) DSC do prostoru testovací pícky. Pro ochlazení kelímků s testovanými vzorky z teploty  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  byl použit kapalný dusík o čistotě 5.0 přiváděný do prostoru testovací pícky.

Průběh termických reakcí uvnitř pánviček byl zaznamenáván termočlánky na dně testovací pícky DSC, na které byl uložen hliníkový kelímek s testovaným vzorkem. Průběh termických analýz měřeného vzorku byl standardně porovnáván s hodnotami referenčního prázdného kelímku, který byl umístěn vedle kelímku se vzorkem uvnitř testovací pícky. Průběh termických reakcí testovaných adheziv byl kontinuálně zaznamenáván termomechanickými články a byl přenášen do softwaru přístroje.

U každého testovaného adheziva byla realizována tři platná měření. Nejstěžejnějším výsledkem bylo stanovení termických parametrů především v rozmezí teplot od od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.4. Obrazové analýzy adheziv v průběhu umělého stárnutí

Fáze degradace adheziva PUR01 modifikovaného 5 % PUR/PIR prášku byla analyzována dvěma obrazovými analýzami:

- A) Obrazová analýza povrchu adheziva v průběhu testů umělého stárnutí,
- B) Obrazová analýza průřezu adheziva v průběhu testů umělého stárnutí.

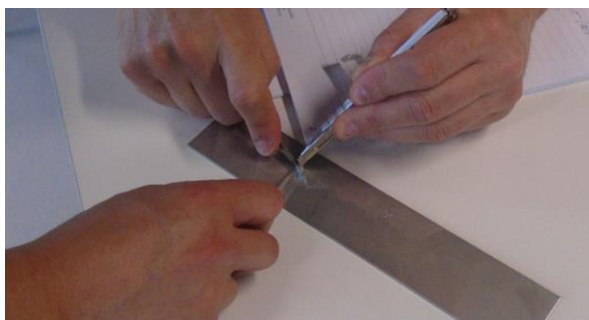
Vzorky adheziv pro obě tyto obrazové analýzy byly vystaveny procesu umělého stárnutí a byly odebírány po:

- 0 hodinách (vytvrzené adhezivum, které nebylo vystaveno procesu stárnutí),
- 672 hodinách (28 dní vystavení procesu umělého stárnutí),
- 1344 hodinách (56 dní vystavení procesu umělého stárnutí),
- 2016 hodinách (84 dní vystavení procesu umělého stárnutí),
- 2688 hodinách (112 dní vystavení procesu umělého stárnutí),
- 2688 hodinách (112 dní vystavení procesu umělého stárnutí a následné termické analýze v rozmezí teplot od -30 do +500 °C).

Rozdíly v obrazových analýzách mezi PUR01 a PUR02 adhezivy a jednotlivými variantami modifikace nebyly téměř patrné. Z tohoto důvodu jsou prezentovány obrazové analýzy jednoho typu adheziva modifikovaného 5 % PUR/PIR prášku.

Pro obrazovou analýzu PUR01 adheziva modifikovaného 5 % PUR/PIR prášku v průběhu procesu umělého stárnutí byl použit laserový mikroskop Olympus, typ Lext Ols 4100. Každý vzorek byl zvětšen 108x.

Rozkrojení vzorků na obrazové analýzy průřezu bylo provedeno pomocí řezacího nožíku (Obr. 24).



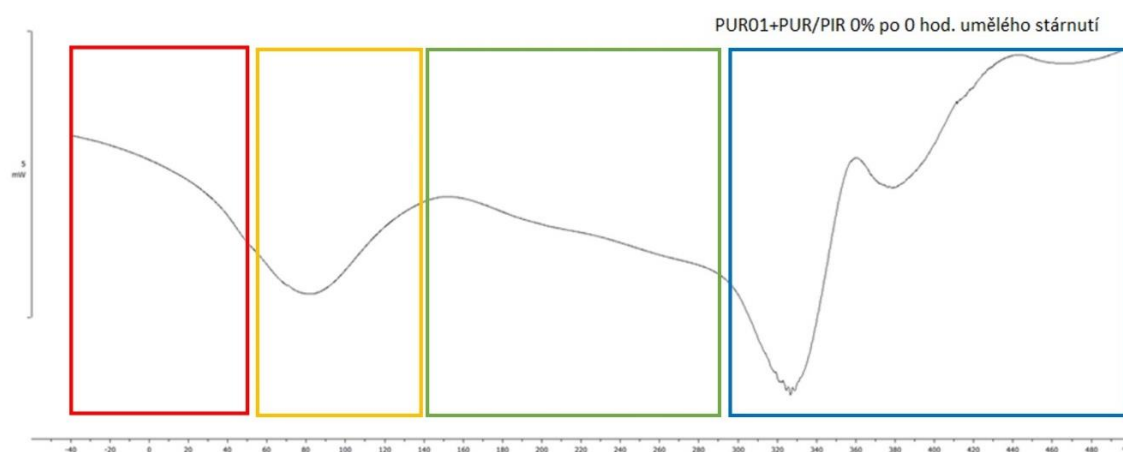
**Obr. 24:** Příprava vzorku pro obrazovou analýzu průřezu (Zdroj: autorka)

## 5. VÝSLEDKY

### 5.1. Výsledky měření na diferenčním skenovacím kalorimetru

#### 5.1.1. DSC křivky testovaných adheziv

Výsledkem termických analýz diferenčním skenovacím kalorimetrem jsou grafy průběhů tepelných toků různých druhů analyzovaných adheziv (*Graf 6 až 21*).



**Graf 6:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adheziva PUR01 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)

Výsledky měření průběhu tepelného toku v závislosti na čase pro adhezivum PUR01, které bylo modifikováno 0 % PUR/PIR prášku (*Graf 6*), jsou pro názornost popsány barevným rozdělením grafu dle jednotlivých teplotních fází průběhu tepelného toku. Níže následuje popis, co se děje v jednotlivých zvýrazněných teplotních mezích.

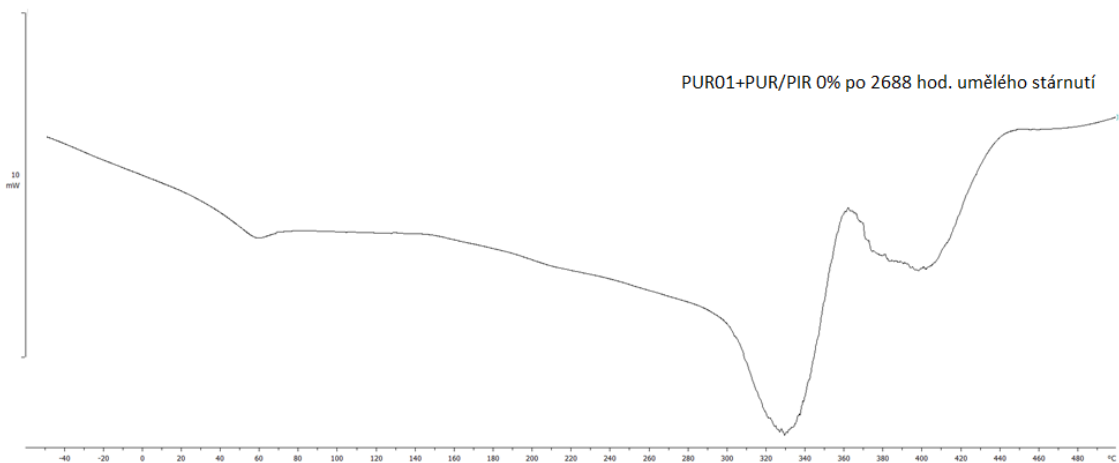
**Červeně orámovaná oblast (*Graf 6*):** V teplotní oblasti od -30 °C do 50 °C je testované adhezivum z hlediska termomechanické stability stabilní. Pokles křivky charakterizuje přechod z minusových teplot do plusových a pomalé usměrňování vazeb chemické struktury adheziva. Rozmezí této teplotní oblasti jsou adheziva zpravidla v běžných podmínkách nejvíce vystavována a lze konstatovat, že adhezivum je v této tepelné oblasti stabilní.

**Oranžově orámovaná oblast (*Graf 6*):** V teplotní oblasti od 50 °C do 140 °C dochází k postupnému narušení chemických vazeb a ke změně struktury adheziva, ze

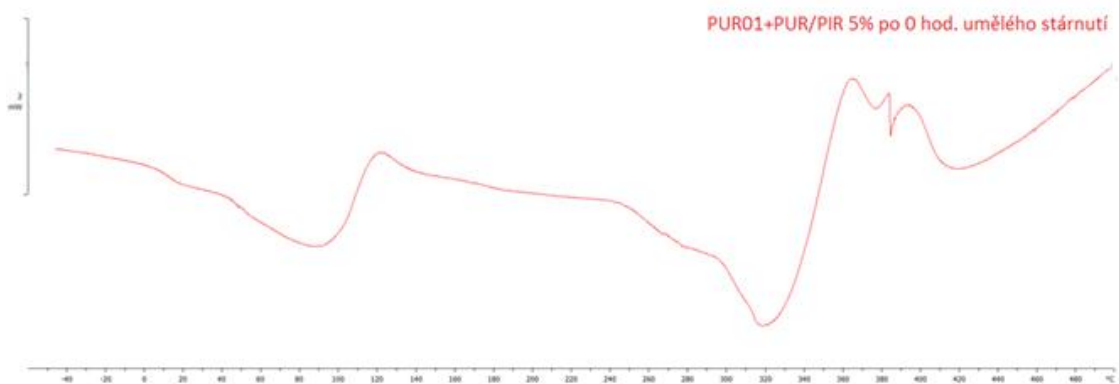
stavu tuhého do stavu elastického, kdy adhesivum měkne. Tuto fázi lze označit za fázi zesklnění.

**Zeleně orámovaná oblast (Graf 6):** V teplotní oblasti od 140 °C do 290 °C dochází k ustálení chemických reakcí po fázi zesklnění, adhesivum je stále více elastické.

**Modře orámovaná oblast (Graf 6):** V teplotní oblasti od 290 °C do 500 °C dochází k vzestupu exotermických reakcí, při kterých dochází k destrukci (roztavení) adhesiva za vzniku tavenin a popele.

