

# **Příprava a vlastnosti polymerních směsí s obsahem retardéru hoření na bázi bóru**

Bc. Denisa Ludvíková Vízentová

---

Diplomová práce  
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Denisa Ludvíková Vizentová**

Osobní číslo: **T16806**

Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Příprava a vlastnosti polymerních směsí obsahem retardéru  
hoření na bázi bóru**

Zásady pro vypracování:

**Cílem diplomové práce je příprava a charakterizace polymerních směsí s obsahem boritanu zinečnatého. Hlavní náplní praktické části je kompondace boritanu zinečnatého do polypropylenu, dále pak v kombinaci s hydroxidem hořečnatým nebo hlinitým, oxidem antimonitým a dalšími látkami zlepšující retardační vlastnosti směsí. Charakterizován bude retardační systém dostupnými technikami a mechanické a retardační vlastnosti směsí.**

Rozsah diplomové práce: **cca 70 stran**  
Rozsah příloh:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. DROBNY, J., G. Handbook of thermoplastic elastomers. Second Edition. Amsterdam: ELSEVIER, 2014. ISBN 9780323221368 2
2. TOLINSKI, M. Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO. Second edition. Kidlington, Oxford, UK: Elsevier, William Andrew is an imprint of Elsevier, 2015. ISBN 9780323358842
3. MORGAN, A., B., Wilkie Ch.,A. The Non-halogenated Flame Retardant Handbook. John Wiley & Sons, 2014, 400. ISBN9781118939208

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Pavel Bažant, PhD.**  
Ústav inženýrství polymerů  
Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2019**  
Termín odevzdání diplomové práce: **14. května 2019**

Ve Zlíně dne 18. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*děkan*

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

Příjmení a jméno: .....

Obor: .....

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně .....

.....

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

## **ABSTRAKT**

Cílem diplomové práce je příprava a charakterizace polymerních směsí s obsahem boritanu zinečnatého a dalšími minerálními retardéry hoření. Hlavní náplní praktické části je kom-poundace boritanu zinečnatého do polypropylenu, dále pak v kombinaci s hydroxidem hořečnatým nebo Ultracarbem zlepšující retardační vlastnosti směsí. Charakterizovány jsou mechanické a retardační vlastnosti polymerních směsí.

Klíčová slova: retardér hoření, boritan zinečnatý (Firebrake), hydroxid hořečnatý (MDH), Ultracarb, mechanické vlastnosti

## **ABSTRACT**

The aim of master thesis is preparation and characterisation polymer blends. The polymer blends contain zinc borate and another mineral flame retardant. The main content of the practical part is compoundation of flame retardants to polypropylene, characterization mechanical and retardation properties of polymer blends.

Keywords: flame retardant, zinc borate (Firebrake), magnesium hydroxide (MDH), Ultracarb, mechanical properties

Děkuji tímto Ing. Pavlu Bažantovi, Ph.D. za odborné vedení mé diplomové práce. Děkuji také své rodině, mamince, tatínkovi, manželovi a dcerce za podporu, vstřícnost a toleranci.

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

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 RETARDÉRY HOŘENÍ</b> .....	<b>12</b>
1.1 ROZDĚLENÍ.....	12
1.1.1 Halogenové retardanty .....	13
1.1.2 Anorganické retardanty .....	14
1.1.3 Retardanty na bázi fosforu .....	14
1.1.4 Retardanty na bázi dusíku .....	15
<b>2 HYDROXIDY KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN</b> .....	<b>16</b>
2.1 HYDROXID HLINITÝ (ATH) .....	16
2.1.1 Mechanismy hoření ATH.....	16
2.1.2 Výhody .....	16
2.1.3 Nevýhody .....	16
2.1.4 Synergetický efekt.....	17
2.2 HYDROXID HOŘEČNATÝ .....	17
2.2.1 Mechanismy hoření MDH.....	17
2.2.2 Výhody .....	18
2.2.3 Nevýhody .....	18
2.2.4 Synergetický efekt.....	18
2.3 SMĚS HYDROMAGNEZITU A HUNTITU .....	19
2.3.1 Mechanismus hoření .....	20
2.3.2 Výhody a nevýhody .....	23
<b>3 RETARDÉRY NA BÁZI BÓRU</b> .....	<b>24</b>
3.1 BORITAN ZINEČNATÝ .....	24
3.1.1 Mechanismus.....	26
3.1.2 Výhody a nevýhody .....	26
3.1.3 Synergetický efekt.....	27
<b>4 INTUMESCENTY</b> .....	<b>28</b>
4.1 VÝHODY.....	29
4.2 NEVÝHODY .....	29
<b>5 ZKOUŠKY HOŘENÍ</b> .....	<b>30</b>
5.1 STANOVENÍ HOŘLAVOSTI METODOU LIMITNÍHO KYSLÍKOVÉHO ČÍSLA.....	30
5.2 STANOVENÍ VODOROVNÉ RYCHLOSTI HOŘENÍ MATERIÁLŮ.....	31
5.3 KÓNICKÝ KALORIMETR - RYCHLOST UVOLŇOVÁNÍ TEPLA .....	32
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>34</b>
<b>6 CÍL PRÁCE</b> .....	<b>35</b>
<b>7 POPIS EXPERIMENTU</b> .....	<b>36</b>
7.1 POUŽITÉ MATERIÁLY .....	36
7.1.1 Polypropylen PPR 6290 .....	36



7.1.2	Ultracarb.....	36
7.1.3	Magnifin H-5 NV .....	37
7.1.4	Firebrake 500 .....	38
7.1.5	Firebrake ZB .....	39
7.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	41
7.2.1	Zpracování směsí - Kompaudance a lisování.....	41
<b>8</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>44</b>
8.1	CHARAKTERIZACE MATERIÁLŮ .....	44
8.2	MECHANICKÉ ZKOUŠKY .....	44
8.2.1	Tah.....	44
8.2.2	Ohyb .....	46
8.2.3	Tvrdost .....	48
8.2.4	Rázová houževnatost.....	49
8.3	ZKOUŠKY HOŘLAVOSTI .....	51
8.3.1	Stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů .....	51
8.3.2	Kónický kalorimetr .....	53
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>60</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>	<b>62</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....</b>	<b>65</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>66</b>
	<b>SEZNAM TABULEK.....</b>	<b>67</b>

## ÚVOD

Používání polymerů má počátek už na konci padesátých let 19. století. Prošel velkým vývojem a také nahradily mnoho materiálu díky svým vlastnostem. Samostatné polymery jsou hořlavé, proto je nutné použití retardérů hoření. Ovšem plnění retardéry má vliv i na mechanické vlastnosti.

Použití retardérů hoření je závislé na typu materiálu a na stupni požární bezpečnosti požadované v aplikacích. Retardéry hoření vhodné pro jednu aplikaci většinou nemusí být vhodné pro aplikaci druhou. V současné době se hledají retardéry hoření i ve vzájemné kombinaci.

Navíc sílí názor na úplné pozastavení výroby a používání halogenových retardérů hoření z důvodů jejich negativního vlivu na životní prostředí a lidské zdraví. Proto se v dnešní době klade důraz na výrobu retardačních systémů bezhalogenových, které by byly cenově dostupné, neškodily lidskému zdraví ani životnímu prostředí a nezhoršovaly výsledné vlastnosti výrobků. Nicméně tento vývoj je dosti složitá a časově i finančně nákladná záležitost.

Hlavním cílem této diplomové práce je příprava a charakterizace polymerních směsí a charakterizace mechanických a retardačních vlastností s použitím bezhalogenových retardérů hoření.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardér hoření má v systému funkci samozhášecí. Je to látka, která zpomalí až zabrání hoření. Zpomalovač hoření tedy zlepšuje tepelnou odolnost materiálů vůči hoření. [1]. Retardér hoření má však podmínku, rozklad zpomalovače musí být v blízkosti teploty rozkladu polymeru. [12]

V 21. století nahradily polymerní materiály kovové a dřevěné materiály. Z důvodu jejich vynikajících vlastností jako je např. odolnost vůči erozi, snadná opracovatelnost a dobré mechanické vlastnosti. Tyto polymerní materiály mají jednu velkou nevýhodu, a to že jsou snadno hořlavé či vznětlivé. Při hoření tohoto materiálu jsou do ovzduší uvolněny toxické látky a taky velké množství tepla a kouře. Mají za následek zvýšený počet úmrtí, a to hlavně o Vánocích. Proto tedy byla této problematice věnována velká pozornost a byly vynalezeny látky se sníženým vznícením a nízkou hořlavostí – retardéry hoření. [1].

Proces hoření se rozděluje na 5 skupin. Ohřev, rozklad, vzplanutí, hoření a propagace ohně. V jakémkoliv kroku může nastat přerušení hoření. Nejčastější metoda pro pomalejší hoření je užití retardéru hoření do směsi polymeru, který může zpomalit hoření v jakémkoliv procesu hoření. Tyto látky omezují přítomnost kyslíku nebo omezí působením tepelného zdroje zabrání hoření či vzplanutí [2].

Nejpoužívanější byly dříve starší bromované retardanty hoření, a to např. hexabromocyklohexany nebo tetrabrombisfenol A. Jejich velkou nevýhodou byla perzistence a shromažďování látek v životním prostředí. Vynalezla se však nová náhrada těchto retardantů, a to nové bromované retardanty hoření na bázi křemíku, bóru a na bázi anorganických plniv. Tyto nové retardanty by měly vykazovat menší toxicitu, ale její nevýhodou je nižší efektivnost. Přesto v současné době chybí více informací o jejich důsledcích na životní prostředí. [1].

### 1.1 Rozdělení

Retardant hoření se do směsi přidává buď samostatně, nebo v kombinaci s dalšími prvky např. hliník, bor, fosfor, bróm a křemík. Mohou se přidávat další alternativy a synergenty, které zvýší účinnost např. zinek a molybden. Jsou to látky, které zamezují kouři a používají se v kombinaci se zpomalovači hoření.

Dle chemického složení lze rozdělit zpomalovače hoření do čtyř skupin: halogenované, anorganické, poté na bázi dusíku a na bázi fosforu. Dále se dělí podle druhu vazby s materiálem: reaktivní (pomocí chemické vazby je vázán na materiál) a aditivní (není vázán na polymer). Spotřeba zpomalovačů hoření je zhruba 2 miliony tun ročně, největší spotřeba je však u plastů až 85 %, zbytek spotřeby je v pryžích a textilních výrobcích. Nejvíce používaný zpomalovač hoření je hydroxid hlinitý (40,4 %), poté bromované retardanty (19,7 %), chlorované (11,3 %) a oxid antimonitý (8,4 %). [1]

### 1.1.1 Halogenové retardanty

Typickými představiteli a nejčastěji užívanými jsou sloučeniny halogenů, kde jejich mechanismus souvisí s rozštěpením vazby uhlíku a halogenu. Patří sem  $F > Cl > Br > I$ . Jsou zde seřazeny podle stability, kde např. flór je více stabilní a používá se tedy spíše jako součást synergické směsi. Jód má tepelnou stabilitu nejnižší z těchto prvků a teplota je tedy nižší než při které probíhá zpracování polymeru, což má za následek omezení využitelnosti. Proto se nejčastěji užívá chlór či bróm. Velkou nevýhodou těchto halogenových retardérů je, že při hoření uvolňují toxické látky, jsou tedy škodlivé pro životní prostředí. Důsledek tohoto problému je omezení užívání.

Při pyrolýze je polymer schopný reagovat s atmosférickým dusíkem, a aby nastalo zpomalení či zastavení hoření, je nutno uvolnění těchto látek zpomalit. Zpomalení hoření tedy u halogenových retardérů spočívá v uvolňování atomu halogenu či halogenvodíku. Ty poté pohlčí vodíkové a hydroxylové radikály, které právě podporují hoření. Také je nutno zmínit, že je důležitá pevnost vazby mezi halogenem a zbytkovou molekulou retardéru. Nejdůležitější je však reaktivita halogenvodíku, která se při zvyšování teploty snižuje. To má za následek snížení efektivnosti halogenových retardérů při vyšších teplotách. Halogenové retardéry jsou v plynné, pevné a kapalně fázi a fungují tak, že část retardéru s velkou molekulovou hmotností omezí přístup kyslíku k polymeru. Poté zuhelnatí vrstva na povrchu polymeru a ta zabrání kontaktu s kyslíkem a tedy zpomalí proces hoření.

Nejznámějšími používanými halogenovými retardéry jsou dekabromdifenylether, tetrabrombisfenol a hexabromcyklododekan. [3,5]

### 1.1.2 Anorganické retardanty

Tyto retardanty jsou nejstarší a nejvíce používané v celosvětovém měřítku až 50 %. Jejich velkou výhodou je cena a také nízká toxicita. Také přispívají ke snížení emisí kouře při spalování polymeru. Užívají se také další hydroxidy a hydroxyuhličitany, jako varianta k retardérům na bázi halogenů a fosforu z důvodu vnímané menší toxicity k životnímu prostředí. Nejčastěji se míchají ve vyšším poměru 30-60 % s polymerem, což má za následek ovlivnění mechanických a fyzikálních vlastností polymeru.

Mechanismus anorganických retardantů je fyzikální, kde při hoření se uvolňují nehořlavé plyny jako  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$  a ty se smíchají s hořlavými plyny v plynné fázi hoření. Odebírá se teplo z plamene a tím se snižuje hoření. Je to tedy endotermická reakce (rozklad). Poté se na povrchu polymeru vytvoří sklovitá vrstva a ta zabraňuje další oxidaci. Vrstva se v průběhu hoření zvětšuje kvůli vznikajícím se nehořlavým plynům a tak se i snižuje její tepelná vodivost.

Nejčastěji používané anorganické retardanty jsou hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý také boritan zinečnatý.[2,3,5]

### 1.1.3 Retardanty na bázi fosforu

První zmínky o použití fosforu jako retardantu jsou už v osmnáctém století. Do této skupiny patří anorganické, organické a halogenované fosfáty. Tyto retardanty nejsou však reaktivní s některými skupinami polymerů např. styrenovou pryskyřicí a polyolefiny. Proces hoření lze rozdělit na dvě skupiny:

- Při hoření dochází k tvorbě zuhelnatěné vrstvy na povrchu polymeru, ta má za následek omezení přístupu kyslíku a tak tedy zabraňuje dalšímu hoření. Dále se uvolňuje voda, která je vedlejší produkt hoření. Ochladzuje povrch polymeru a také potlačuje hoření.
- Může dojít k pohlcení tepelné energie a zábraně plamene. Tyto retardéry nejsou vhodné pro materiály bez obsahu atomu kyslíku. Tudíž je nutné retardér podpořit dalšími sloučeninami, které pomůžou vytvořit ochrannou vrstvu polymeru.

Objemově se využívá až 7-8 % fosforového retardéru. Používají se v kombinaci polymerů, které mají ve svém chemickém složení kyslík jako např.: polyamid. Nejčastěji se používají do laků a nátěrů.

Anorganické fosforové retardanty při hoření vážou fosfor ve vznikajícím popelu, což je jedna z velkých nevýhod. Jsou tedy škodlivé vůči životnému prostředí. Mezi další nevýhody anorganických retardantů je vysoká citlivost na vlhkost, špatná tepelná stabilita, nízká účinnost zhášení a také špatná kompatibilita s matricí. Vědci tedy nadále zkoumají anorganické fosforové retardanty a také se zaměřují na zvýšení účinnosti např. odolnosti vůči vodě, tepelné stability a zlepšení kompatibility.

Nejčastěji se používá červený fosfor, tris(chloropropyl)fosfát, polyfosforečnan amonný.[1,2,3,5]

#### 1.1.4 Retardanty na bázi dusíku

Tato skupina se používá v kombinaci termosetů a termoplastů, jsou účinné již při nízkých koncentracích. Při hoření netvoří škodlivé látky, tvoří dobrou UV stabilitu, jsou nekorozivní, recyklovatelné, vysoce stabilní při vysokých teplotách a mají vynikající synergetické efekty. Jejich velkou nevýhodou je, že reagují jen se specifickými polymery. Nejčastěji používané dusíkové retardéry jsou melaminové sloučeniny.

Mechanismus těchto retardérů je vědci stále zkoumán. Domnívají se, že se rozkládají na několika principech. Jejich vysoká stabilita při vysokých teplotách zpomalí rozkládání polymerů na hořlavé plyny. V plynné fázi mohou pomoci odstranit molekuly obsahující dusík a tím smíchají těkavé produkty rozkladu polymeru. Poté se melaminy přemění do zesíťovaných molekulových struktur a pomůžou k tvorbě zuhelnatělé vrstvy.

Melamin však vykazuje toxicitu při vyšších dávkách. Má za následek močové kameny, akutní selhání ledvin. Nebyla však ještě hodnocena jako karcinogenní látka, z důvodu neprůkazné karcinogenity. [1,5]

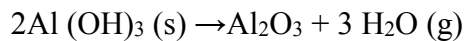
## 2 HYDROXIDY KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN

### 2.1 Hydroxid hlinitý (ATH)

Hydroxid hlinitý (ATH) je celosvětově nejčastěji používaný retardér hoření. Používá se jak v kombinaci elastomerů, termoplastů, reaktoplastů, ale také i pryskyřic zpracovávaných při teplotách pod 200 °C. [4] Velikost částic je zhruba 1 μm, měli by být dobře zamíchány v polymeru, aby se dosáhlo co nejlepších výsledku retardéru. [12] Čím menší částice, tím je větší tepelná stabilita. [13]

#### 2.1.1 Mechanismy hoření ATH

Rozkládá se podle následujících mechanismů.



ATH se začíná rozkládat při 180-200°C. Rozkládá se endotermickou reakcí (spotřeba cca 1300 kJ/kg), kde je vodní ztráta kolem 35 % z celkové hmotnosti. Rozklad ATH také začíná v závislosti na velikosti částic a fyzikální formě. Používá se s polymery, které se zpracovávají pod svou teplotou rozkladu a také se rozpadají blízko teploty rozpadu ATH. Při tomto procesu se uvolňuje určité množství vody a ta je totožná s uvolněním paliva z rozpadajícího se polymeru. Tím se omezuje rozsah aplikací ATH. [4,17,18,19]

#### 2.1.2 Výhody

- Nízká cena.
- Netoxický kouř.
- Dobré vlastnosti retardace hoření.
- Doba potřebná k zapálení je dlouhá, pomalejší hoření.
- Šetrný k životnímu prostředí. [12]
- Nekorozivní. [13]

#### 2.1.3 Nevýhody

- Při zpracování je zapotřebí minimálně 60 % celkové hmotnosti ATH, aby bylo dosaženo nejlepších vlastností retardéru. Takové množství má negativní vliv na mechanické vlastnosti systému a životnost, což má za následek omezení použití ATH či míchání s dalšími retardéry. [4,12]



### 2.1.4 Synergetický efekt

U hydroxidu kovů lze účinnost zpomalovače hoření podpořit. Sníží se tím i objemové procento spotřeby retardéru na polymer a také celkové množství aditiv. Také se mohou použít hydratované plniva, sníží celkovou emisi kouře – tj. ATH v kombinaci různého množství červeného fosforu, melaminu, stearátu zinečnatého, oxidu přechodných kovů, dusičnanu kovů a hydroxystannátu zinečnatého.

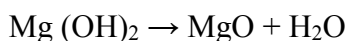
Vědci se také věnovali ekologickým organojílům a nanojílům a zjistili, že také mají dobré výsledky v kombinaci se samozhášecími přísady nejčastěji s hydroxidy kovů. Vše bylo testováno v kónickém kalorimetru. Hlavním přínosem je významné snížení množství plnění retardéru aniž by se snížily retardační vlastnosti [13]

## 2.2 Hydroxid hořečnatý

Jako druhý se nejčastěji používá hydroxid hořečnatý (MDH). [4,13] Jeho celkový prodej oproti ATH je jen 10 %, z důvodu jeho vyšší výrobní ceny a je mnohem více reaktivní. [13] Používá se spolu s polymery, které se zpracovávají při vyšších teplotách např. s polypropylenem, polyamidem a technickými termoplasty. [4,13]

### 2.2.1 Mechanismy hoření MDH

Rozkládá se taktéž endotermickou reakcí, kde při reakci vzniká voda.



Rozkládá se při 300-330°C a vodní ztráta je kolem 31 % celkové hmotnosti. Tato teplota rozkladu nám umožní použít tento retardér u polymerů jako je např. polyamid a polypropylen, které mají teplotu zpracování nad teplotou rozkladu ATH. Podobně jako u ATH je nutnost použít 50-60 % celkové hmotnosti pro dosažení dobrých vlastností MDH. Vědci navrhli pět hlavních mechanismů, kde MDH má postavení jako zpomalovač hoření.

První mechanismus je endotermní rozklad, ten snižuje tepelný rozklad polymeru. Druhý ředí parní fázi tím, že sám uvolňuje vodní páru. Třetí, hydroxid hořečnatý i jeho rozkladný produkt má určitou tepelnou kapacitu, která snižuje tepelnou energii a ta slouží pro rozklad polymeru. Čtvrtý, substrát se pomocí produktů rozkladu odděluje od zdroje tepla a také

tvoří podporu k zuhelnatění povrchu. Poslední, ředidlo v pevné fázi tvoří vysoká koncentrace MDH. [4,12,17,18,19]

Zbytek z polymerů jako polyetylen a polypropylen budou tvořeny ze zhutněného prášku, který je složen převážně z oxidu hořečnatého. Budou také obsahovat velmi málo uhlíkatého uhlí.

Vědci se zmínili, že povrchová plocha je vysoká a tak při rozkladu je aktivní produkt oxid hořečnatý. Tato látka zamezuje tvorbě kouře absorpcí uvolněných látek z uhlíkového rozkladu a popřípadě katalyzuje jejich oxidaci. [4]

### 2.2.2 Výhody

- Vytváří malé množství kouře při hoření.
- Šetrný k životnímu prostředí. [12]
- Nekorozivní.
- Netoxický.
- Vyšší tepelná stabilita. [13]

### 2.2.3 Nevýhody

- Nelze použít s termoplasty a pryskyřicí / Omezení použití u polymerů, vzhledem k vysoké teplotě tání.
- Vyšší výrobní cena než ATH. [12,13]
- Velká objemová spotřeba k účinnosti retardéru na polymer. [4,12]
- Více reaktivní než ATH. [13]

### 2.2.4 Synergetický efekt

Vědci zjistili, jak je zmíněno už v 2.1.4. že stejně jako u ATH se mohou smíchat nanojíly a organojíly i s MDH. Také zjistili, že 50 % hmotn./ hmotn. hydroxidu hořečnatého / nanočástice mají stejný retardační účinek jako 61,5 % samostatného MDH. [13]

### 2.3 Směs hydromagnezitu a huntitu

Tento přírodní retardér hoření nahradil v mnoha aplikacích hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý. Tato směs se hojně využívá v průmyslovém odvětví. Při hoření se oproti běžným užívaným polymerům uvolňuje voda a oxid uhličitý, což snižuje rychlost hoření. Však mechanismus hoření je náročnější než u předchozích retardérů.

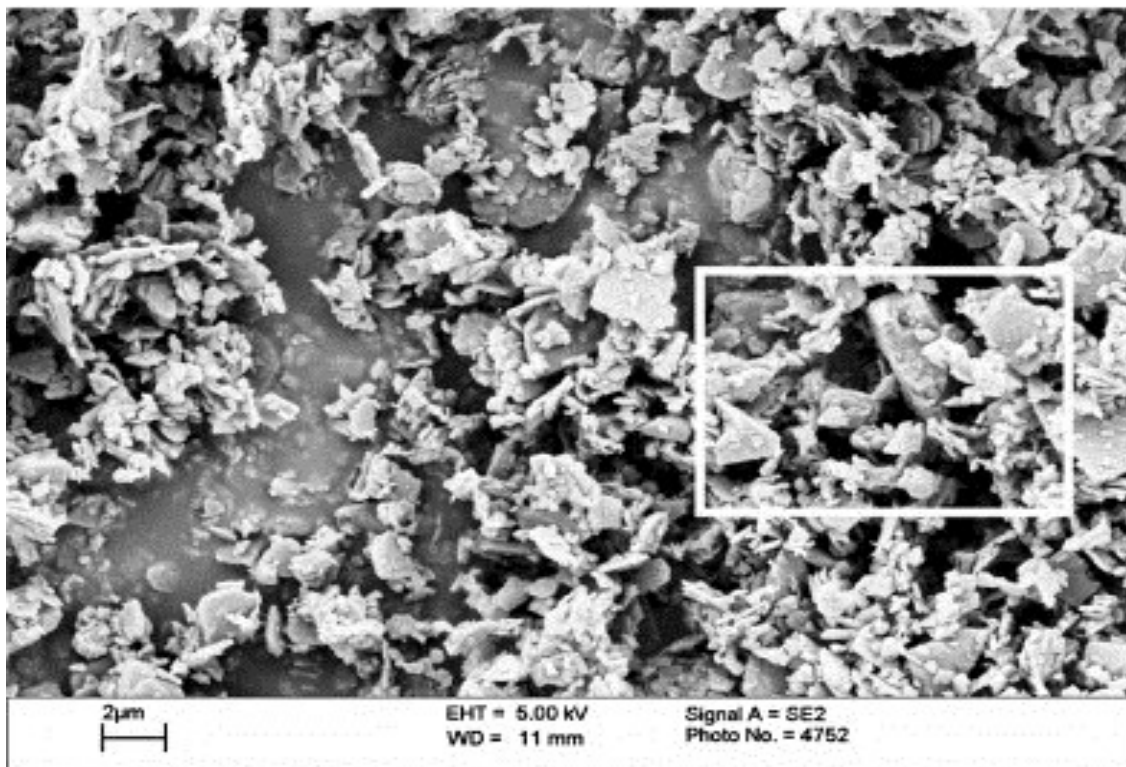
Nejdříve byl zkoumán mechanismus hoření samostatného huntitu, ale poté se prokázalo, že huntit nejlépe hoří ve směsi v hydromagnezitem. Přírodní hydromagnezit byl totiž nalezen ve směsi s huntitem, proto se spolu dnes využívají jako retardéry hoření.