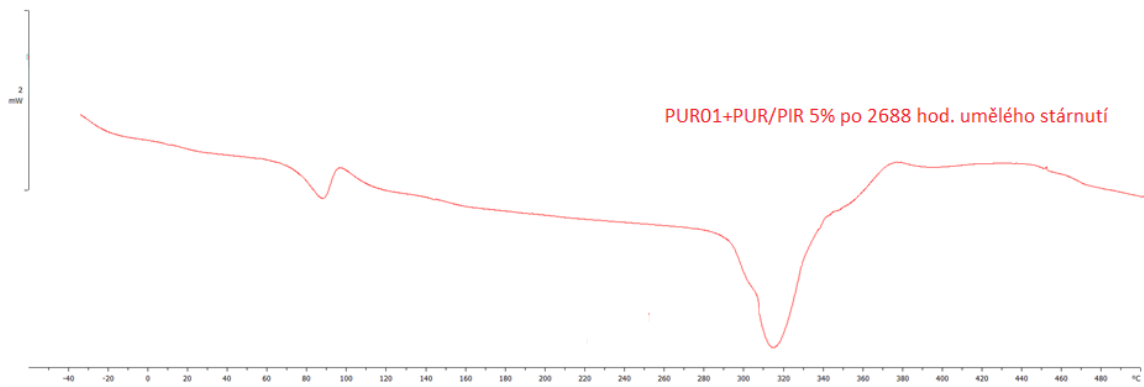


**Graf 7:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)

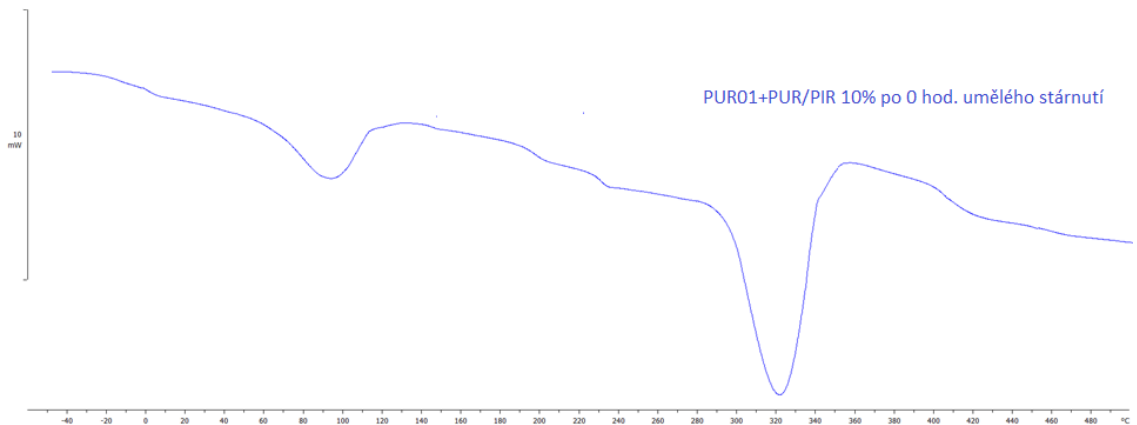


**Graf 8:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)

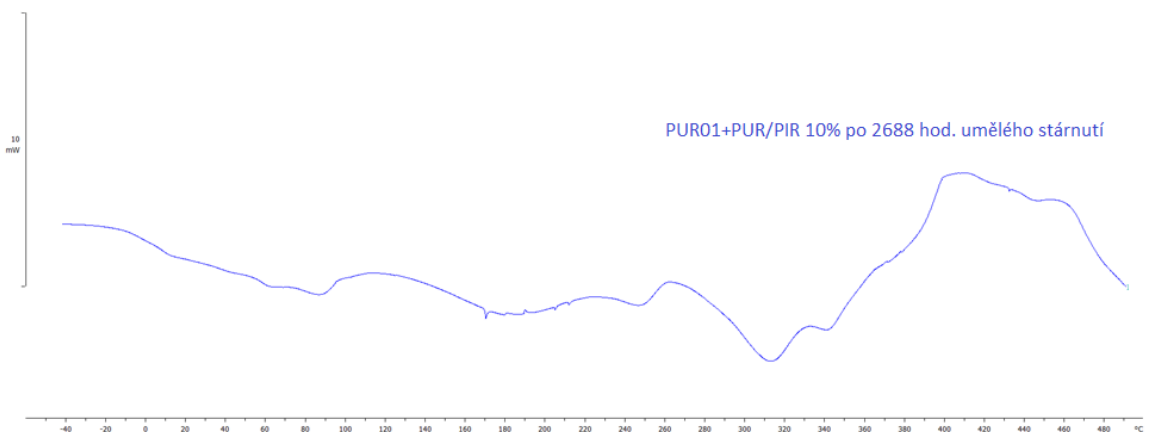




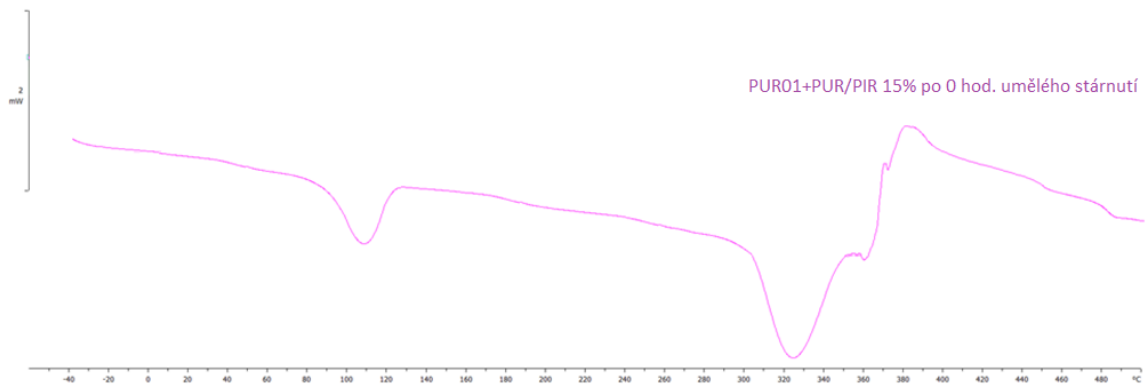
**Graf 9:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



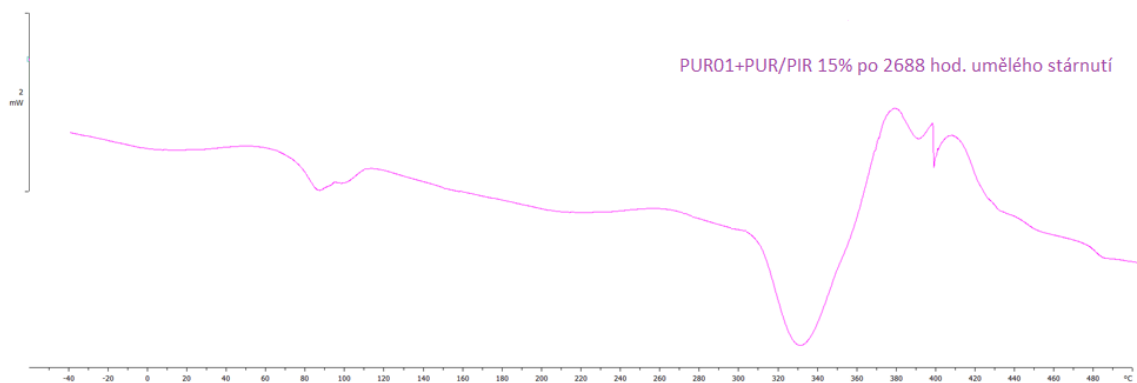
**Graf 10:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



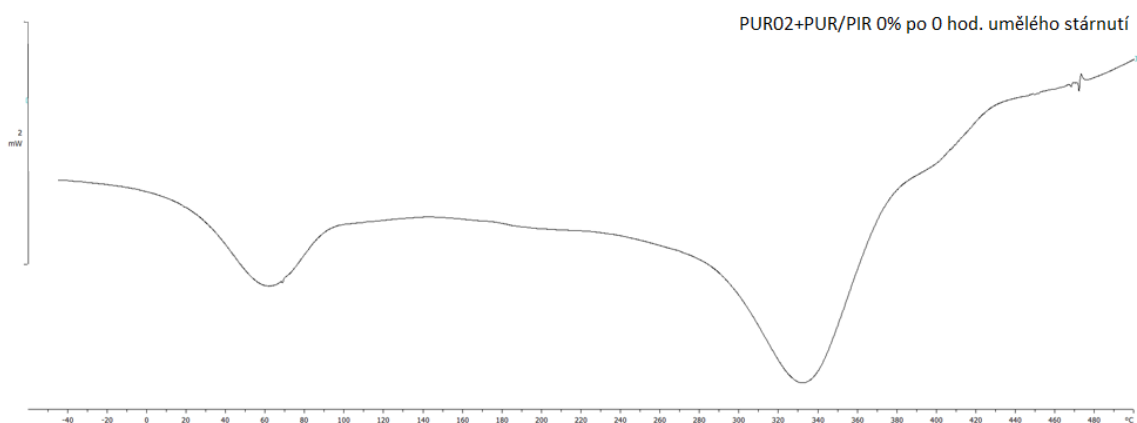
**Graf 11:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



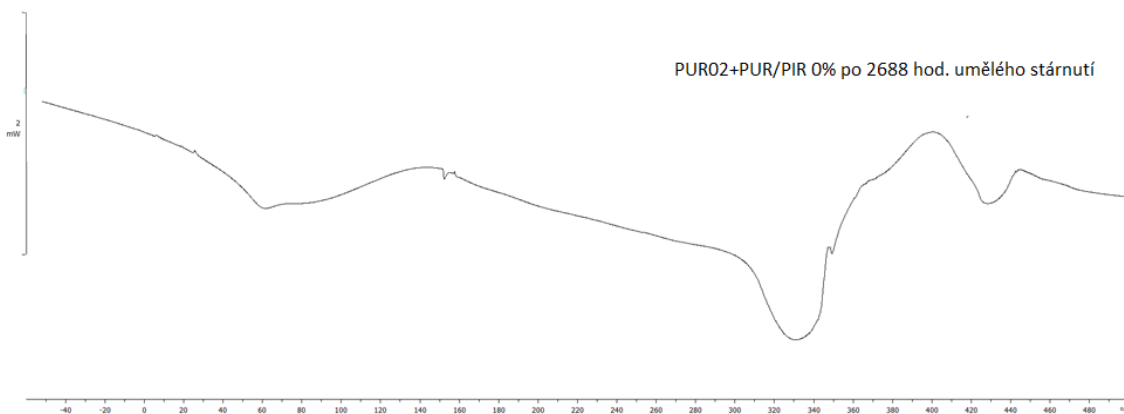
**Graf 12:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



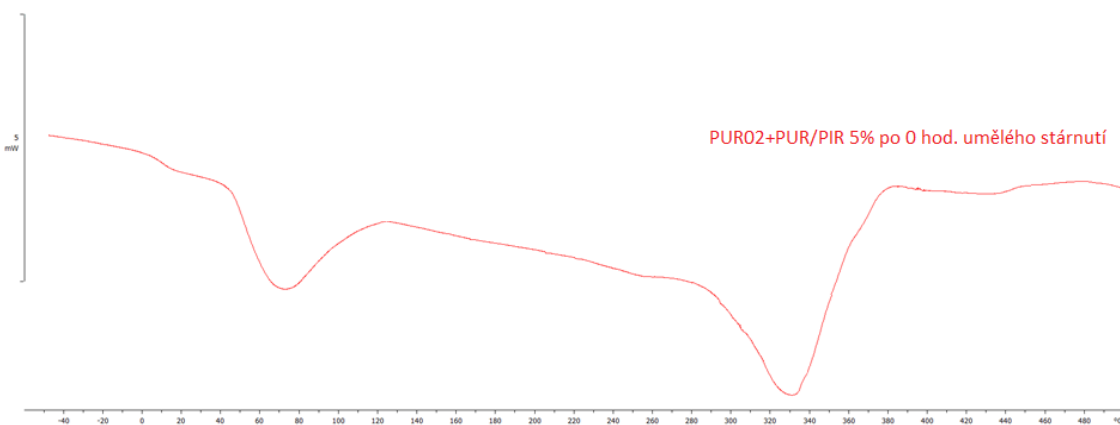
**Graf 13:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR01 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