Huntit má teplotu rozkladu kolem 400°C, proto není sám o sobě dobrým retardérem hoření. Dále se vědci zmínili, že směs hydromagnezitu s huntitem má stejnou retardaci hoření jako ATH, ale pod podmínkou, že množství hydromagnezitu k huntitu je vyšší než 40 %. Pokud je tedy huntit neúčinný jako zpomalovač hoření, pak tedy musí být účinný hydro-magnezit ve směsi s huntitem, protože tato směs je podobně účinná jako ATH. Huntit tedy přispívá nějakým dosud neznámým ohnivzdorným chováním. Když se zvýší množství huntitu o 40 % k hydromagnezitu dochází k nárůstu kyslíkového indexu o 40 %. Bez dalšího razantního nárůstu, a to až do poměru 100 % hydromagnezitu. Lze tedy říci, že huntit má s hydromagnezitem ohnivzdorný účinek. Dále bylo zjištěno, že ve směsi s větším podílem huntitu + hydromagnezitu + polypropylenu byl huntit více účinnější v nukleační krystalizaci polypropylenu než hydromagnezit. Tato reakce vylepšila rázové mechanické vlastnosti výrobku.

Na trhu byly poprvé objeveny jako retardéry hoření koncem roku 1980. Největší naleziště hydromagnezitu s huntitem se nachází v Turecku, vedené pod společností Minelco.

Většina částic huntitu má tvar plátu, velikost o průměru 1 mikrometr a tloušťku kolem nanometru.

Na obrázku č. 1 lze vidět částice hydromagnezitu s huntitem, kde hydromagnezit je větší bloková částice a huntit, jak je zmíněno je malá částice ve formě plátu.[4,14]



Obrázek 1 - Částice hydromagnezitu s huntitem [14]

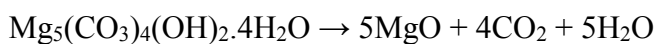
V dnešní době se používají např. ke kontrole rychlosti hoření cigaretových papírů.

Hydromagnezit s huntitem je jako jedna směs vyráběna a vedena pod obchodním názvem Ultracarb.

### 2.3.1 Mechanismus hoření

Hydromagnezit s huntitem se rozpadá endotermickou reakcí. Tento proces hoření se však nadále ještě zkoumá. [4,14]

#### Hydromagnezit

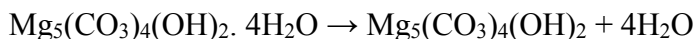


#### Huntit



Rozklad Ultracarbů lze pozorovat už při 220 °C. Prochází třemi hmotnostními úbytky.

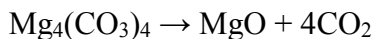
Úbytky jsou ze začátku z důvodu odstranění krystalizační vody u hydromagnezitu:



Poté dochází k rozkladu hydroxidového iontu:



Jako poslední je rozklad uhličitanového iontu:



Uhličitan hořečnatý se rozpadne na oxid hořečnatý, následují další reakce v závislosti na parciálním tlaku oxidu uhličitého a atmosféry. Uhličitan hořečnatý exotermicky krystalizuje místo rozpadu v přítomnosti oxidu uhličitého. Krystalizace uhličitanu hořečnatého je závislá na rychlosti zahřívání, která musí být vyšší než 18,5°C/min a rozkládá se při vyšší teplotě. Pro hydromagnezit není exotermní krystalizace při endotermním rozkladu jedinečná.

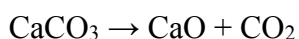
Také vědci zmínili, že exotermní reakce nad 500°C způsobí u hydroxidu hořečnatého krystalizaci kubického oxidu hořečnatého po dehydroxylaci. Také potvrdili vliv rychlosti ohřevu na profil ztráty hmotnosti hydromagnesitu.

Při pozorování rozkladu uhličitanu při vyšší rychlosti ohřevu se dělí rozklad na dvě fáze. Nejdříve je úplný rozklad pohybující se okolo 60°C při pomalejším zahřívání. Poté je částečný rozklad uhličitanu hořečnatého s následující krystalizací zbytkového uhličitanu a rozkladu krystalické struktury při vyšší teplotě. Pokud tedy hydromagnezit použijeme jako retardér hoření, rozloží se pomocí mechanismu krystalizace uhličitanu hořečnatého při vysokých rychlostí zahřívání, v přítomnosti uvolňujícího se oxidu uhličitého a jeho nepropustností přes roztavený polymer.

Endotermický rozklad huntitu začíná při 450°C, má dvě hmotnostní ztráty. Nejdříve se rozkládá na oxid hořečnatý, uhličitan vápenatý a oxid uhličitý:

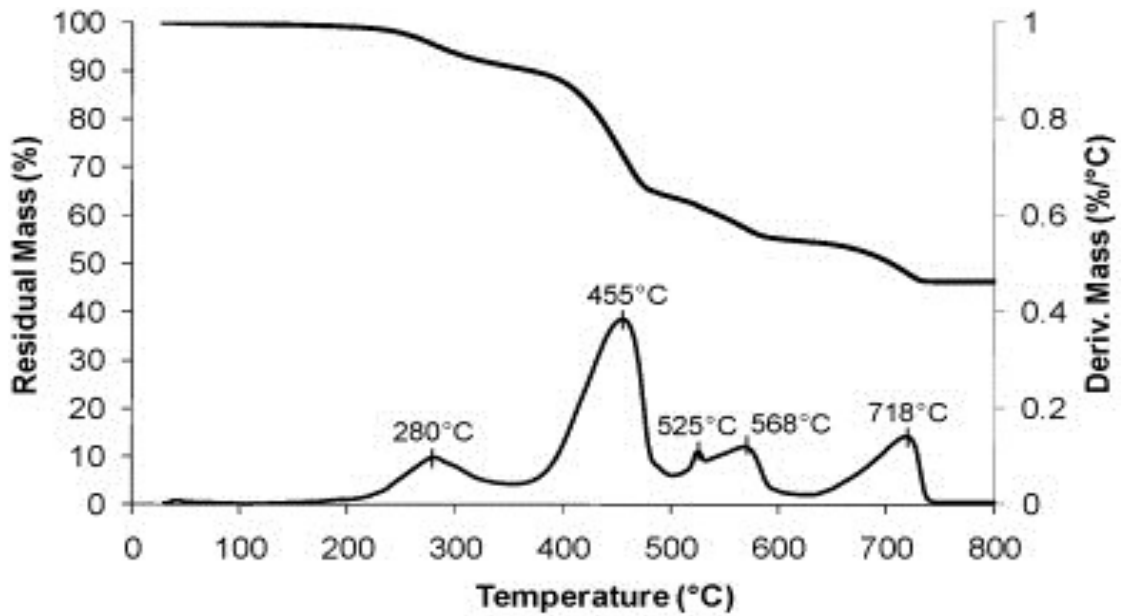


Uhličitan vápenatý se dále rozkládá na oxid vápenatý a oxid uhličitý:



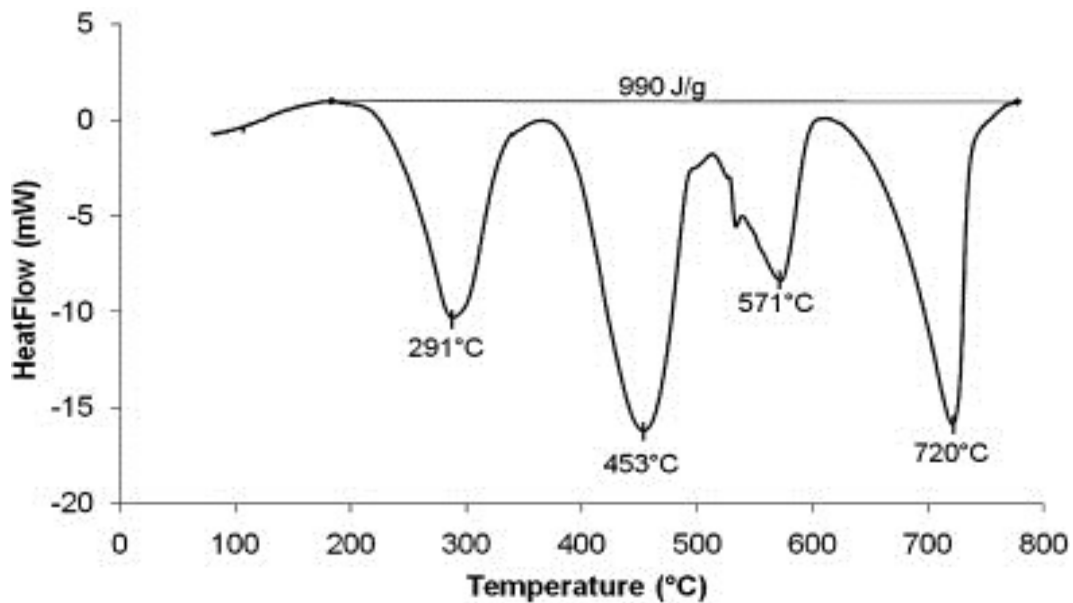
Proto má směs hydromagnesitu a huntitu široký rozklad (Obr. 2), který začíná při asi 220 °C a dokončený je asi v 740 °C. Při rozkladu se zhruba 54 % původní hmotnosti směsi uvolní voda a oxid uhličitý. Ztráta se mění v závislosti na procentuální hmotnosti poměru obou minerálů.

Termogravimetrická analýza (TGA), kde křivky znázorňují rozklad směsi hydromagnezitu s huntitem pod komerčním názvem Ultracarb na obr. 2. [14]



Obrázek 2 - Termický rozklad Ultracarbů [14]

Vědci potvrdili celkové teplo rozkladu Ultracarbů, které je přibližně 990 J/g. Celkové teplo rozkladu, se ale vždy liší v závislosti na poměru obou minerálů. [14]



Obrázek 3 - DSC analýza Ultracarb, určení celkového rozkladného tepla [14]

Ultracarb jako směs hydromagnezitu a huntitu je zajímavý retardér hoření pro svůj endotermický rozklad v širokém teplotním rozmezí a uvolnění právě vody a oxidu uhličitého, které mohou za zpomalující hoření. [4,14]

### 2.3.2 Výhody a nevýhody

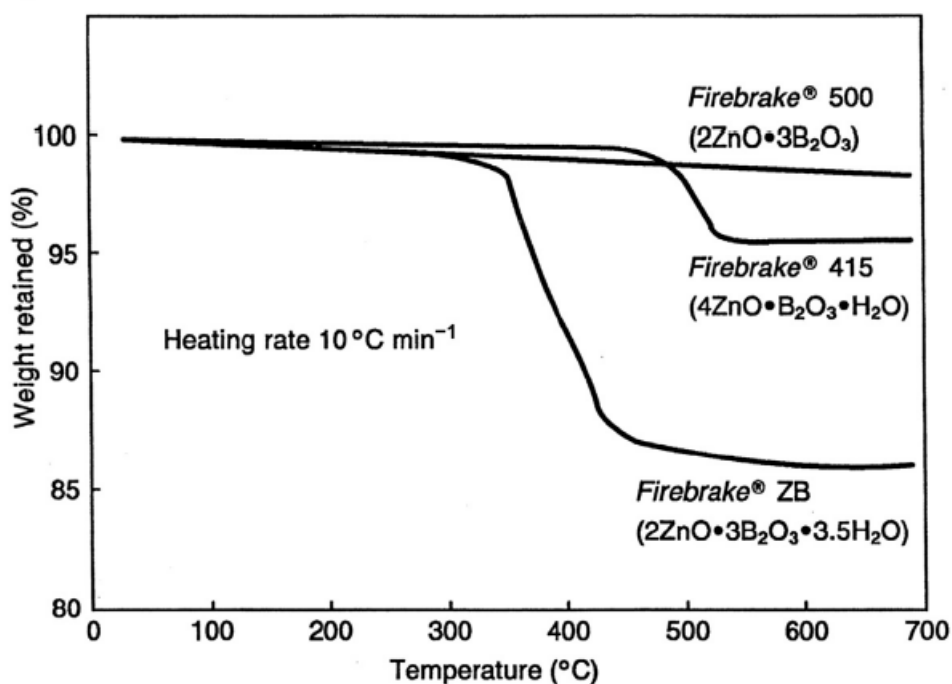
- Počáteční teplota rozkladu hydromagnezitu je vyšší než u ATH tzn., že se může používat s polymery, kde je vyšší teplota zpracování např. PP.
- Hydromagnezit má širší rozsah rozkladu, proto je vhodný pro snížení hořlavosti širšího spektra polymerů.
- Huntit s hydromagnezitem může díky morfologii huntitových částic (destičky) představovat bariéru proti transportu hořlavých produktů k plamenu. Může také zvýšit mechanickou odolnost vzniklých uhlíkatých nebo anorganických spalin. [14,15,16]
- Huntit je nekorozivní, ekologicky, recyklovatelný, tvoří méně kouře a tvoří málo kyselých plynů. [20]

### 3 RETARDÉRY NA BÁZI BÓRU

Boritany jsou látky, které zpomalují hoření, potlačují kouř a také látky potlačující dosvit. Kyselina boritá a boritan sodný se používají pro celulózové výrobky. Nejznámější sloučeniny jsou boritan zinečnatý, pentaboritan amonný, oxid boritý a jiné kovové boritany. Mají široké spektrum aplikací. Jejich mechanismu spočívá ve snižování množství kouře, tvoří skelnou vrstvu na povrchu a také ve zpomalení plamene při odbourávání vody. Nejdůležitější známý boritan je Firebrake, který je na trhu už více než třicet let. [6,1,21]