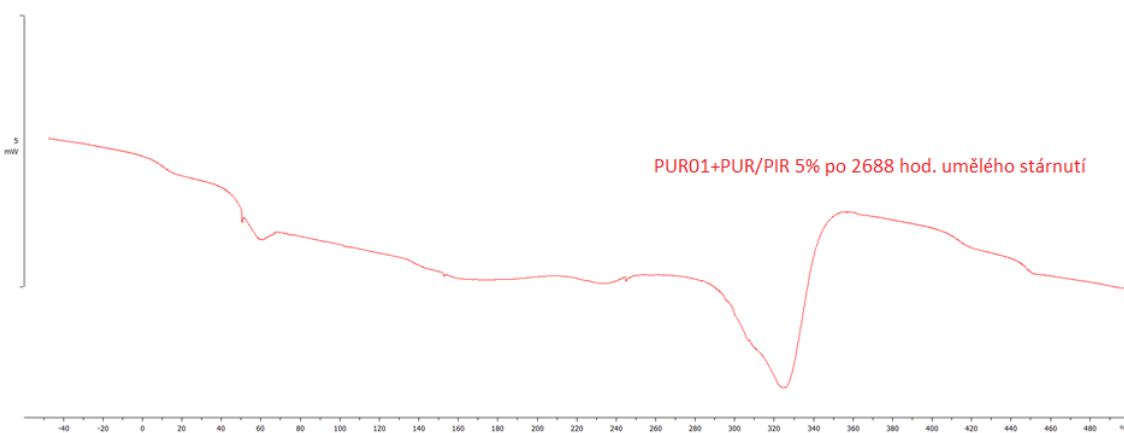
**Graf 14:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



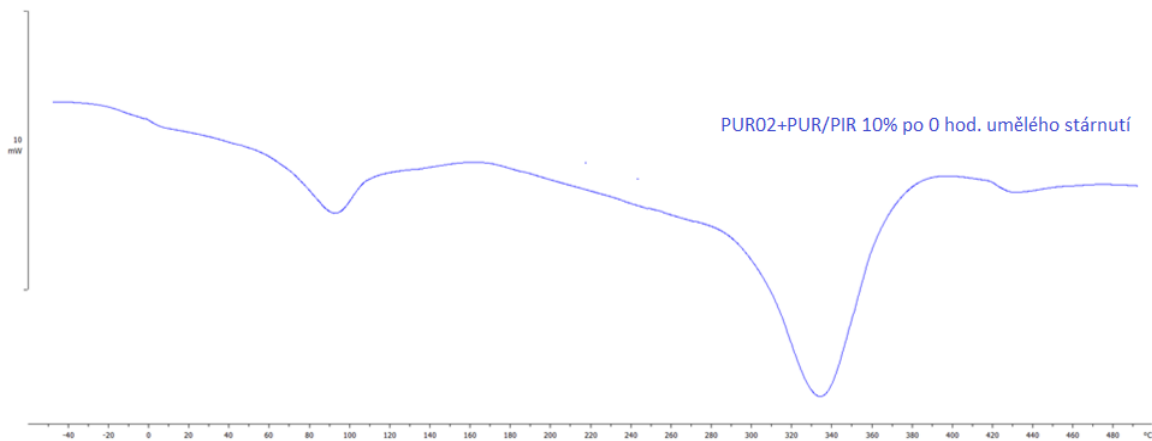
**Graf 15:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 0 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



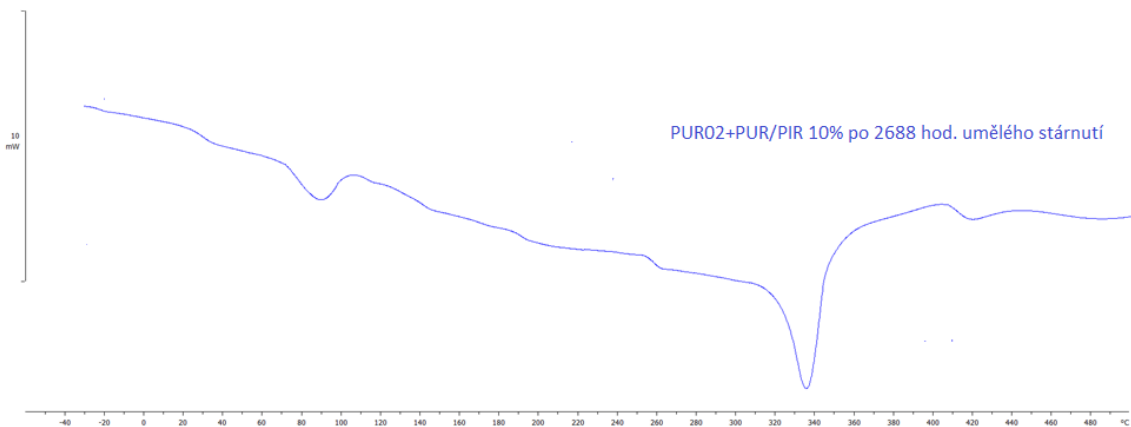
**Graf 16:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



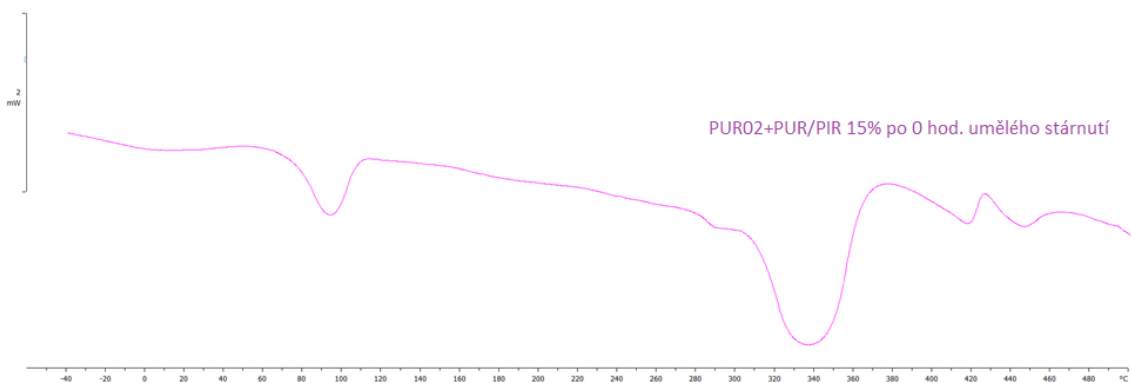
**Graf 17:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 5 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



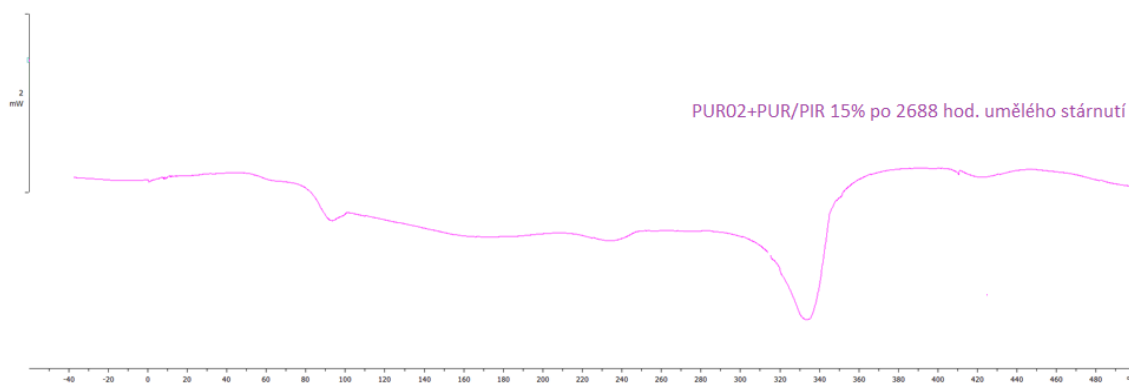
**Graf 18:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



**Graf 19:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 10 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



**Graf 20:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adhesiva PUR02 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 0 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)



**Graf 21:** Průběh tepelného toku v závislosti na čase adheziva PUR02 modifikovaného 15 % PUR/PIR po 2688 hod. umělého stárnutí (Zdroj: autorka)

Cílem termické analýzy diferenčním skenovacím kalorimetrem je sledování chování chemických vazeb adheziva při termických reakcích způsobených změnou teplot. Díky tomuto testu byla stanovena stabilita adheziv v daných teplotních rozmezích a také oblast teplot vyvolávající destruktivní stav adheziva, jenž jsou doprovázeny exotermickou reakcí za vzniku tavenin a popele.

Z Grafů 6 až 21 je možno vypořadovat, že čím více bylo do adheziva přidáno PUR/PIR prášku, tím vyšší energie (teplo) byla potřeba dodat, aby došlo k prvotnímu výraznému narušení chemických vazeb, při kterém dochází ke změně stavu tuhého do elastického. Fáze skelného přechodu (teplota zesknění  $T_g$ ) je u polyuretanových adheziv modifikovaných vyšším podílem PUR/PIR složky posunuta o několik stupňů Celsia do vyšších teplot.

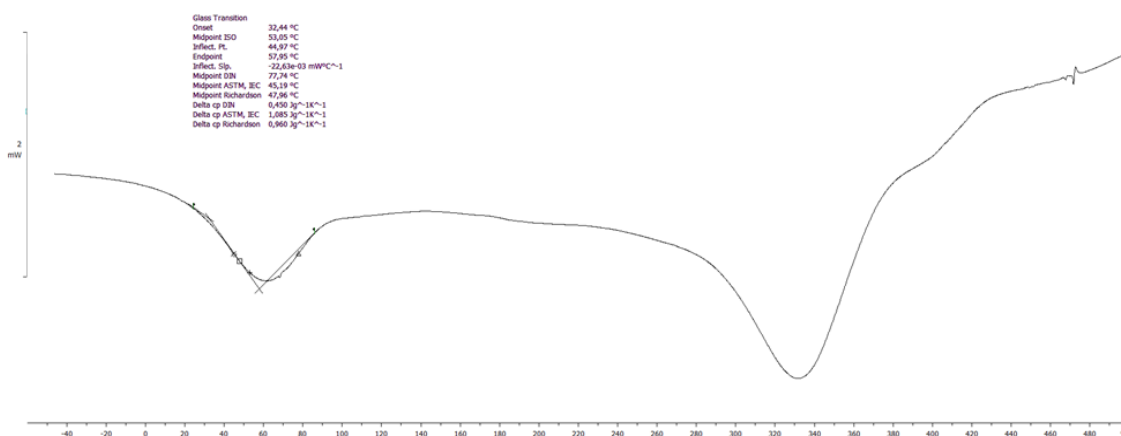
Z naměřených průběhů tepelných toků v Grafech 6 až 21, je patrné, že teploty bodů skelného přechodu jsou u adheziva typu PUR02 i při jednotlivých procentuálních podílech složky PUR/PIR recyklátu zpravidla vždy nižší, než u adheziva typu PUR01. Důvodem je nižší podíl polyisokyanátové složky v lepidlech PUR02.