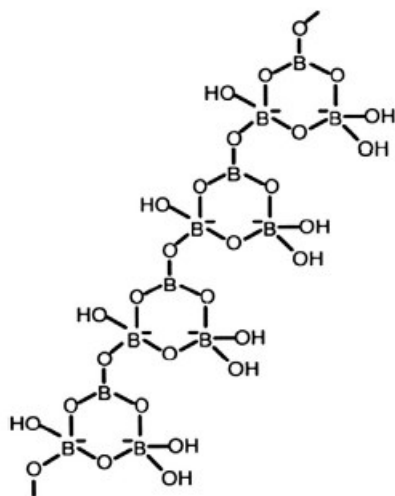
#### 3.1 Boritan zinečnatý

Ze všech boritanů zinku je nevíce důležitý a používaný Firebrake ZB ( $2\text{ZnO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ ), kde v obrázku č. 5 můžete vidět jeho strukturu molekuly. V obrázku č. 4 můžete vidět termogravimetrickou analýzu, kde se použily různé boritany zinku. [6]

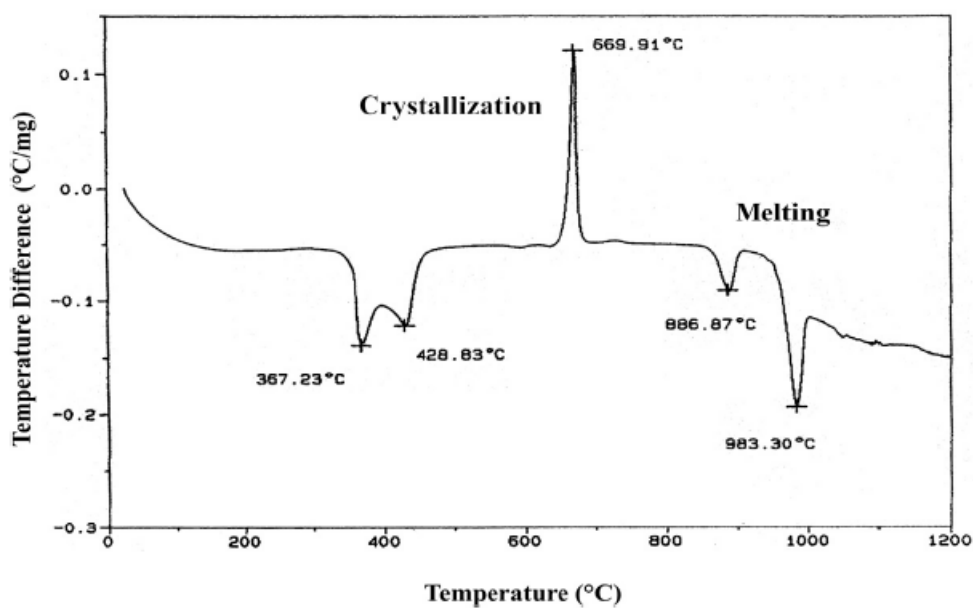


Obrázek 4 - TGA analýza Firebrake [6]





Obrázek 5 - Struktura molekuly Firebrake ZB metodou monokrystalické rentgenové kystalografie [6]



Obrázek 6 - Diferenciální teplotní analýza Firebraku ZB [6]

Na obrázku č. 6 můžete vidět teploty tání, krystalizační a dehydratační Firebraku ZB. Boritany se mohou používat jako retardéry hoření u obou typech polymerů, a to v polymeru obsahující halogen a bez halogenů (polyamid, polyolefin, epoxid, fenol, PVC, a elastome-

ry). Firebrake ZB a 415 jsou nejvíce používány ve strojírenství v kombinaci s polymery např. polyetherketon a polyamid, které se zpracovávají nad teplotou 300°C či více. [6]

### 3.1.1 Mechanismus

Firebrake se nejčastěji používá s PVC a halogenovaným polyesterem, často účinný je v kondenzované fázi. Rozkládá se endotermickou reakcí, nejdříve se uvolňuje voda poté kyselina boritá a oxid boru. Firebrake s PVC při hoření uvolní chlorovodík a nastane reakce s boritanem a vznikne hydrochlorid zinečnatý. V pevné fázi vzniknou sloučeniny zinku, které podporují tvorbu polymerních řetězců. Vytvoří se více popela a sníží se tak tvorba dýmu. Oxid boritý, který se nakonec uvolní, vytvoří skleněnou vrstvu na povrchu a tím se ustálí popel. [1]

### 3.1.2 Výhody a nevýhody

S halogeny mohou společně nabízet tyto výhody

- Synergie většina halogenových retardérů hoření – boritany jsou synergenty, a to jak chlóru, tak i bromu. Vůči alifatickým halogenům jsou však hodně účinné. Boritan zinečnatý může vzájemně působit s halogenovodíkem a vznikne hydroxid zinečnatý, chlorid zinečnatý, oxid boritý a voda. Některé druhy zinku, které přetrvávají v kondenzované fázi, jsou důsledky změny pyrolýzy katalýzou dehydrohalogenace a zvýší se síla zesílení mezi polymerními řetězci. To vede k zvýšené tvorbě karbonu a sníží se obsah kouře a tedy spalování. Uvolněný oxid boritý s nízkou teplotou tání může inhibovat žár plamene a stabilizovat spaliny skrz formování skleněné vrstvy na povrchu těchto spalin.
- Synergie oxidu antimonitého - Firebrake ZB může projevovat synergetické účinky s oxidem antimonitým v polymerních systémech při zpomalování hoření.
- Částečně či úplně může nahradit oxid antimonitý, ale záleží na polymeru a zdroji halogenu.
- Firebrake ZB může fungovat jako potlačovač kouře přes kondenzovanou fázi, oproti oxidu antimonitého.
- Může tvořit podobu keramiky, porézních zbytků jako například měkčené PVC obsahující boritan zinečnatý, oxid antimonitý a trihydrát hliníku (ATH) také u polymerů neobsahující halogen. [6]

Boritaný zinku mohou mít v bezhalogenových systémech výhody:

- Boritan zinečnatý zpomaluje uvolňování tepla a vývoj kouře u polymerů obsahující hydroxidy kovů. Hlavním přínos boritanů zinku Firebrake je podpora tvorby silného spálení keramických zbytků, který zabraňuje odkapávání, zpožďuje oxidační pyrolýzu a chrání základní polymery.
- Při používání dalších aditiv se může zlepšit test hořlavosti boritanu zinečnatého/hydroxidu kovu. Aditiva jsou silika či silikon, fosfáty, melaminpolyfosfát, ester, ammonium polyfosfat, červený fosfor, melamin kyaurát.
- Při použití Firebrake (boritanem zinečnatým) s hydroxidy (ATH, MDH) se obecně doporučuje poměr 1:10 až 2:10.
- Jako účinný zpomalovač hoření může sám boritan zinečnatý fungovat jako např. v polymerním systému jako je polyethersulfon. [6]

### 3.1.3 Synergetický efekt

Boritaný zinečnatý celkově vykazuje výborný synergetický zpomalovací účinek spolu s oxidem antimonitým především ve formulacích, které obsahují trihydrát oxidu hlinitý, hydroxid hořečnatý nebo uhličitan vápenatý. Synergie či jejich účinky jsou snižování kouře v přítomnosti s látkami, které snižují kouř jako amonium oktamolybdenan, stearany zinečnaté nebo alkyl difenyl fosfáty. [7].

## 4 INTUMESCENTY

Název „intumescence“ je poprvé slyšet v roce 1938 a je hojně používán v mnoha aplikacích. [11]

Intumescenční látky (těsnění a tmely) se chovají jako elastomery za normálních podmínek, ale za vysokých teplot až desetinásobně zvětší svůj objem a vytvoří tak tvrdou tepelně izolační bariéru. [8]

Když hoří a teplota je vyšší než kritická, intumescent začne bobtnat, až expanduje. Vznikne napěněná vrstva na povrchu a ta ochraňuje hlavní materiál od plamene či tepelného toku. [9] Tato napěněná vrstva, která je obvykle uhlíkatá tvoří bariéru proti kyslíku, teple a dalším produktům pyrolýzy. [11]

Intumescenty byly použity spolu s polyolefiny, polyestery a PA a ukázalo se, že jsou spolu velice účinné. Také i s biologicky odbouratelnými polymery jako PLA, PA, PBS a TPS.[9]

Intumescent se skládá z anorganických kyselin z karbonizačního činidla a nadouvadla. [11] Jako kyseliny se používají amonné soli a fosfáty. Karbonizační činidla jsou hydroxy sloučeniny jako je škrob, polyoly a nadouvadla, které při zahřívání uvolňují plyny v teplotní škále, kde nastává proces intumescence. Nadouvadla tu jsou melamin, močovina a močovinoformaldehydová pryskyřice. [9]

Nejdříve kyselina esterifikuje zdroj bohatý na uhlík a později se ester rozkládá dehydratací a získá se tak uhlíkatý zbytek. Z těchto reakcí a degradačních produktů se uvolnili plyny a karbonizační materiál začne pění. [11]

Intumescenty na epoxidové bázi při hoření bobtnají a přeměňují se na uhlík. Karbonizační činidla tvoří nízkou teplotní vodivostní bariéru. Jsou i takové případy, kdy materiál pohlcuje energii produktu. [10]

Nejčastěji se intumescenční materiály používají jako barvy, laky nátěry ve spreji, těsnící tmely potom tmely ve formě pásu pro těsnění mezer mezi dveřmi a zárubněmi a prefabrikované panely. [10]

#### 4.1 Výhody

- Intumescenty na bázi epoxidu se mohou používat na různé typy oceli. Vykazují zlepšení po fyzikální a mechanické stránce také prodlužují životnost.
- Poskytuje dobrou ochranu proti korozi.
- Jsou více odolné vůči vodě, olejům a povětrnostním vlivům. [10]

#### 4.2 Nevýhody

- Mohou při hoření uvolňovat toxický kouř či výpary.
- Při hoření po ochlazení vodou může nastat degradace, eroze.
- Prasknutí uhlíkové vrstvy může být způsobena nárazem proudu. [10]

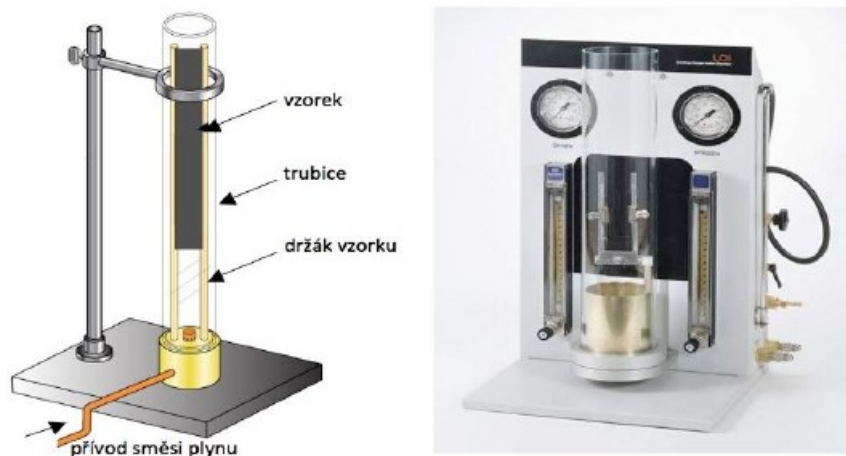
## 5 ZKOUŠKY HOŘENÍ

Zkoušky hoření nám slouží k vyhodnocení materiálu při hoření za daných podmínek. Z těchto zkoušek lze charakterizovat, jak je materiál odolný vůči hoření v závislosti na složení. Slouží pro detekci plynů při hoření materiálu, bezpečnosti životního prostředí a možných dalších rizik. Zkoušky hoření podléhají normám. [3]

### 5.1 Stanovení hořlavosti metodou limitního kyslíkového čísla

Stanovení hořlavosti metodou limitního kyslíkového čísla je vedena pod normou ČSN EN ISO 4589-1, ČSN ISO 4589-2 a ČSN EN ISO 4589-3. Zkouška se měří při teplotě okolí (cca  $23 \pm 2$  °C) anebo při zvýšené teplotě (25–400 °C). Jedná se o zkoušku, kdy polymer hoří za daných podmínek a měří se koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem = limitní kyslíkové číslo. Čím je toto číslo vyšší, tím je nižší hořlavost.

Zkušební vzorek je vložen do skleněné trubice ze žáruvzdorného skla ve svislé poloze. Skleněnou trubicí prochází směs kyslíku a dusíku směrem nahoru. Zapálí se hořákem horní konec vzorku a měří se doba a délka ohořelé části vzorku. Z důvodu přesnosti se měří vzorek při různých koncentracích kyslíku. [3,22]



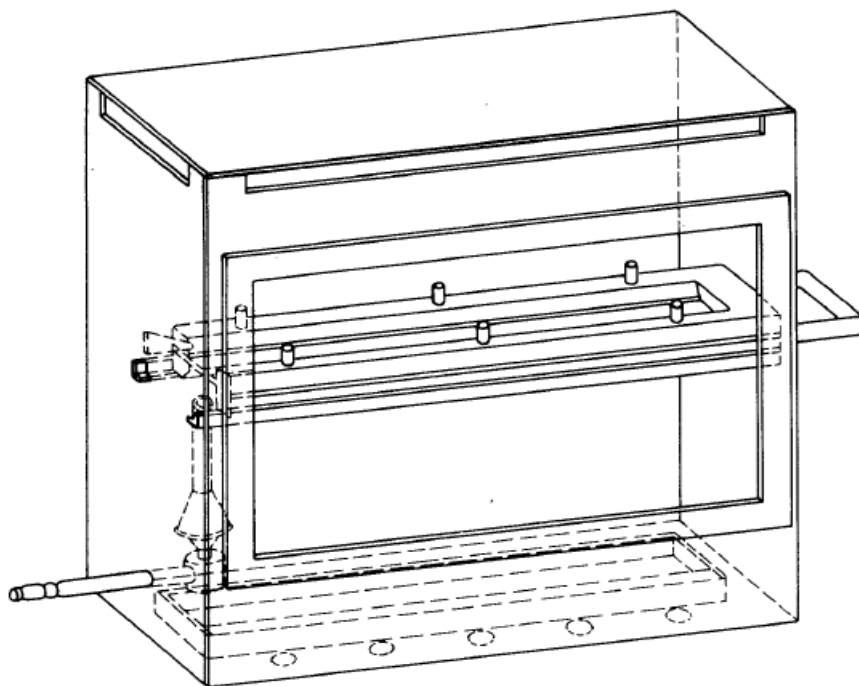
Obrázek 7 - Přístroj pro stanovení limitního kyslíkové čísla [22]

## 5.2 Stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů

Stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů je veden pod normou ČSN ISO 3795. Tato norma je pro stanovení hodnocení hořlavosti interiéru vozidel.