Proces degradace je viditelný v oblasti teplotní fáze bodu zesknění (oranžová oblast, Graf 6), kdy peaky v této oblasti jsou po 2688 hodinách umělého stárnutí menší, než peaky u adheziv vystavené cyklu umělého stárnutí po dobu 0 hodin. Stárnutím adheziva dochází k degradaci chemických vazeb, což způsobuje nižší potřebu energie, která je potřeba dodat takovému adhezivům, aby došlo k narušení jejich chemických vazeb.

## 5.1.2. Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) testovaných adheziv

Teplota skelného přechodu ( $T_g$ ) je veličina, která charakterizuje přechod struktury materiálu ze stavu tuhého do stavu elastického. V případě diferenční skenovací kalorimetrie se tato změna děje díky tepelné degradaci materiálu. Teplotu zesklnění lze považovat za teoretickou hranici použitelnosti amorfních materiálů, pokud nejsou mechanicky namáhány.

Teplota skelného přechodu byla stanovena výpočtem z měření průběhu tepelného toku v rozmezí teplot od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  na zařízení diferenčního skenovacího kalorimetru (DSC), typ DSC 2 STAR System, výrobce Mettler Toledo (Obr. 19). Výpočty  $T_g$  byly zpracovány v STARe Software Mettler Toledo (Graf 22).



**Graf 22:** DSC křivka s vyznačeným bodem zesklnění (Zdroj: autorka)

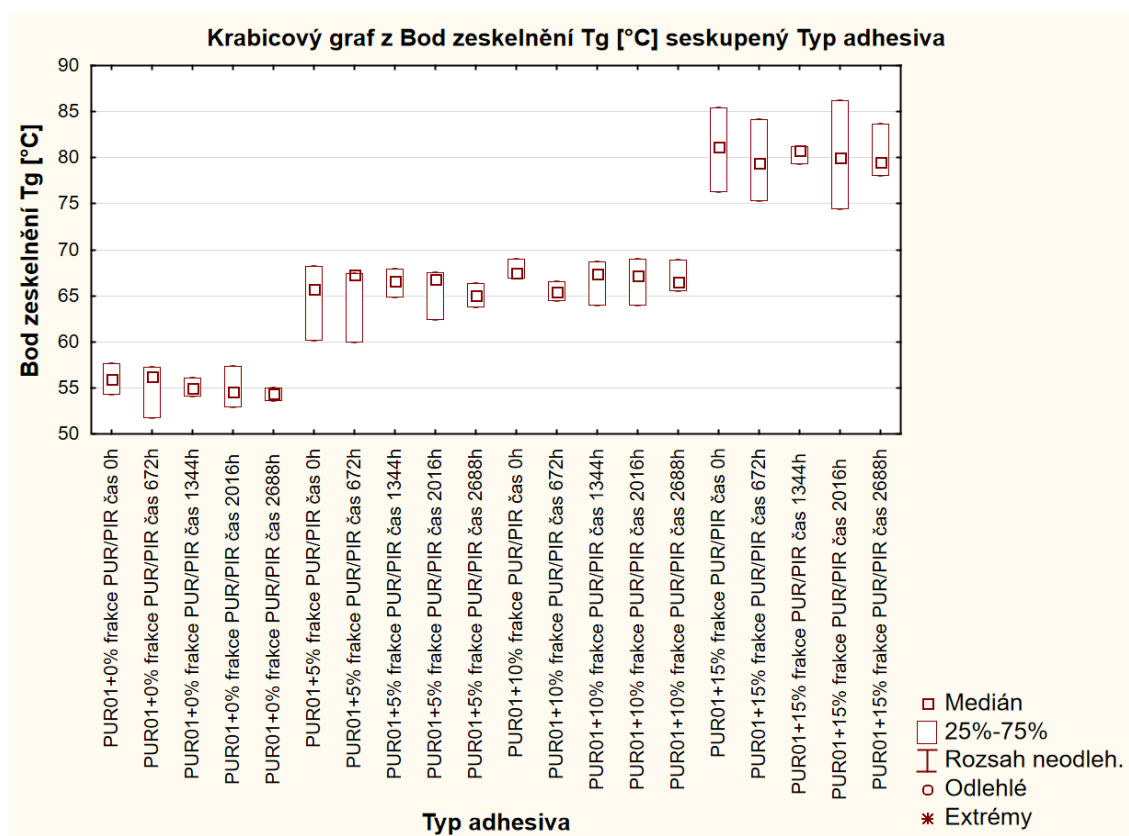
Výsledné hodnoty  $T_g$  jsou zaznamenány v tabulkách, které jsou obsahem příloh (Příloha 1 - 8) této práce. Naměřené hodnoty skelného přechodu potvrzují fakta, která již byla vyznačena v předchozí kapitole u čtení z DSC grafů a to, že teplota bodu skelného přechodu jednosložkových polyuretanových adheziv se zvyšuje s vyšším procentuálním podílem PUR/PIR frakcí prachu z recyklátu pěnových polyurethanů. Díky vyššímu podílu PUR/PIR složky dochází k vytvoření pevných chemických vazeb. Adhezivum s vyšším podílem PUR/PIR prachové složky má proto vyšší termickou odolnost a je více termicky stabilní. Teploty bodů skelného přechodu jsou u adheziva typu PUR02 zpravidla vždy nižší, než u adheziva typu PUR01.

## 5.2. Statistické vyhodnocení výsledků měření na DSC

Pro porovnání teplot bodů skelného přechodu  $T_g$  (°C) a interpretaci výsledků byla použita metoda porovnávání teplot bodů zeskelnění, které byly stanoveny na adhezivech pomocí DSC analýzy. Pro stanovení základních statistických charakteristik testovaných hodnot průměrů byly využity základní popisné statistiky. Pro statistické vyhodnocení byl použit software Statistica (StatSoft CR s. r. o., Česká republika).

### 5.2.1. Vyhodnocení charakteristik $T_g$ krabicovými grafy

Stanovené teploty bodů skelného přechodu  $T_g$  (°C) u vzorků adheziv PUR01 byly vzájemně porovnány prostřednictvím krabicových grafů. V následujícím *Grafu 23* je interpretováno porovnání hodnot  $T_g$  (°C) dle jednotlivých typů modifikovaného polyuretanového adheziva PUR01 částicemi PUR/PIR prachu v podílech 0, 5, 10 a 15 %.



**Graf 23:** Krabicový graf teploty bodu skelného přechodu  $T_g$  seskupený dle typu modifikovaných vzorků adheziv PUR01 (Zdroj: autorka)

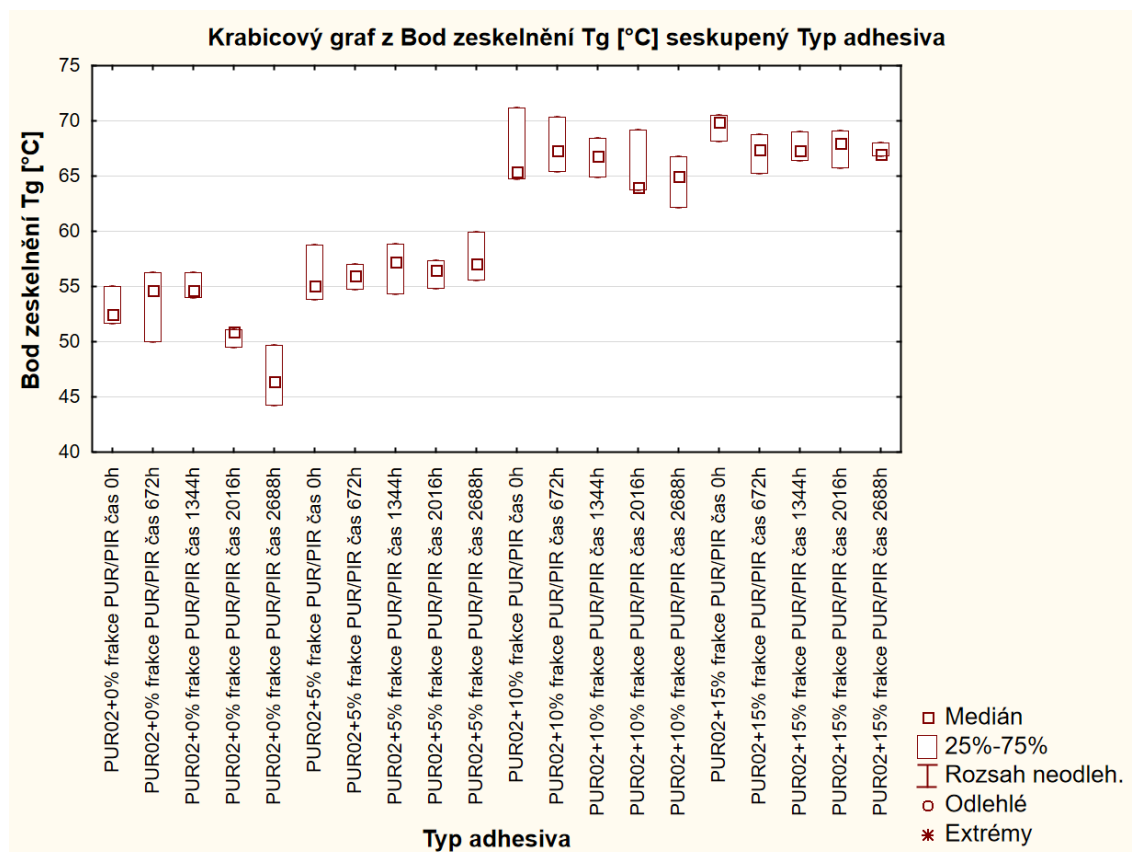
Z uvedeného *Grafu 23* vyplývá, že nejnižší teplota bodu skelného přechodu je vykazována u adheziva PUR01, které nebylo modifikované (0 % PUR/PIR prášku). Při absenci podílu PUR/PIR prášku dochází při vytvrzování PUR02 adheziva k vytvoření menšího počtu pevných chemických vazeb, které mají při zvýšení teploty menší pevnost. Se zvyšujícím se podílem PUR/PIR prachu v adhezivu se teplota bodu skelného přechodu díky tvorbě většího počtu chemicky pevných vazeb zvyšuje, přičemž nejvyšší teplota  $T_g$  je dosahována u PUR01 adheziva modifikovaného 15 % PUR/PIR prášku.

Rozdíl mezi teplotami skelného přechodu u PUR01 s 0 % PUR/PIR prášku a 5 % PUR/PIR prášku je skokový přibližně o 10 °C. Stejně významný rozdíl je pozorován u PUR01 s 10 % PUR/PIR prášku v porovnání s adhezivem, které obsahovalo 15 % PUR/PIR prášku. Téměř žádný rozdíl nebyl zaznamenán ve srovnání změn teplot skelného přechodu u PUR01 adheziva modifikovaného 5 % PUR/PIR prášku a adheziva s 10 % PUR/PIR prášku. Jedním z důvodů této anomálie je například špatně namíchaná formulace lepidla, kdy mohlo být přidáno méně polyolu, což způsobuje nekvalitní zesíťování lepidla a bod zesíťování je posunut k nižším teplotám.

Celkový rozdíl mezi teplotami skelného přechodu u PUR01 s 0 % PUR/PIR prášku a 15 % PUR/PIR prášku je přibližně 25 °C.



Stanovené teploty bodů skelného přechodu  $T_g$  (°C) u vzorků adheziv PUR02 byly vzájemně porovnány prostřednictvím krabicových grafů. V následujícím *Grafu 24* je interpretováno porovnání hodnot  $T_g$  (°C) dle jednotlivých typů polyuretanového adheziva PUR02 modifikovaného částicemi PUR/PIR prachu v podílech 0, 5, 10 a 15 %.

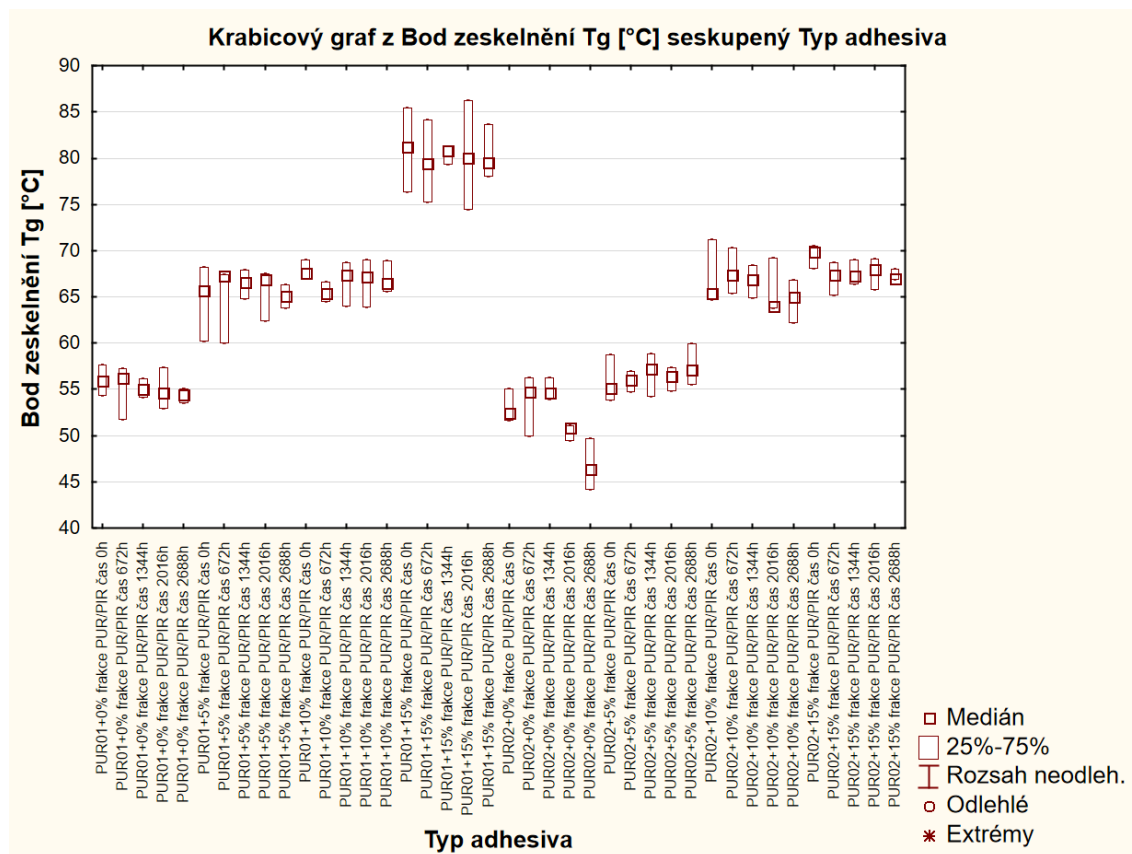


**Graf 24:** Krabicový graf teploty bodu skelného přechodu  $T_g$  seskupený dle typu modifikovaných vzorků adheziv PUR02 (Zdroj: autorka)

Z výše uvedeného *Grafu 24* vyplývá, že nejnižší teplota bodu skelného přechodu je vykazována u adheziva PUR02, které nebylo modifikované (0 % PUR/PIR prášku). Při absenci podílu PUR/PIR prášku dochází při vytvrzování PUR02 adheziva k vytvoření menšího počtu pevných chemických vazeb, které mají při zvýšení teploty menší pevnost. Se zvyšujícím se podílem PUR/PIR prachu v adhezivu se teplota bodu skelného přechodu díky tvorbě většího počtu chemicky pevných vazeb zvyšuje, přičemž nejvyšší teplota  $T_g$  je dosahována u PUR02 adheziva modifikovaného 15 % PUR/PIR prášku.

Celkový rozdíl mezi teplotami skelného přechodu u PUR02 s 0 % PUR/PIR prášku a 15 % PUR/PIR prášku je přibližně 15 °C.

V následujícím *Grafu 25* jsou porovnány stanovené teploty bodů skelného přechodu  $T_g$  (°C) u všech modifikací adheziv PUR01 a PUR02 s jednotlivými procentuálními podíly PUR/PIR prachu.



**Graf 25:** Krabicový graf teploty bodu skelného přechodu  $T_g$  seskupený dle typu modifikovaných vzorků adheziv PUR01 a PUR02 (Zdroj: autorka)

Z výše uvedeného *Grafu 25* vyplývá, že obecně vyšší teploty bodu skelného přechodu jsou vykazovány u adheziva typu PUR01 a jeho modifikací jednotlivými podíly PUR/PIR prachu. Předpokladem je tvorba pevnějších chemických vazeb mezi polyether polyolem a polyisokyanátem u typu adheziva PUR01, než je tomu u typu adheziva PUR02, které je namícháno s menším podílem polyisokyanátové složky.

## 5.2.2. Vyhodnocení charakteristik $T_g$ popisnými statistikami

Pro interpretaci výsledků teplot bodů skelného přechodu  $T_g$  (°C) byla použita metoda základních popisných statistik hodnot stanovených termickou analýzou na diferenčním skenovacím kalorimetru.

**Tab. 4:** Popisné statistiky pro adhezivum PUR01 (Zdroj: autorka)

Proměnná	Popisné statistiky (Naměřená data v Statistika_DSC_PUR01_popisne)									
	N platných	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Rozptyl	Sm.odch	Spolehlivost Sm.Odch. (-95,000%)	Spolehlivost Sm.Odch. (+95,000%)	Var.koef
PUR01+0% frakce PUR/PIR čas 0h	3	55,970	55,990	54,310	57,610	2,723	1,650	0,859	10,370	2,948
PUR01+0% frakce PUR/PIR čas 672h	3	55,083	56,260	51,780	57,210	8,410	2,900	1,510	18,225	5,265
PUR01+0% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	55,073	55,010	54,110	56,100	0,993	0,997	0,519	6,263	1,809
PUR01+0% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	54,970	54,610	52,990	57,310	4,763	2,182	1,136	13,716	3,970
PUR01+0% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	54,353	54,450	53,600	55,010	0,504	0,710	0,370	4,462	1,306
PUR01+5% frakce PUR/PIR čas 0h	3	64,723	65,730	60,230	68,210	16,680	4,084	2,126	25,668	6,310
PUR01+5% frakce PUR/PIR čas 672h	3	64,917	67,340	59,990	67,420	18,206	4,267	2,222	26,816	6,573
PUR01+5% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	66,473	66,630	64,860	67,930	2,375	1,541	0,802	9,685	2,318
PUR01+5% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	65,613	66,860	62,450	67,530	7,617	2,760	1,437	17,345	4,206
PUR01+5% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	65,087	65,110	63,840	66,310	1,526	1,235	0,643	7,763	1,898
PUR01+10% frakce PUR/PIR čas 0h	3	67,837	67,550	66,950	69,010	1,123	1,059	0,552	6,659	1,562
PUR01+10% frakce PUR/PIR čas 672h	3	65,500	65,410	64,530	66,560	1,036	1,018	0,530	6,398	1,554
PUR01+10% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	66,697	67,410	63,990	68,690	5,904	2,430	1,265	15,271	3,643
PUR01+10% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	66,723	67,210	63,950	69,010	6,579	2,565	1,335	16,119	3,844
PUR01+10% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	66,977	66,500	65,580	68,850	2,844	1,686	0,878	10,598	2,518
PUR01+15% frakce PUR/PIR čas 0h	3	80,987	81,220	76,330	85,410	20,652	4,544	2,366	28,561	5,611
PUR01+15% frakce PUR/PIR čas 672h	3	79,623	79,420	75,310	84,140	19,523	4,419	2,301	27,769	5,549
PUR01+15% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	80,460	80,850	79,310	81,220	1,026	1,013	0,527	6,366	1,259
PUR01+15% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	80,243	80,080	74,440	86,210	34,653	5,887	3,065	36,996	7,336
PUR01+15% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	80,427	79,520	78,100	83,660	8,345	2,889	1,504	18,155	3,592

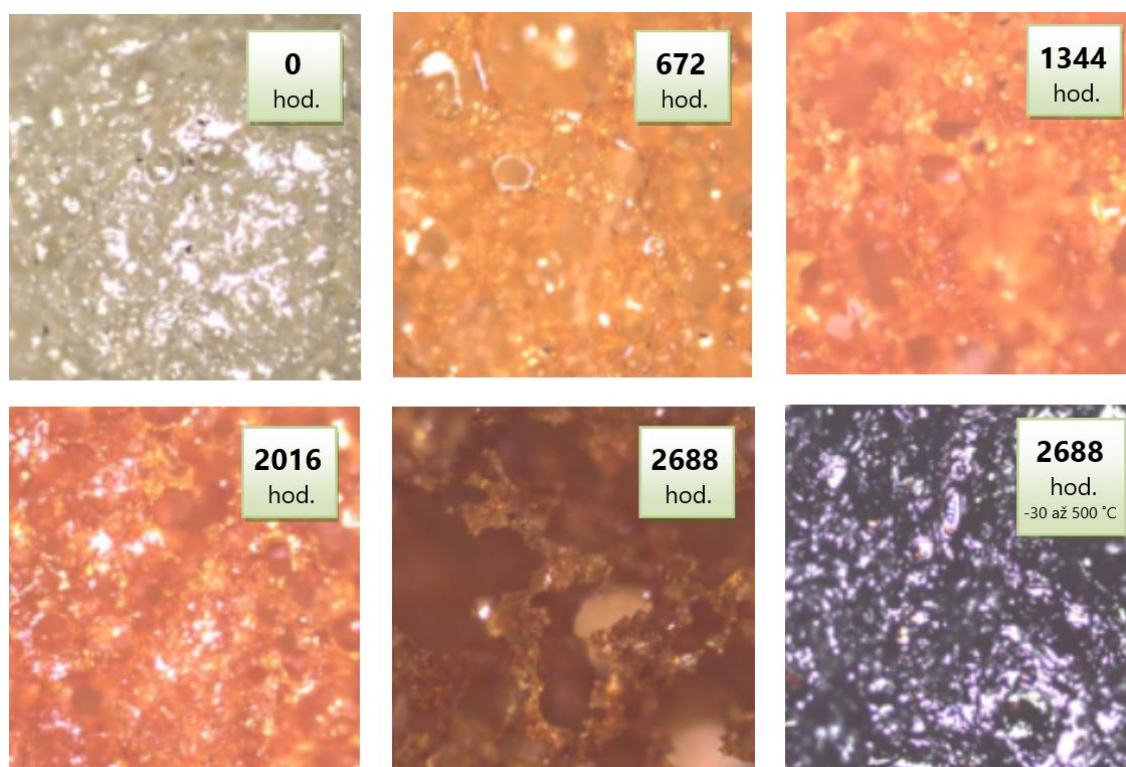
**Tab. 5:** Popisné statistiky pro adhezivum PUR02 (Zdroj: autorka)