Hodnocení hořlavosti probíhá ve spalovací komoře, která se nachází v digestoři odtahem, kdy rychlost vzduchu nesmí být vyšší než 0,4 m/s. Vzorek se umístí do držáku a vloží do komory vstupem pro vzorek. Tloušťka vzorku nesmí být větší než 13 mm. Držák vzorku má čepy pro pevné přichycení vzorku a také slouží jako body při hoření. Rozteč těchto čepů je 25 mm. Komora má na stropě po celém svém obvodu větrací otvory. Na dnu komory je umístěna odkapávací miska pro hořící materiál. Ve spalovací komoře je umístěn plynový hořák v protilehlé straně od vstupu vzorku. Vytvoří se plynový plamen o výšce 38 mm a necháme ho 1 min stabilizovat. Vzorek vystavíme plamenu na 15 s poté se plamen zhasne. V momentě, kdy se plamen vzorku dostaví k prvnímu bodu, nastává měření času a skončí, kdy plamen dosáhne posledního bodu. Testuje se 5 vzorků při laboratorní teplotě ne větší než 30°C.

Pokud materiál po vypnutí hořícího plamene 15s nehoří, uvádí se rychlost měření 0 mm/min. Další možnost je pokud plamen nedosáhne posledního čepu, musí se změřit shořelá část do bodu zhasnutí plamene. [25]



Obrázek 8 - Spalovací komora s držákem a odkapávací miskou [25]

### 5.3 Kónický kalorimetr - Rychlost uvolňování tepla

Za jednu z nejpodstatnějších požárně technických charakteristik je v současnosti považován parametr rychlosti uvolňování tepla (HRR – Heat Release Rate, RHR – Rate of Heat Release). Tato veličina indikuje velikost požárního nebezpečí, vyjadřuje míru hořlavosti materiálu a navíc může sloužit jako nástroj při modelování a simulaci rozvoje požáru. V tomto ohledu figuruje HRR jako stěžejní vstupní údaj pro široké spektrum nástrojů hodnotících požární rizika a ovlivňuje prakticky všechny ostatní kvantifikovatelné proměnné související s požárem [26]

Významnou předností rychlosti uvolňování tepla je fakt, že tato charakteristika neuvádí pouze celkové množství uvolněného tepla, ale vyjadřuje i jeho časovou závislost v průběhu rozvoje požáru.

Důležitost tohoto parametru spočívá především v jeho podstatném vlivu na životní podmínky v místě zasaženém požárem. Bylo zjištěno, že při zvýšení hodnot rychlosti uvolňovaného tepla dochází k několikanásobnému zkrácení doby nutné pro rozvoj neudržitelných podmínek, doby, po kterou je pobyt v požárem zasaženém prostoru pro lidský organismus bezpečný. Všechny ostatní požárně technické charakteristiky nebo popis místnosti mají na tuto okolnost řádově menší význam než HRR. [27]

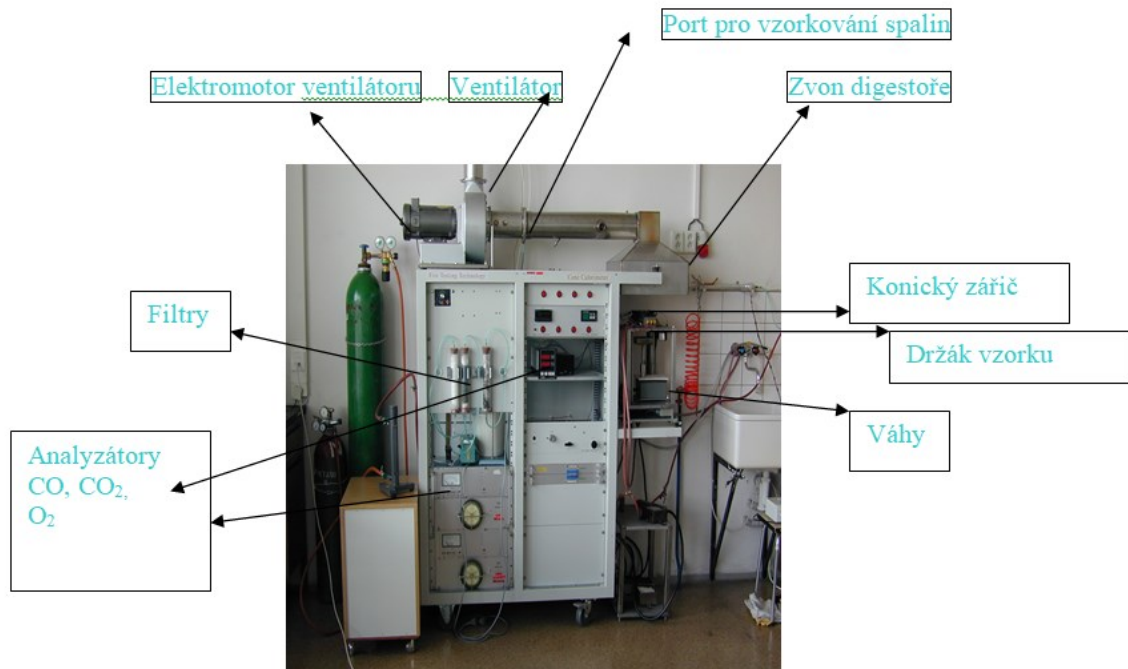
V souvislosti s HRR je ovšem potřeba zmínit i další důležité veličiny, pomocí kterých lze popsat požár a které z parametru HRR primárně vycházejí. Patří mezi ně celkové uvolněné teplo (THR), průměrná rychlost emise tepla (ARHE) nebo například index rozvoje hoření (FIGRA).

Kónický kalorimetr je zkušební zařízení, které nám při hoření vzorku změří rychlost vývoje tepla, produkci kouře, změří koncentraci CO a CO<sub>2</sub>, úbytek hmotnosti, efektivní výhřevnost a stanovení kritického tepelného toku. Tato zkušební metoda měření kónickým kalorimetrem je řízena normou ISO/CD 5660-1. Výhoda této zkušební metody je v nízkých nákladech na přípravu. Mohou být použity malé vzorky o rozměrech 10 x 10 cm, hmotnosti vzorku, míry kouře a teploty hoření. [22,24]

Do držáku vzorku se umístí vzorek. Nad držákem je elektrická jiskra, která je asi 5 mm nad vzorkem. Elektrická jiskra vzorek zapálí. Měří se interval od začátku až po vznik plamene a také doba kdy plamen uhasne na vzorku. Dále se vyhodnocují plyny, které prošly zvo-



nem digestoře do přívodního potrubí nasávacího ventilátoru. Všechny naměřené data s časem se zaznamenávají v PC. [22,23,24]



Obrázek 9 - Kónický kalorimetr dle normy ISO/CD 5660-1 [23,24]

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 6 CÍL PRÁCE

Cílem práce je příprava polymerních směsí s retardéry hoření a s následnou charakterizací fyzikálně mechanických vlastností. Sledován bude vliv, množství a typ retardéru hoření na uvedené vlastnosti, případná synergie použitých retardéru hoření na výsledné vlastnosti hořlavosti polymerních směsí.

## 7 POPIS EXPERIMENTU

### 7.1 Použité materiály

Jako polymerní matrice byl použit polypropylen PPR 6290 od firmy Total Refining & Chemicals. Retardéry hoření byly použity Ultracarb (hydromagnezit s huntitem), Magnifin (hydroxid hořečnatý) a Firebrake ZB a Firebrake 500 (boritany zinečnaté).

#### 7.1.1 Polypropylen PPR 6290

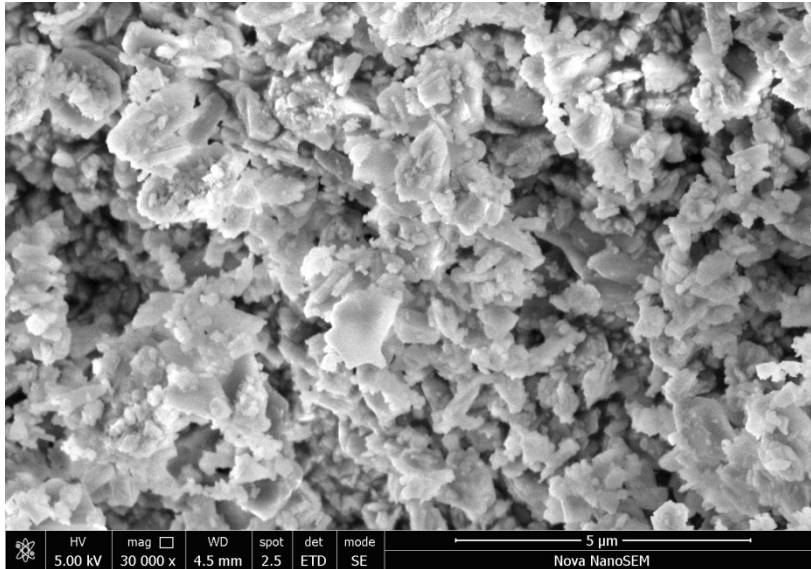
Polypropylen PPR 6290 je statický kopolymer propylenu bez obsahu kluzných a antiblokovacích činidel. Má index toku taveniny 9 g/min, vynikající optické vlastnosti. Při vytlačování folií má výbornou tepelnou svařitelnost.

#### 7.1.2 Ultracarb

Ultracarb se skládá ze dvou přírodních minerálů hydromagnezitu a huntitu. Rozkládá se při 220 °C, což umožňuje širokou škálu použití polymerů. Vzhledem k jemné distribuci částic, zlepšuje mechanické vlastnosti a vytváří dobrou povrchovou úpravu. Používá se v kombinaci s elastomery, termosety a nehalogenovými polymery. Velikost částic je  $D_{90} = 6 \mu\text{m}$ .

Tabulka 1 - Složení Ultracarb

Složení	
CaO	6.0 - 9.0 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.050 %
K <sub>2</sub> O	0.010 %
MgO	36 - 39 %
SiO <sub>2</sub>	0.20 - 1.0 %
S	0.10 %



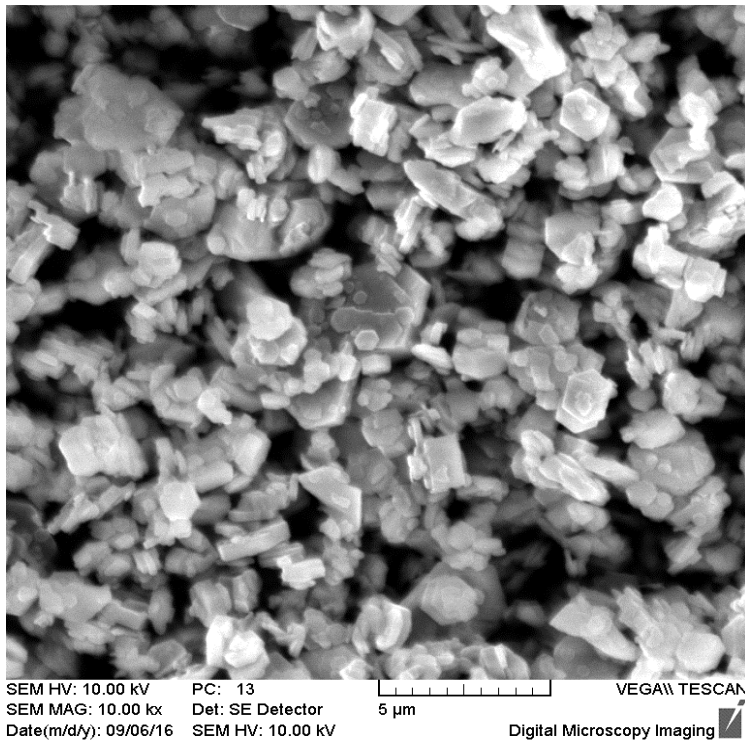
Obrázek 10 - Částice a struktura Ultracarbů pořízen SEM mikroskopem

### 7.1.3 Magnifin H-5 NV

Magnifin neboli hydroxid hořečnatý je minerální retardér hoření. Má vysokou čistotu a speciální povrchovou úpravu. Při hoření se neuvolňují toxické plyny. Při zpracování zlepšuje elastické a mechanické vlastnosti. Velikost částic je  $D_{90} = 2,4 - 4,4 \mu\text{m}$ , tvořící pravidelné hexagonální destičky. Díky nízké povrchové energii je minimalizována tendence tvořit aglomeráty. Měrný povrch částic je  $2 - 5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Tabulka 2 - Složení Magnifinu