Proměnná	Popisné statistiky (Naměřená data v Statistika_DSC_PUR02_popisne)									
	N platných	Průměr	Medián	Minimum	Maximum	Rozptyl	Sm.odch	Spolehlivost Sm.Odch. (-95,000%)	Spolehlivost Sm.Odch. (+95,000%)	Var.koef
PUR02+0% frakce PUR/PIR čas 0h	3	53,047	52,470	51,660	55,010	3,055	1,748	0,910	10,985	3,295
PUR02+0% frakce PUR/PIR čas 672h	3	53,647	54,710	50,010	56,220	10,489	3,239	1,686	20,354	6,037
PUR02+0% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	54,950	54,660	53,970	56,220	1,329	1,153	0,600	7,244	2,098
PUR02+0% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	50,490	50,890	49,470	51,110	0,792	0,890	0,463	5,594	1,763
PUR02+0% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	46,767	46,410	44,230	49,660	7,467	2,733	1,423	17,173	5,843
PUR02+5% frakce PUR/PIR čas 0h	3	55,890	55,120	53,810	58,740	6,521	2,554	1,330	16,049	4,569
PUR02+5% frakce PUR/PIR čas 672h	3	55,907	56,010	54,750	56,960	1,229	1,109	0,577	6,967	1,983
PUR02+5% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	56,790	57,220	54,300	58,850	5,314	2,305	1,200	14,488	4,059
PUR02+5% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	56,190	56,470	54,800	57,300	1,621	1,273	0,663	8,002	2,266
PUR02+5% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	57,527	57,090	55,580	59,910	4,830	2,198	1,144	13,812	3,820
PUR02+10% frakce PUR/PIR čas 0h	3	67,123	65,420	64,740	71,210	12,641	3,555	1,851	22,345	5,297
PUR02+10% frakce PUR/PIR čas 672h	3	67,697	67,360	65,420	70,310	6,063	2,462	1,282	15,475	3,637
PUR02+10% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	66,733	66,880	64,880	68,440	3,185	1,785	0,929	11,215	2,674
PUR02+10% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	65,667	64,020	63,780	69,200	9,378	3,062	1,594	19,246	4,663
PUR02+10% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	64,650	64,990	62,200	66,760	5,285	2,299	1,197	14,448	3,556
PUR02+15% frakce PUR/PIR čas 0h	3	69,510	69,880	68,130	70,520	1,531	1,237	0,644	7,776	1,780
PUR02+15% frakce PUR/PIR čas 672h	3	67,130	67,410	65,240	68,740	3,121	1,767	0,920	11,103	2,632
PUR02+15% frakce PUR/PIR čas 1344h	3	67,583	67,310	66,440	69,000	1,694	1,302	0,678	8,181	1,926
PUR02+15% frakce PUR/PIR čas 2016h	3	67,630	67,970	65,790	69,130	2,876	1,696	0,883	10,657	2,507
PUR02+15% frakce PUR/PIR čas 2688h	3	67,283	66,980	66,870	68,000	0,388	0,623	0,324	3,916	0,926

### 5.3. Výsledky obrazových analýz

#### A) Obrazová analýza povrchu adheziva v průběhu testů umělého stárnutí

Povrch adheziva PUR01 modifikovaný 5 % PUR/PIR prášku byl zvětšován 108x laserovým mikroskopem Olympus, typ Lext Ols 4100. Výsledné mikroskopické snímky povrchů adheziva po testech umělého stárnutí jsou znázorněny níže na Obr. 25.



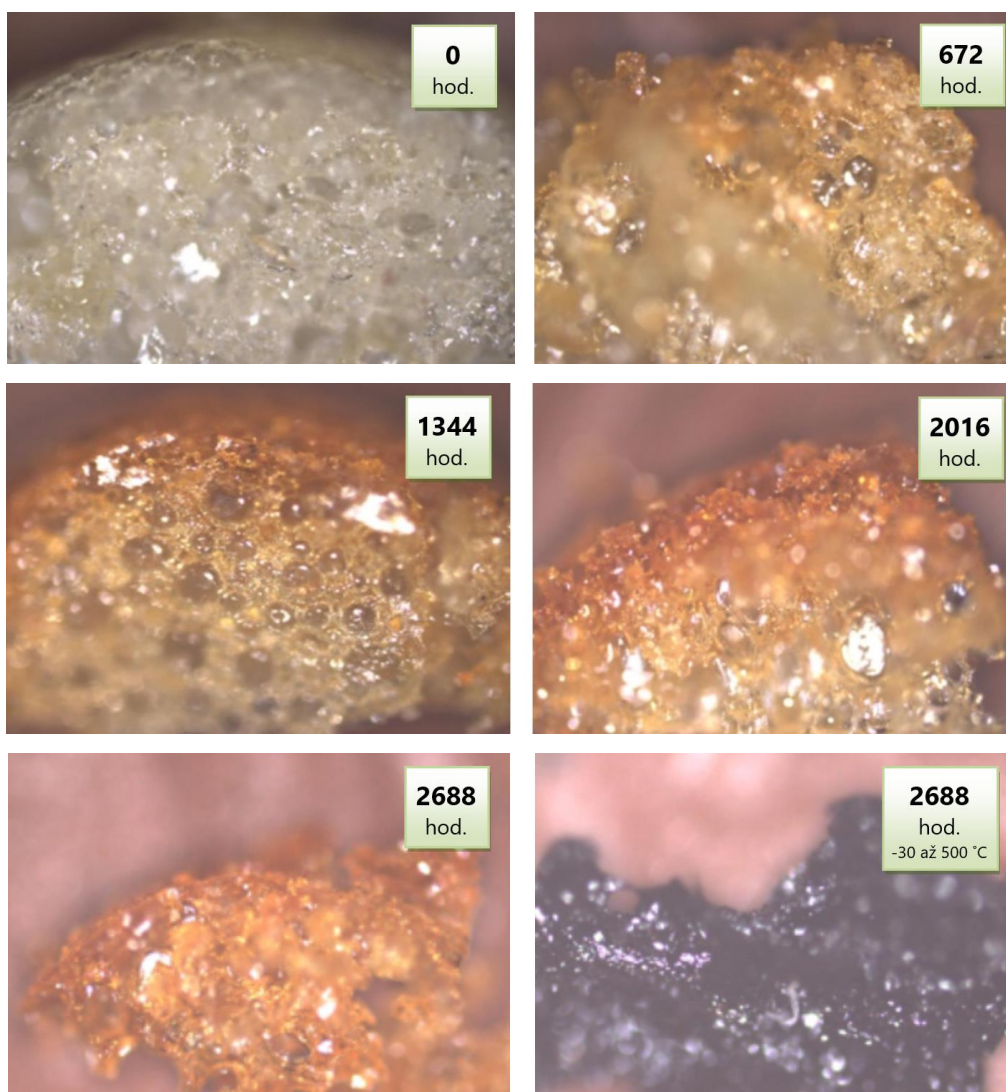
**Obr. 25:** Obrazová analýza povrchu adheziva (Zdroj: autorka)

Z výsledku obrazové analýzy povrchu adheziv, které prošly různou dobou procesu umělého stárnutí, jsou patrné barevné změny povrchů. Povrch referenčního adheziva (Obr. 25, 0 hod.) byl snímán ihned po vytvrzení lepidla, které se odehrávalo po dobu 7 dní v klimatizační komoře při teplotě 22 °C a relativní vlhkosti 65 %. Toto adhezivum nebylo vystaveno procesu umělého stárnutí a jeho povrch byl tedy ze všech pozorovaných vzorků nejsvětlejší. Na dalších třech snímcích (Obr. 25, 672 hod., 1344 hod. a 2016 hod.) je patrné postupné tmavnutí barvy povrchu adheziv, které ještě stále byla schopna po několika dnech (28, 56 a 84 dnech) procesu umělého stárnutí plnit svoji funkci. Největší zlom nastal při cyklu umělého stárnutí po dobu 2688 hodin (112 dní), kdy byl polymer již natolik degradován, že ztrácí svoji pevnost a křehne (Obr. 25, 2688 hod.). Na posledním snímku (Obr. 25, 2688 hod. – 30 až 500 °C) je zobrazen

povrch adheziva, které bylo vystaveno procesu stárnutí po dobu 112 dní a následné termické analýze v rozmezí teplot  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  až  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  na diferenčním skenovacím kalorimetru. Černý povrch tohoto vzorku odpovídá vysoké teplotní zátěži doprovázené exotermickými destrukčními reakcemi za vzniku tavenin a popela.

### B) Obrazová analýza průřezu adheziva v průběhu testů umělého stárnutí

Průřez adheziva PUR01 modifikovaný 5 % PUR/PIR prášku byl zvětšován 108x laserovým mikroskopem Olympus, typ Lext Ols 4100. Výsledné mikroskopické snímky průřezů adhezivem jsou znázorněny níže na *Obr. 26*.



**Obr. 26:** Obrazová analýza průřezu adheziva (Zdroj: autorka)

Výsledkem obrazové analýzy průřezu adheziv je série snímků (*Obr. 26*), ze kterých je možné pozorovat postupné barevné změny, které se na průřezu adheziv odehrávaly v průběhu umělého stárnutí. Průřez referenčního adheziva (*Obr. 26, 0 hod.*), které neprošlo žádným umělým stárnutím je, co se týče barevnosti po celém průřezu stejný a vykazuje nejsvětlejší barvu ze všech vzorků. Na dalších čtyřech snímcích (*Obr. 26, 672 hod., 1344 hod., 2016 hod. a 2688 hod.*) je patrné, že postupem doby stárnutí dochází ke změně barvy u povrchu adheziva v místech, kde bylo adhezivum vystaveno přímému svitu infračervených lamp uvnitř komor umělého stárnutí. Ze snímků je patrná postupná změna barvy a průřezu vzorku adheziva v průběhu umělého stárnutí tak, jak dochází k postupné degradaci polymeru od povrchu do středu vzorku (na snímcích vždy odshora dolů). Při cyklu umělého stárnutí po dobu 2688 hodin (112 dní), kdy byl polymer již natolik degradován, že ztratil svoji pevnost a křehne po celém průřezu (*Obr. 26, 2688 hod.*). Na posledním snímku (*Obr. 26, 2688 hod. – 30 až 500 °C*) je zobrazen průřez adheziva, které bylo vystaveno procesu stárnutí po dobu 112 dní a následné termické analýze v rozmezí teplot  $-30\text{ °C}$  až  $500\text{ °C}$  na diferenčním skenovacím kalorimetru. Černá barva průřezu tohoto vzorku odpovídá vysoké teplotní zátěži doprovázené exotermickými destrukčními reakcemi za vzniku tavenin a popele.