Složení	
Mg(OH) <sub>2</sub> %	99,8
Vlhkost %	0,3



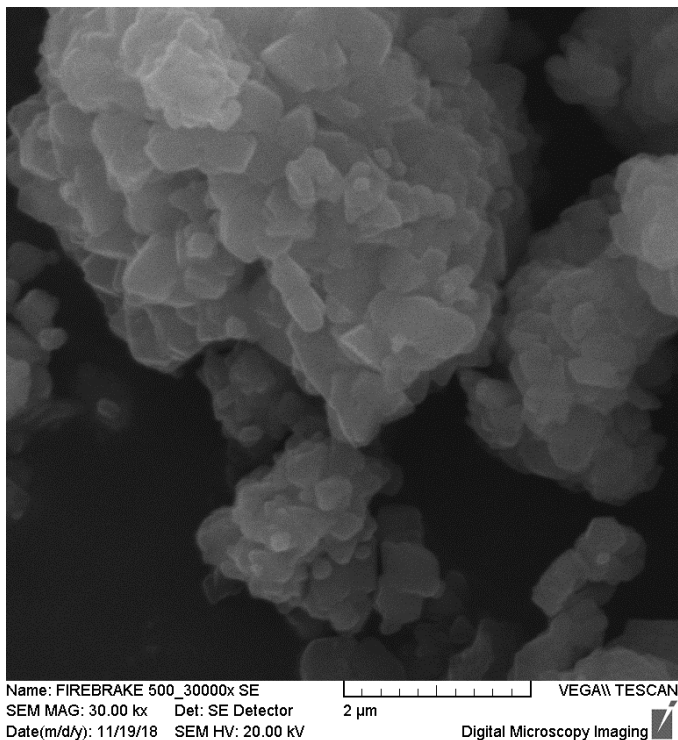
Obrázek 11 - Částice a struktura Magnifinu pořízen SEM mikroskopem

#### 7.1.4 Firebrake 500

Tento retardér hoření je boritan zinečnatý, který je dehydratovaný. Teplota rozkladu je až nad 600°C. Lze jej použít tedy s polymery s vysokou teplotou zpracování (fluoropolymery, polyestery a nylon). Může se použít v jakémkoliv zpracování např. vstřikování, válcování či při extruzi. Střední velikost částic je 9 mikronů.

Tabulka 3 - Složení Firebrake 500

Složení	
Oxid Boritý, (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %	56,2
Oxid zinečnatý (ZnO), %	43,8



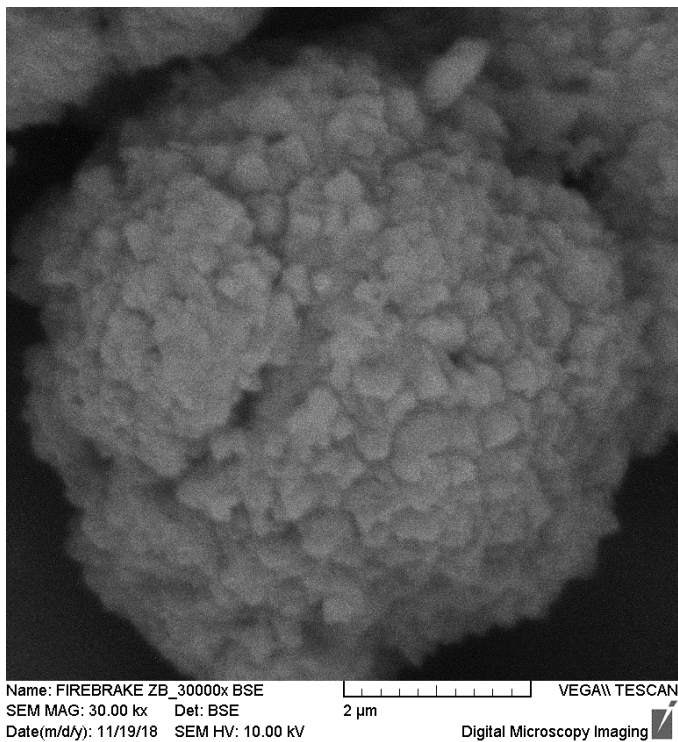
Obrázek 12 - Částice a struktura Firebrake 500 pořízen SEM mikroskopem

### 7.1.5 Firebrake ZB

Firebrake ZB je oproti Firebrake 500 retardér hoření, který ve svém složení obsahuje vodu. Uvolňuje ji při překročení 290°C. Používá se spolu s různými polymery jako polyethylen, polypropylen, nylon, epoxidy, termoplastickými elastomery a kaučuky. Firebrake ZB má synergetický účinek s oxidem antimonitým. Střední velikost částic je 9 mikronů.

Tabulka 4 - Složení Firebrake ZB

Složení	
Oxid boritý, (B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), %	48,05
Oxid zinečnatý (ZnO), %	37,44
Voda ( H <sub>2</sub> O), %	14,51
Bezvodý ekvivalent, 2ZnO B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	85,49



Obrázek 13 - Částice a struktura Firebrake ZB pořízen SEM mikroskopem



## 7.2 Příprava vzorků

### 7.2.1 Zpracování směsí - Kompau dance a lisování

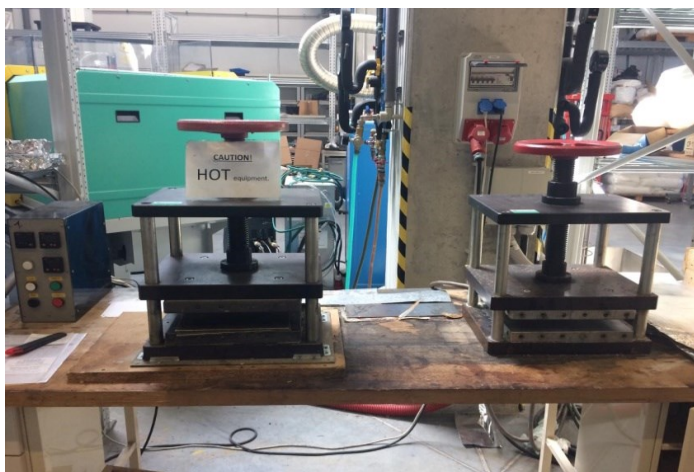
Dle zadané receptury viz tabulka č. 5 a 6 byl zamíchán polypropylen s obsahem retardéru. Termoplastické míchání bylo provedené pomocí dvoušnekového vytlačovacího stroje Brabender DSE 20/40D. Teplotní profil je uveden níže v tabulce.

Tabulka 5 - Teploty ve vytlačovacím stroji Brabender

Teplotní pásmo	T <sub>1</sub>	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	T <sub>4</sub>	T <sub>5</sub>	T <sub>6</sub>
Teplota [°C]	197	201	210	215	218	220



Obrázek 14 - Snímek dvoušnekového vytlačovacího stroje Brabender



Obrázek 15 - Snímek ručního lisu

Zamíchaná směs byla následně vytlačena ve formě struny do vodní lázně a ochlazena. Lisování granulátu se provádělo na ručním lisu o teplotě 210°C. Doba lisování byla cca 5 min. Velikost rámečku a výsledného produktu byla 15 x 15 cm a tloušťky 1 a 4 mm. Po vylisování se vzorek hned schladil.

Níže jsou uvedeny receptury směsí shrnuté do dvou tabulek. Kde první tabulka představuje polymerní matici se zamíchaným jedním retardérem (skupina I). V druhé tabulce (skupina II) nalezneme přehled polymerních receptur u směsí v kombinaci dvou retardéru hoření.

Tabulka 6 - Složení směsí Skupiny I

Skupina I				
	Suroviny	Složení (%)		
		1	2	3
Série A	PP 6290	95	85	75
	Firebrake ZB	5	15	25
Série B	PP 6290	95	85	75
	Firebrake 500	5	15	25
Série C	PP 6290	80	60	40
	Magnifin	20	40	60
Série D	PP 6290	80	60	40
	Ultracarb	20	40	60

Tabulka 7 - Složení směsí Skupiny II

Skupina II				
	Suroviny	Složení (%)		
		1	2	3
Série E	PP 6290	40	40	40
	Magnifin	55	45	35
	Firebrake 500	5	15	25
Série F	PP 6290	40	40	40
	Magnifin	55	45	35
	Firebrake ZB	5	15	25
Série G	PP 6290	40	40	40
	Ultracarb	55	45	35
	Firebrake ZB	5	15	25
Série H	PP 6290	40	40	40
	Ultracarb	55	45	35
	Firebrake500	5	15	25

## 8 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 8.1 Charakterizace materiálů

U připravených vzorků byly charakterizovány mechanické vlastnosti a vlastnosti hoření.

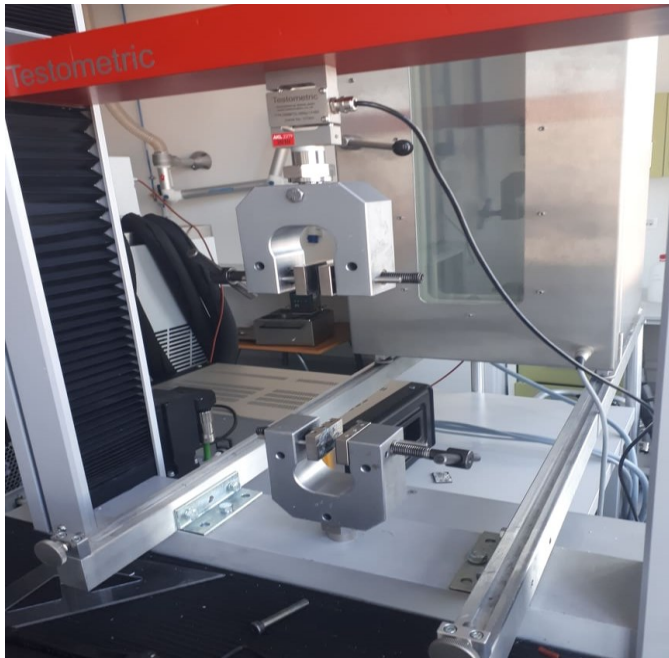
### 8.2 Mechanické zkoušky

#### 8.2.1 Tah

Pro měření mechanických vlastností byl použit univerzální zkušební stroj Testometric M350-5CT. Na zařízení byly provedeny zkoušky směsí v ohybu a tahu.

Tahová zkouška byla vedena podle normy ČSN EN ISO 527. Vzorky pro tahovou zkoušku byly ve tvaru pásku o rozměrech 80 x 10 x 1 mm.

- První rychlost 1 mm/min.
- Druhá rychlost 500 mm/min.
- Změna rychlosti při 5 % protažení vzorku.
- Bez předpětí.
- Bez průtahoměru.



Obrázek 16 - Snímek přístroje pro tahovou zkoušku

Tabulka 8 - Výsledky napětí v mezi kluzu, tažnosti při přetrhu a Youngova modulu v tahu

Skupina I						
Vzorek	Youngův modul (MPa)		Napětí v mezi kluzu (MPa)		Tažnost při přetrhu (%)	
	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka
PP	193	9	21,6	1,0	292	77
A1	403	34	23,7	1,6	206	11
A2	398	26	23,8	1,5	133	66
A3	445	26	21,4	0,8	33,3	10
B1	387	23	24,7	0,6	151	67
B2	420	19	22,9	1,4	93,2	56
B3	428	20	21,4	1,4	37,0	17
C1	413	20	21,4	0,9	270	28
C2	478	24	18,2	1,3	49,3	13
C3	542	55	10,9	1,0	70,7	38
D1	400	22	12,3	2,5	113	17
D2	489	31	13,4	0,5	25,0	15
D3	590	32	13,1	0,5	16,9	5,1
Skupina II						
Vzorek	Youngův Modul (MPa)		Napětí v mezi kluzu (MPa)		Tažnost při přetrhu (%)	
	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka	Průměr	Směrodatná odchylka
E1	628	46	10,2	0,3	37,9	18
E2	584	29	10,5	0,7	33,0	12
E3	562	49	10,3	0,9	57,7	40
F1	501	31	8,8	0,8	44,7	35
F2	574	16	10,8	1,4	37,3	21
F3	522	82	9,5	1,0	35,6	22
G1	635	33	11,7	0,4	12,4	4,3
G2	631	48	11,0	1,4	5,4	1,0
G3	508	30	11,3	1,6	28,0	48
H1	582	54	14,0	1,6	13,1	11,4
H2	575	57	9,2	1,2	80,0	11,3
H3	562	33	11,3	2,2	6,3	0,7

V tabulce 8 jsou uvedeny výsledky z měření mechanických vlastností v tahu. Jak je patrné z těchto výsledků, přidavek retardéru hoření ovlivňuje výše uvedené vlastností. Youngův

modul vzorku čistého polypropylénu je 193 MPa, zatímco u směsi s retardérem (skupina I) se pohybuje v rozmezí ca 400 MPa až ca 600 MPa, a to i pro směsi s obsahem 5 hmot. % retardéru. Youngův modul mírně roste s množstvím použitého retardéru ve směsi, ale zcela nevýznamně závisí na typu a množství retardéru Firebrake (typ 500 nebo ZB), nepatrně se modul zvyšuje v přítomnosti Magnifinu a Ultracarb, ale to až při nejvyšší koncentraci.