## 6. DISKUZE

Výsledky výzkumné části této práce dokazují, že teplota bodu skelného přechodu ( $T_g$ ) testovaných jednosložkových polyuretanových adheziv vyvinutých společností Stachema CZ, spol. s r. o., se zvyšuje s vyšším procentuálním podílem PUR/PIR frakcí z recyklátu pěnových polyurethanů. Jednotlivé částice složky PUR/PIR frakce mají nepravidelný povrch, což je výhodné z hlediska tvorby pevných chemických vazeb PUR/PIR částic a složky adheziva. Čím vyšší podíl PUR/PIR frakce adhezivum obsahuje, tím k vyššímu počtu chemických vazeb dojde a adhezivum je termicky více stabilní. Bylo však zjištěno, že adheziva není možné modifikovat vyšším podílem PUR/PIR recyklátu než je 15 %. Při modifikaci adheziva PUR/PIR práškem přichází totiž polyisokyanát obsažený v adhezivu do kontaktu s vlhkostí, která je obsažena v PUR/PIR prášku. Dojde tedy k předčasnému zesítnění a vytvrzení adheziva. Při podílu prášku vyšším než je 15 % dokonce adheziva okamžitě vypěňují za vzniku pěnového polyuretanu. Adhezivum s takto vysokým podílem PUR/PIR recyklátu již není možné použít pro aplikace lepení.

Adhezivum typu PUR02 má v porovnání s adhezivem typu PUR01 nižší podíl složky polyisokyanátu a z toho důvodu má adhezivum delší čas vytvrzení. Díky nižšímu podílu složky polyisokyanátu u adheziva PUR02 dochází k nižšímu zesítnění chemických vazeb při vytvrzování adheziva a toto adhezivum je méně termicky stabilní.

Vlivem cyklů umělého stárnutí adheziv dochází k degradaci chemických vazeb polymeru, což způsobuje nižší potřebu energie, která je potřeba dodat, aby adhezivum přešlo do jiného zářového stavu. Degradují chemické vazby mezi složkami polyether polyolu a polyisokyanátu u adheziva PUR01 a polyethylen polyolu a polyisokyanátu u PUR02. Adhezivum postupně od povrchu do středu křehne, což znázornily obrazové analýzy adheziv. Adhezivum začalo degradovat po 2688 hodinách v klimatizační komoře, kde probíhalo urychlené stárnutí, které je 3x až 4x rychlejší tzn.  $2688 \times 4 = 10752$  hod = 64 týdnů = 1,2 roku. Po této době by se hypoteticky PUR lepidlo ve venkovních podmínkách mělo začít drolit a degradovat. Na druhou stranu je to sporadické v tom, že PUR lepidla se používají v lepených spárách. Například na nosníkové lepené konstrukci není tato lepená spára skoro vůbec vystavena slunečnímu záření ani působení vody, takže životnost adheziva bude mnohonásobně delší. Ovšem

když se bude jednat o aplikaci lepidla ve směsi třísek na protihlukové panely podél dálnic, bude adhezivum vystaveno mnohem většímu působení vnějších podmínek a jeho nároky na odolnost budou vyšší. Z boku bude na panel chumelit, celý panel bude vystaven mrazivým teplotám, soli a UV záření a toto působení bude značné především na povrchové vrstvy těchto panelů. Testovány byly vzorky 10 mg adheziv (tzn. pouze malé kapky). Panely je silný cca 10 cm. Do hloubky cca 3 mm bude tento venkovní panel fungovat bez známek větší degradace, ale po 64 týdnech začne postupně degradovat.



## 7. ZÁVĚR

Výsledná teplota bodu skelného přechodu polyuretanových adheziv se zvyšuje s vyšším procentuálním podílem PUR/PIR frakcí z recyklátu pěnových polyuretanů. U obou testovaných lepidel bylo přidáním PUR/PIR frakce dosaženo zvýšení bodu skelného přechodu. Nejvyšší teplota skelného přechodu byla dosažena přidáním 15 % PUR/PIR prášku u obou typů adheziv. Teplota skelného přechodu se po přidání 15 % PUR/PIR prášku zvýšila u adheziva PUR01 v průměru přibližně o 25 °C a u adheziva PUR02 o 15 °C oproti původní nemodifikované verzi těchto adheziv. Na výslednou teplotu skelného přechodu má totiž vliv množství polyisokyanátové složky, která byla v adhezivu PUR01 zastoupena ve větším množství než v adhezivu PUR02.

## SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

BAUDRIT, J.; BAÑÓN, V.; VÁZQUEZ, P.; MARTÍNEZ, J. Addition of nanosilicas with different silanol content to thermoplastic polyurethane adhesives. *International Journal of Adhesion and Adhesives* [online]. 2006, vol. 26, no. 5 [cit. 2021-04-18]. Dostupné z WWW:

<<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0143749605000904>>. ISSN 0143-7496.

BEAUD, F.; NIEMZ, P.; PIZZI, A. Structure–property relationships in one-component polyurethane adhesives for wood: Sensitivity to low moisture content. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. 2006, vol. 101, s. 4181-4192 [cit. 2021-04-13]. Dostupné z WWW:

<[https://www.researchgate.net/publication/227845240\\_Structure\\_property\\_relationships\\_in\\_one\\_component\\_polyurethane\\_adhesives\\_for\\_wood\\_Sensitivity\\_to\\_low\\_moisture\\_content](https://www.researchgate.net/publication/227845240_Structure_property_relationships_in_one_component_polyurethane_adhesives_for_wood_Sensitivity_to_low_moisture_content)>.

BĚHÁLEK, L. *Polymery* [online]. Liberec : Code Creator, s. r. o., 2015 [cit. 2021-02-23]. Dostupné z WWW: <<https://publi.cz/books/180/06.html>>.

BHADESHIA, H. *Differential Scanning Calorimetry* [online]. University of Cambridge : Materials Science & Metallurgy, 2002 [cit. 2021-02-23]. Dostupné z WWW: <<https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2002/Thermal2.pdf>>.

BROWN, M. E. *Handbook of thermal analysis and calorimetry : Volume 1 Principles and practice*. 1. vyd. Amsterdam : Elsevier Science, 1998. 691 s. ISBN 0-444-82085-X.

CAMACHO, N.; BAUDRIT, J.; URENA, Y. Basis and Applications of Silicon Reinforced Adhesives. *Organic & Medicinal Chemistry International Journal* [online]. 2018, vol. 5, no. 1 [cit. 2021-01-21]. Dostupné z WWW:

<[https://www.researchgate.net/publication/331836995\\_Basis\\_and\\_Applications\\_of\\_Silicon\\_Reinforced\\_Adhesives](https://www.researchgate.net/publication/331836995_Basis_and_Applications_of_Silicon_Reinforced_Adhesives)>. ISSN 2474-7610.

ČERVINKOVÁ, P. *Konformní chlazení vstřikovacích forem* [online]. Liberec : Strojní fakulta Technické univerzity v Liberci, 2010 [cit. 2021-02-21]. Dostupné z WWW:

<<https://docplayer.cz/64605487-Technicka-univerzita-v-liberci.html>>.

EN 927-6:2006. *Paints and varnishes - Coating materials and coating systems for exterior wood - Part 6: Exposure of wood coatings to artificial weathering using fluorescent UV lamps and water*. Brussel : European Committee for Standardization, 2006. 24 s.

FEDELICH, N. et al. *Thermal Analysis in Practice : Tips and Hints* [online]. Schwerzenbach : Mettler-Toledo GmbH-Analytical, 2016 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z WWW:

<<https://www.mt.com/de/en/home/library/applications/lab-analytical-instruments/thermal-analysis-tips-and-hints.html>>.

FLOORWOOD.CZ. Podložka pod koberce Floorwise Tread. *Floorwood.cz* [online]. 2021-04-03 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z WWW: <<https://www.floorwood.cz/podlozka-pod-koberce-floorwise-tread/>>.

GEDDES, D. Polyurethane foam and the environment. *Letsrecycle.com* [online]. 2018-07-06 [cit. 2021-04-02]. Dostupné z WWW: <<https://www.letsrecycle.com/news/latest-news/polyurethane-foam-and-the-environment/>>.

GRANDVIEWRESEARCH.COM. Polyurethane Market Analysis Report By Product (Rigid Foam, Flexible Foam, Coatings), By Application (Furniture & Interiors, Construction, Automotive), And Segment Forecasts, 2019 – 2025. *Grandviewresearch.com* [online]. 2019-07-03 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z WWW: <<https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/polyurethane-pu-market>>.

HASSANAJILI, S.; KHADEMI, M.; KESHAVARZ, P. Influence of various types of silica nanoparticles on permeation properties of polyurethane/silica mixed matrix membranes. *Journal of Membrane Science* [online]. 2014, vol. 453, s. 369-383 [cit. 2021-01-25]. Dostupné z WWW: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0376738813008697>>. ISSN 0376-7388.

HOF, M.; BRAVENÝ, L. Typické parametry lepidel v elektrotechnice a mikroelektronice. *DPS : Elektronika od A do Z* [online]. 2013, č. 3 [cit. 2021-04-16]. Dostupné z WWW: <<https://www.dps-az.cz/vyroba/id:4943/typicke-parametry-lepidel-v-elektrotechnice-a-mikro>>. ISSN 1805-5044.

HÝSEK, Š.; ŠEDIVKA, P.; BÖHM, M.; SCHÖNFELDER, O.; BERAN, R. Influence of Using Recycled Polyurethane Particles as a Filler on Properties of Polyurethane Adhesives for Gluing of Wood. *Bioresources* [online]. 2018, vol. 13, no. 2, s. 2592-2601 [cit. 2021-01-03]. Dostupné z WWW: <[https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes\\_13\\_2\\_2592\\_Hysek\\_Polyurethane\\_Particles\\_Adhesives](https://ojs.cnr.ncsu.edu/index.php/BioRes/article/view/BioRes_13_2_2592_Hysek_Polyurethane_Particles_Adhesives)>.

JOSEPH, J.; PATEL, R.; WENHAM, A.; SMITH, J. Biomedical applications of polyurethane materials and coatings. *Transactions of the IMF* [online]. 2018, vol. 96, no. 3, s. 121-129 [cit. 2021-04-16]. Dostupné z WWW: <<https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/00202967.2018.1450209>>.