Oproti tomu je u vzorku polypropylénu s obsahem obou typů Firebrake napětí v mezi kluzu podobné. V případě použití Magnifinu ve směsi, je vidět slabý pokles napětí v mezi kluzu u nejnižší koncentrace. U nejvyšší koncentrace Magnifinu ve směsi je pokles napětí v mezi kluzu významný. Velmi nízké napětí v mezi kluzu vykazuje celá série D, nezávisle na množství použitého retardéru.

Významné změny můžeme pozorovat v tažnosti při přetržení, kdy tažnost významně klesá s obsahem použitého retardéru hoření ve směsi. Nejnižší koncentrace retardérů u vzorků A1 a C1, kde je pouze 5 hmot. % plniva a tak vykazují srovnatelné hodnoty tažnosti jako u čistého polypropylénu (stovky procent). Jinak u ostatních koncentrací retardéru představují tažnosti tělísek pouhé desítky procent.

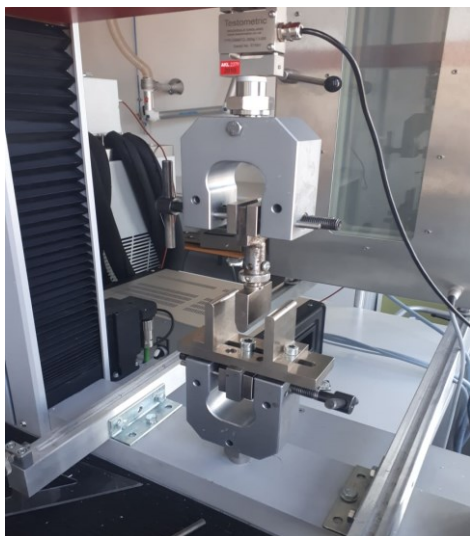
V případě kombinování retardérů hoření (skupina II) je vidět, že Youngův modul je u většiny vzorků vyšší než v případě vzorků ze skupiny I, ale napětí v mezi kluzu kleslo a poklesla také tažnost u většiny těchto vzorků až na jednotky procent. Tažnost klesá se zvyšujícím množstvím Firebrake ve směsi jak s Maginfinem tak s Ultracarbem.

### 8.2.2 Ohyb

Ohybová zkouška byla provedena dle normy ČSN EN ISO 178. Vzorky byly použité ve tvaru obdélníku o rozměrech 80 x 10 x 4 mm.

Parametry měření:

- Rozpětí 64 mm.
- Rychlost zkoušky 2 mm/min.
- Bez předzátěže.



Obrázek 17 - Snímek přístroje pro tříbodový ohyb

Tabulka 9 - Výsledky napětí při nejvyšší síle a modulu pružnosti v ohybu

Skupina I					Skupina II				
Napětí při nejvyšší síle (MPa)			Modul pružnosti v ohybu (MPa)		Napětí při nejvyšší síle (MPa)			Modul pružnosti v ohybu (MPa)	
Vzorek	Průměr	$\sigma$	Průměr	$\sigma$	Vzorek	Průměr	$\sigma$	Průměr	$\sigma$
PP	19,3	0,1	519	14	E1	16,3	0,4	1685	12
A1	26,7	1,7	736	20	E2	19,1	0,3	1721	14
A2	30,4	0,3	740	30	E3	19,6	0,9	1910	12
A3	26,1	2,0	1016	116	F1	11,1	1,2	1044	81
B1	24,4	2,9	823	100	F2	15,7	0,7	1448	116
B2	29,5	0,4	1018	60	F3	18,4	1,8	1544	28
B3	28,3	0,7	1136	30	G1	18,8	0,4	1260	77
C1	24,6	0,7	753	58	G2	17,6	2,2	1454	235
C2	22,9	0,0	1094	19	G3	20,6	0,2	1512	67
C3	20,9	0,4	1356	75	H1	20,5	1,4	1305	99
D1	22,4	0,9	1033	72	H2	16,3	1,2	1474	46
D2	23,9	0,3	1160	29	H3	17,8	0,2	1530	35
D3	20,0	0,7	1612	65					

Z výsledků mechanických vlastností vzorků v ohybu, které jsou uvedeny v tabulce 9 je vidět, že čistý polypropylén má hodnotu modulu pružnosti 519 MPa. Se zvyšujícím obsahem retardéru hoření ve směsi se modul pružnosti v ohybu zvyšuje. Nejvyšších hodnot modulů dosahují nejvíce plněné směsi. Jak je patrné z tabulky pro skupinu I platí, že modul

se mění i závislosti na použitém retardéru hoření. Moduly dosahují u série s Firebrake ZB (série A) nižších hodnot než v případě s obsahem Firebrake 500 (série B). V případě srovnání série C a D vidíme, že nejvyšších hodnot modulu dosahuje série s Ultracarbem (série D). Pokud srovnáme moduly pro skupinu II, je patrné, že zamícháním retardéru do směsi, se u většiny případů moduly zvýší. Je vidět, že moduly rostou s množstvím použitých retardérů ve směsích u série E a F ve srovnání se vzorkem C3, kde je stejný obsah retardéru. Modul u těchto směsí roste vlivem přídavku Firebrake do směsí, kdy s větším obsahem tohoto retardéru roste i modul pružnosti. Oproti tomu při srovnání sérií G a H s D3 vidíme, že modul pružnosti významně klesl, to by mohlo nasvědčovat tomu, že nedošlo k dobré kompatibilitě mezi retardéry a polymerní maticí.

Napětí při nejvyšší síle se pohybuje v rozmezí 20 MPa až 30 MPa pro plněné směsí, hodnoty jsou vyšší než pro čistý PP. Srovnáním vzorků C3 a D3 se skupinou II je patrné, že napětí při nejvyšší síle je vyšší pro vzorky C3 a D3 a tudíž by se dalo usuzovat, že kombinace retardéru ve směsi má horší mechanické vlastnosti, čili soudržnost a nižší kompatibilitu s polymerní maticí.

### 8.2.3 Tvrdost

Vlastnosti tvrdosti byly změřeny dle normy ASTM D2240; metoda Shore D. Hodnoty se měřili po 10 sekundách od vtlačení hrotu tvrdoměru do destičky. Měření se provedlo na deseti vzorcích.



Obrázek 18 - Snímek tvrdoměru Shore D



Tabulka 10 - Výsledky tvrdosti

Vzorek	Skupina I		Vzorek	Skupina II	
	Shore D	Směrodatná odchylka		Shore D	Směrodatná odchylka
PP	58,4	0,5	E1	56,8	1,4
A1	60,8	0,4	E2	57,6	2,2
A2	63,4	0,5	E3	59,8	0,7
A3	64,5	1,0	F1	54,2	0,7
B1	54,2	1,2	F2	54,6	0,6
B2	57,0	0,6	F3	60,4	1,5
B3	58,4	3,3	G1	60,0	1,4
C1	56,8	0,7	G2	60,0	2,1
C2	56,4	0,8	G3	58,0	2,8
C3	56,2	0,4	H1	53,0	2,3
D1	55,8	1,3	H2	54,4	2,7
D2	56,4	1,4	H3	55,6	1,5
D3	56,8	1,9			

V tabulce 10 je uveden přehled z měření tvrdosti Shore D pro čistou směs, plněné směsi a kombinací retardéru ve směsích. V případě skupiny I je vidět s porovnáním s čistým polypropylénem, že tvrdost se významně neliší. Vyšších hodnot tvrdosti vykazují pouze vzorky pouze ze série A (Firebrake ZB). Kromě toho je vidět, že s obsahem retardéru ve směsi se tvrdost nepatrně zvyšuje. Srovnáním výsledků tvrdosti skupiny I a II je vidět, že s použitým retardérem hoření Firebrake ZB do směsi s retardéry Magnifin a Ultracarb se tvrdost převážně zvyšuje, s nejvyšším obsahem retardéru Firebrake ZB (25 hmot %) je hodnota tvrdosti vyšší, než v případě bez tohoto retardéru. V případě, že použijeme do směsi retardérů retardér Firebrake 500 jsou hodnoty tvrdosti nižší, dokonce nižší než u čistého polypropylénu. To by nasvědčovalo tomu, že zamícháním tohoto retardéru do směsi, zhoršuje vlastnosti tvrdosti.

#### 8.2.4 Rázová houževnatost

Rázová houževnatost dle Charpy (neinstrumentovaná rázová zkouška) byla měřena dle normy ČSN EN ISO 179. Použitá tělíska byla ve tvaru obdélníku o rozměrech 80 x 10 x 4 mm.

Parametry měření:

- Rázové kladivo 15 J.

- Vzdálenost podpěr 64 mm.



Obrázek 19 - Snímek přístroje rázové houževnatosti metodou Charpy

Tabulka 11 - Výsledky rázové houževnatosti měřené metodou Charpy

Vzorek	Skupina I		Vzorek	Skupina II	
	Rázová houževnatost kJ/m <sup>2</sup>			Rázová houževnatost kJ/m <sup>2</sup>	
	Průměr	Směrodatná odchylka		Průměr	Směrodatná odchylka
PP	106,7	15,2	E1	33,5	9,7
A1	39,9	8,5	E2	39,4	4,9
A2	41,0	3,9	E3	43,2	6,5
A3	48,3	5,6	F1	57,2	4,5
B1	25,5	2,0	F2	43,3	5,5
B2	31,4	3,5	F3	37,2	6,3
B3	33,1	4,1	G1	34,6	5,9
C1	58,1	11,2	G2	46,2	5,1
C2	46,7	9,5	G3	48,0	7,3
C3	39,3	2,7	H1	55,5	5,8
D1	42,9	7,9	H2	45,6	7,8
D2	47,1	6,5	H3	39,4	6,2
D3	50,3	8,6			

Z výsledků rázové houževnatosti (tabulka 11) lze vidět, že směsi mají rázovou houževnatost výrazně nižší než samostatný polypropylen. Hodnoty rázové houževnatosti se pohybují pro skupinu I v rozmezí 25 kJ/m<sup>2</sup> až 58 kJ/m<sup>2</sup>. Nejnižší hodnot dosahuje vzorek B1, kde je pouze 5 hmot. % retardéru Firebrake 500, poté v závislosti na obsahu retardéru, hodnota nepatrně roste. Nejvyšší hodnotu rázové houževnatosti má vzorek C1 s nejnižším obsahem Magnifinu, následně houževnatost klesá s přibývajícím množstvím retardéru hoření. To by nasvědčovalo tomu, že Magnifin v kombinaci s polypropylénem má nejlepší kompatibilitu. Oproti tomu, u všech zbylých sérií houževnatost s množstvím retardéru roste.

U skupiny II jsou hodnoty houževnatosti podobné skupině I v rozmezí hodnot 33 kJ/m<sup>2</sup> - 57 kJ/m<sup>2</sup>. Celá směs E vykazuje nejmenších hodnot (obsah Firebraku 500) a současně rázová houževnatost klesá s rostoucím množstvím Magnifinu, obdobně toto chování vykazují vzorky u série C. Pro směsi F a H lze vidět, že hodnoty rázové houževnatosti klesají v závislosti na rostoucím obsahu Firebraku 500 nebo Firebrake ZB. Z výše uvedených výsledků vyplývá, že nejzásadnější vliv na hodnoty rázové houževnatosti jsou dány množstvím polypropylénu ve směsích.

### **8.3 Zkoušky hořlavosti**

Pro testování hořlavosti byly použity dvě metody. První metoda je podle normy ČSN ISO 3795, druhá metoda je za použití kónického kalorimetru dle normy ISO 5660-1.

#### **8.3.1 Stanovení vodorovné rychlosti hoření materiálů**

Toto stavení je dle normy ČSN ISO 3795. Rozměr vzorků je 225 x 50 x 1 mm.



Obrázek 20 - Snímek spalovací komory

Tabulka 12 - Výsledky hoření podle normy ČSN ISO 3795

Skupina I			Skupina II		
Vzorek	Rychlost hoření (mm/min)	Směrodatná odchylka	Vzorek	Rychlost hoření (mm/min)	Směrodatná odchylka
PP	95,7	3,8	E1	70,2	2,3
A1	98,4	4,6	E2	74,9	1,5
A2	89,6	5,8	E3	74,3	2,3
A3	90,7	2,3	F1	56,3	5,3
B1	98,4	8,5	F2	73,9	6,4
B2	99,1	6,8	F3	65,5	3,3
B3	95,9	5,3	G1	27,4	2,2
C1	89,9	5,7	G2	39,2	1,5
C2	79,6	3,7	G3	59,6	0,7
C3	76,2	1,3	H1	66,3	0,2
D1	92,5	1,8	H2	35,9	2,3
D2	84,7	3,8	H3	39,2	0,7
D3	58,4	5,4			

Výsledky rychlosti hoření dle normy ČSN ISO 3795 jsou uvedeny v tabulce 12. Pro srovnání výsledků byly testovány i vzorky s 100 % PP. Rychlost hoření v tomto případě vykazuje hodnot ca 96 mm/ min. Posuzováním výsledků hoření skupiny I vyplývá, že množství retardéru Firebrake ZB i 500 v rozmezí hodnot 5 hmot. % až 20 hmot. % nemá pozitivní vliv na retardaci šíření plamene. Nepatrného zlepšení retardace rychlosti šíření plamene můžeme pozorovat pro vzorky s obsahem 40 hmot. % Magnifinu nebo Ultracarb (C2 a

D2). Nejlepšího výsledku bylo dosaženo u Ultracarbu s 60 hmot. % plněním, kdy rychlost hoření poklesla na 58,4 mm/min.