LEBEAU, D.; FERRY, M. Direct characterization of polyurethanes and additives by atmospheric solid analysis probe with time-of-flight mass spectrometry (ASAP-TOF-MS). *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2015, vol. 407, s. 7175–7187 [cit. 2021-04-16]. Dostupné z WWW: <<https://doi.org/10.1007/s00216-015-8881-1>>.

METTLER TOLEDO. *DSC 3 Product Brochure : Differential Scanning Calorimetry for Routine Analysis* [online]. Schwerzenbach : Mettler-Toledo GmbH-Analytical, 2015 [cit.2021-04-01]. Dostupné z WWW: <[DSC 3 Product Brochure - METTLER TOLEDO \(mt.com\)](#)>.

NORD-LOCK.COM. Odborné poradenství: Obrana proti uvolňování. *Nord-lock.com* [online]. [cit. 2021-01-05]. Dostupné z WWW: <<https://www.nord-lock.com/cs-cz/zajimavosti/bolting-tips/2016/the-experts-picking-up-the-slack/>>.

PODIVÍNSKÁ, M.; JANTAČ, S. *Diferenciální skenovací kalorimetrie – DSC* [online]. Praha : Laboratoř přípravy nano a mikromateriálů VŠCHT, [2008] [cit. 2020-03-22]. Dostupné z WWW: <<https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/0064~~cwl2jg8LUUhNySwBAA.pdf?redirected>>.

ROBEK, Š. Technologie recyklace odpadních pěn. *Enviweb.cz* [online]. 2009-05-20 [cit. 2021-04-03]. Dostupné z WWW: <<http://www.enviweb.cz/76452>>.

ROBEX-DK.CZ. Recyklační linka RBX-930/2030-160/190. *Robex-dk.cz* [online]. [cit. 2021-04-05]. Dostupné z WWW: <<https://www.robex-dk.cz/index.php?category=12&subcategory=46&product=451>>.

SEILEROVÁ, L.; BRUSOVÁ, H.; KRATOCHVÍL, B.; KREJČÍK, L. Využití metod termické analýzy ve výzkumu a vývoji léčiv. *Chemické listy* [online]. 2012, vol. 106, no. 10 [cit. 2021-03-20]. Dostupné z WWW: <<http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/828/828>>. ISSN 1213-7103.

STATISTA.COM. Polyurethane market volume forecast worldwide 2016-2021. *Statista.com* [online]. 2021-04-03 [cit. 2021-04-05]. Dostupné z WWW: <<https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast/>>.

ŠTARHA, P.; TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza* [online]. Olomouc : Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, 2011 [cit. 2021-02-20]. Dostupné z WWW: <<https://docplayer.cz/10684681-Univerzita-palackeho-v-olomouci-prirodovedecka-fakulta-katedra-anorganicke-chemie-termicka-analyza-pavel-starha-zdenek-travnicek.html>>.

TESAŘOVÁ, D.; HLAVATÝ, J.; ČECH, P. *Povrchová úprava dřeva : lakování, moření, lazurování a lepení*. 1. vyd. Praha : Grada, 2014. 136 s. ISBN 978-80-247-4715-6.

YANG, W.; DONG, Q.; LIU, S.; XIE, H.; LIU, L.; LI, J. Recycling and Disposal Methods for Polyurethane Foam Wastes. *Procedia Environmental Sciences* [online]. 2012, vol. 16, s. 167-175 [cit. 2021-04-15]. Dostupné z WWW: <<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.023>>. ISSN 1878-0296.

## SEZNAM PŘÍLOH

<b>Příloha 1:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR01 s 0 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	70
<b>Příloha 2:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR01 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	70
<b>Příloha 3:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR01 s 10 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	71
<b>Příloha 4:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR01 s 15 % PUR/PIR (Zdroj: autorka).....	71
<b>Příloha 5:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR02 s 0 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	72
<b>Příloha 6:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR02 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	72
<b>Příloha 7:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR02 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	73
<b>Příloha 8:</b> Naměřené hodnoty $T_g$ u vzorků adheziv PUR02 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka) .....	73

## PŘÍLOHY

**Příloha 1:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR01 s 0 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklnění $T_g$ (°C)
1	PUR 01	0	0	9,85	57,61
2	PUR 01	0	0	9,01	55,99
3	PUR 01	0	0	8,47	54,31
4	PUR 01	672	0	9,24	56,26
5	PUR 01	672	0	7,63	57,21
6	PUR 01	672	0	7,02	51,78
7	PUR 01	1344	0	8,54	56,10
8	PUR 01	1344	0	9,38	54,11
9	PUR 01	1344	0	6,53	55,01
10	PUR 01	2016	0	7,26	54,61
11	PUR 01	2016	0	7,40	52,99
12	PUR 01	2016	0	7,17	57,31
13	PUR 01	2688	0	7,51	53,60
14	PUR 01	2688	0	7,30	54,45
15	PUR 01	2688	0	9,80	55,01

**Příloha 2:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR01 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklnění $T_g$ (°C)
16	PUR 01	0	5	8,48	60,23
17	PUR 01	0	5	8,22	68,21
18	PUR 01	0	5	9,21	65,73
19	PUR 01	672	5	6,33	59,99
20	PUR 01	672	5	9,11	67,42
21	PUR 01	672	5	9,66	67,34
22	PUR 01	1344	5	8,22	66,63
23	PUR 01	1344	5	6,37	64,86
24	PUR 01	1344	5	8,31	67,93
25	PUR 01	2016	5	8,20	62,45
26	PUR 01	2016	5	9,31	67,53
27	PUR 01	2016	5	8,88	66,86
28	PUR 01	2688	5	8,02	66,31
29	PUR 01	2688	5	6,31	63,84
30	PUR 01	2688	5	7,42	65,11

**Příloha 3:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR01 s 10 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklennění $T_g$ (°C)
31	PUR 01	0	10	8,85	67,55
32	PUR 01	0	10	8,02	69,01
33	PUR 01	0	10	8,06	66,95
34	PUR 01	672	10	9,98	65,41
35	PUR 01	672	10	9,62	64,53
36	PUR 01	672	10	8,52	66,56
37	PUR 01	1344	10	9,66	63,99
38	PUR 01	1344	10	8,31	67,41
39	PUR 01	1344	10	6,89	68,69
40	PUR 01	2016	10	7,88	63,95
41	PUR 01	2016	10	9,65	69,01
42	PUR 01	2016	10	8,23	67,21
43	PUR 01	2688	10	8,22	66,50
44	PUR 01	2688	10	9,44	65,58
45	PUR 01	2688	10	9,21	68,85

**Příloha 4:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR01 s 15 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklennění $T_g$ (°C)
46	PUR 01	0	15	6,33	81,22
47	PUR 01	0	15	6,87	85,41
48	PUR 01	0	15	7,12	76,33
49	PUR 01	672	15	7,00	79,42
50	PUR 01	672	15	7,44	84,14
51	PUR 01	672	15	7,32	75,31
52	PUR 01	1344	15	9,10	81,22
53	PUR 01	1344	15	9,88	80,85
54	PUR 01	1344	15	6,31	79,31
55	PUR 01	2016	15	6,53	80,08
56	PUR 01	2016	15	7,89	86,21
57	PUR 01	2016	15	8,79	74,44
58	PUR 01	2688	15	6,43	79,52
59	PUR 01	2688	15	8,00	83,66
60	PUR 01	2688	15	7,11	78,10

**Příloha 5:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR02 s 0 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklnění $T_g$ (°C)
61	PUR 02	0	0	9,85	51,66
62	PUR 02	0	0	9,01	52,47
63	PUR 02	0	0	8,47	55,01
64	PUR 02	672	0	9,24	54,71
65	PUR 02	672	0	7,63	56,22
66	PUR 02	672	0	7,02	50,01
67	PUR 02	1344	0	8,54	54,66
68	PUR 02	1344	0	9,38	53,97
69	PUR 02	1344	0	6,53	56,22
70	PUR 02	2016	0	7,26	50,89
71	PUR 02	2016	0	7,40	51,11
72	PUR 02	2016	0	7,17	49,47
73	PUR 02	2688	0	7,51	44,23
74	PUR 02	2688	0	7,30	49,66
75	PUR 02	2688	0	9,80	46,41

**Příloha 6:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR02 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklnění $T_g$ (°C)
76	PUR 02	0	5	8,48	55,12
77	PUR 02	0	5	8,22	53,81
78	PUR 02	0	5	9,21	58,74
79	PUR 02	672	5	6,33	54,75
80	PUR 02	672	5	9,11	56,96
81	PUR 02	672	5	9,66	56,01
82	PUR 02	1344	5	8,22	58,85
83	PUR 02	1344	5	6,37	54,30
84	PUR 02	1344	5	8,31	57,22
85	PUR 02	2016	5	8,20	57,30
86	PUR 02	2016	5	9,31	54,80
87	PUR 02	2016	5	8,88	56,47
88	PUR 02	2688	5	8,02	55,58
89	PUR 02	2688	5	6,31	57,09
90	PUR 02	2688	5	7,42	59,91



**Příloha 7:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR02 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklennění $T_g$ (°C)
91	PUR 02	0	10	8,85	65,42
92	PUR 02	0	10	8,02	71,21
93	PUR 02	0	10	8,06	64,74
94	PUR 02	672	10	9,98	65,42
95	PUR 02	672	10	9,62	70,31
96	PUR 02	672	10	8,52	67,36
97	PUR 02	1344	10	9,66	64,88
98	PUR 02	1344	10	8,31	68,44
99	PUR 02	1344	10	6,89	66,88
100	PUR 02	2016	10	7,88	64,02
101	PUR 02	2016	10	9,65	69,20
102	PUR 02	2016	10	8,23	63,78
103	PUR 02	2688	10	8,22	64,99
104	PUR 02	2688	10	9,44	66,76
105	PUR 02	2688	10	9,21	62,20

**Příloha 8:** Naměřené hodnoty  $T_g$  u vzorků adheziv PUR02 s 5 % PUR/PIR (Zdroj: autorka)

Číslo vzorku	Typ adhesiva	Čas měření (hod)	Podíl PUR/PIR prachu (%)	Hmotnost vzorku (mg)	Bod zesklennění $T_g$ (°C)
106	PUR 02	0	15	6,33	69,88
107	PUR 02	0	15	6,87	70,52
108	PUR 02	0	15	7,12	68,13
109	PUR 02	672	15	7,00	65,24
110	PUR 02	672	15	7,44	67,41
111	PUR 02	672	15	7,32	68,74
112	PUR 02	1344	15	9,10	66,44
113	PUR 02	1344	15	9,88	69,00
114	PUR 02	1344	15	6,31	67,31
115	PUR 02	2016	15	6,53	67,97
116	PUR 02	2016	15	7,89	65,79
117	PUR 02	2016	15	8,79	69,13
118	PUR 02	2688	15	6,43	68,00
119	PUR 02	2688	15	8,00	66,98
120	PUR 02	2688	15	7,11	66,87