Dalšího významného zlepšení poklesu rychlosti hoření můžeme pozorovat u skupiny II. Celkově skupina II vykazuje nižších hodnot rychlosti hoření než nejvíce plněné směsi u skupiny I. Přesto v případě série E a F (Magifin + Firebrake) výsledky nevykazují zcela významné redukce hodnot rychlosti hoření. Tyto hodnoty jsou srovnatelné se vzorkem C3, kde je obsah retardéru obdobně 60 hmot. %. Na druhou stranu pozitivních výsledků rychlosti hoření je možné pozorovat u vzorků G1, G2, H2 a H3. U těchto vzorků klesla rychlost hoření významně. Nejlepších výsledků vykazuje vzorek G1 (rychlost hoření 27,4 mm/min.), který obsahuje 55 hmot. % Ultracarbu a s 5 hmot. % Firebrake ZB. Mezi těmito látkami pravděpodobně vzniká synergický efekt, který výrazně zpomaluje výrazně rychlost hoření.

### 8.3.2 Kónický kalorimetr

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

Pro zkoušku hořlavosti dle normy ISO/CD 5660-1 byly vybrány a srovnány jen některé směsi, a to především středních a nejvyšších koncentrací retardéru hoření v případě skupiny I. U skupiny II byla provedena zkouška u všech vzorků. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 13.

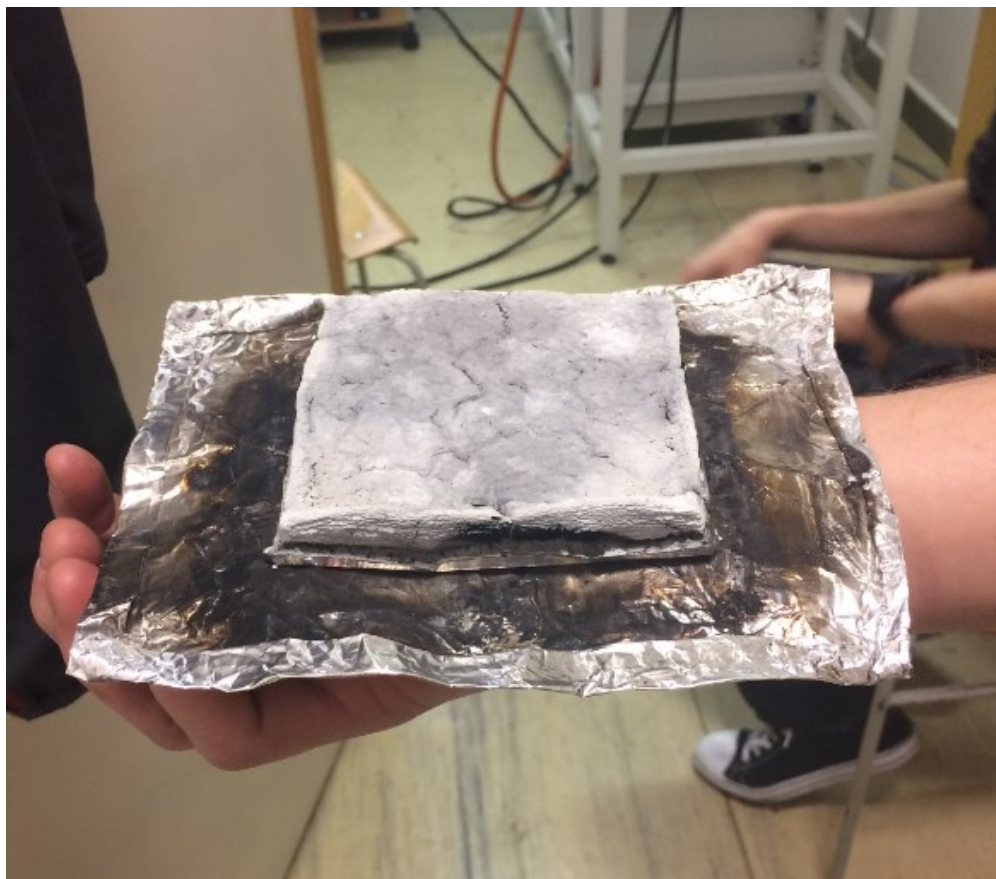
Jako zásadní parametr, podle kterých byla hodnocena účinnost retardačního systému, jsou hodnoty mARHE, které představují maximální průměrnou rychlost uvolněného tepla, rychlost uvolněného tepla (vrchol – PkHRR), brána jako maximální hodnota, celková spotřeba kyslíku a množství vzniklého kouře.



Obrázek 21 - Snímek kónického kalorimetru



Obrázek 22 - Snímek zhořeného vzorku D2



Obrázek 23 - Snímek shořené směsi G3

Tabulka 13 - Výsledky hořlavosti změřené kónickým kalorimetrem

Kónický kalorimetr - hoření Skupina I					
Vzorek	mARHE, (kW/m <sup>2</sup> )	Čas vzplanutí (s)	Rychlost uvol- něného tepla, vrchol PkHRR, (kW/m <sup>2</sup> )	Celková spo- třeba kyslíku (g)	Množství uvolněného kouře (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
PP	779,0	26	1646,3	80,2	865,4
A2	698,2	21	1157,2	66,8	1292,2
A3	541,8	21	821,6	60,0	1180,0
B2	760,8	24	1087,9	91,3	1713,9
B3	451,2	24	611,5	81,3	1711,8
C2	359,1	40	504,6	77,3	1542,6
C3	188,1	43	243,9	81,7	1015,0
D2	307,7	19	382,9	71,0	1472,7
D3	163,3	21	225,0	63,8	769,0
Kónický kalorimetr - hoření Skupina II					
Vzorek	mARHE, (kW/m <sup>2</sup> )	Čas vzplanutí (s)	Rychlost uvol- něného tepla, vrchol PkHRR, (kW/m <sup>2</sup> )	Celková spo- třeba kyslíku (g)	Množství uvolněného kouře (m <sup>2</sup> /m <sup>2</sup> )
E1	119,4	28	171,6	47,6	203,0
E2	143,7	23	183,2	64,2	618,9
E3	125,6	20	157,1	57,4	245,6
F1	135,4	30	169,2	52,6	429,6
F2	142,4	27	197,0	66,4	477,8
F3	106,7	27	131,3	56,2	176,3
G1	152,7	28	215,2	58,9	817,4
G2	131,6	24	192,3	61,4	447,9
G3	153,6	26	212,9	52,9	650,8
H1	202,4	20	276,8	54,9	1167,4
H2	195,8	24	265,3	54,2	1267,8
H3	178,9	28	239,9	52,8	923,3

Tabulka 13 popisuje účinnost retardačního systému ve směsích dle normy ISO/CD 5660-1. Jako referenční materiál byl vybrán čistý PP, u kterého byla hodnota mARHE dosáhla hodnot 779 kW/m<sup>2</sup> a PkHRR 1646 kW/m<sup>2</sup>. U série A a B je vidět, že hodnoty mARHE a PkHRR klesly s množstvím použitého retardéru. Na druhou stranu tento pokles není tak vysoký, jak v případě u série C a D. Pro zvýšení účinnosti těchto systémů by bylo zapotřebí zvýšit množství retardéru ve směsích. Srovnání celkového množství spotřeby kyslíku je



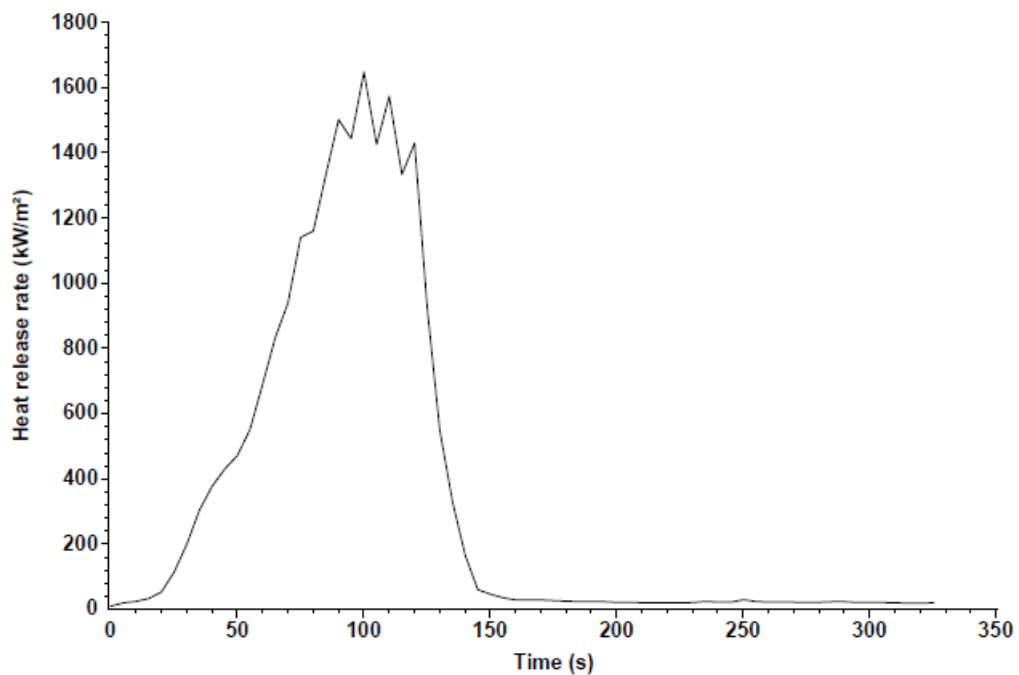
vidět, že v případě použití Firebraku ZB je nižší a navíc množství uvolněného kouře je významně nižší než u směsi s Firebrake 500.

Srovnatelných výsledků hořlavosti bylo docíleno v závislosti na obsahu retardéru u vzorků C a D. Opět se ukázalo, že s vyšší koncentrací retardéru klesá hořlavost (mARHE a PkHRR). U nejvíce plněných systému dosahuje hodnota mARHE 160 - 180 kW/m<sup>2</sup>. V případě vzorku D3 významně pokleslo celkové množství uvolněného kouře na 769 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>.

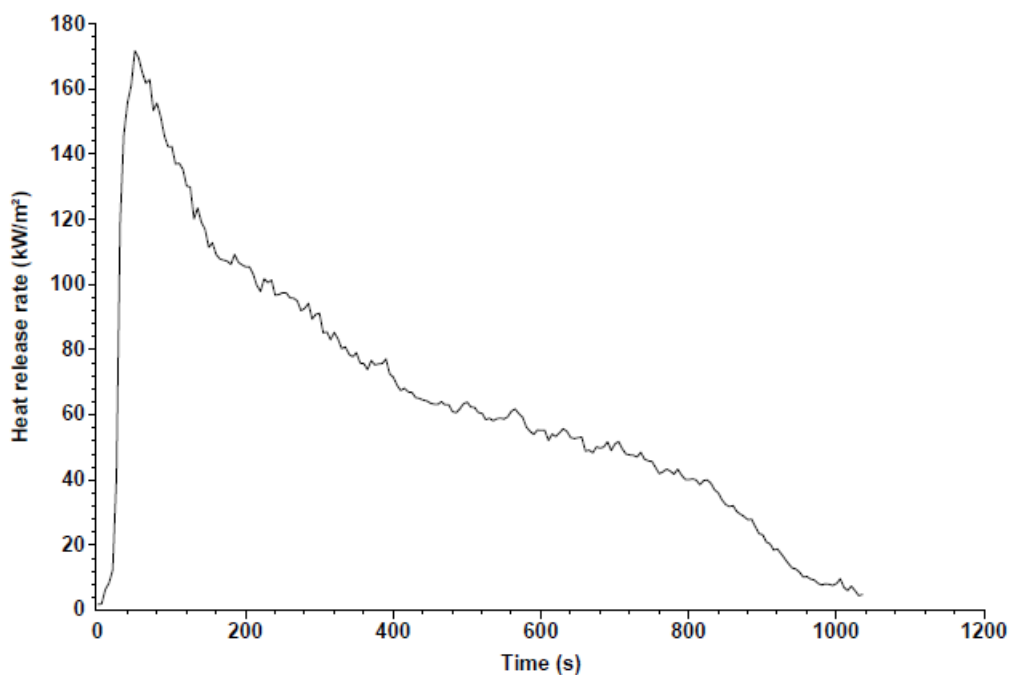
U skupiny II, kde se hodnotily retardační vlastnosti dvou zamíchaných retardéru do směsi, je vidět, došlo dalšímu snížení hodnot mARHE a PkHRR u většiny vzorků (kromě série H) oproti vzorku C3 a D3 i přesto, že tyto vzorky vykazují už tak vysoce nízkých hodnot mARHE a PkHRR.

Zamícháním Firebrake s Magnifinem (E a F) došlo k poklesu až na hodnoty mARHE 106 kW/m<sup>2</sup> a PkHRR 131 kW/m<sup>2</sup>. Navíc u těchto směsí výrazně poklesla celková spotřeba kyslíku a množství uvolněného kouře.

U systémů Ultracarb + Firebrake bylo zjištěno, že závisí na typu použitého Firebrake a navíc zlepšení retardačních vlastností nebylo dosaženo tak významně jak u výše popsaném případě. V případě kombinace Ultracarb + Firebrake ZB dosahují hodnoty hořlavosti velmi nízkých, tedy dobrých výsledků. V opačném případě použitím Firebrake 500 do systému s Ultracarbem nedochází ke zlepšení retardačních vlastností oproti vzorku D3.



Obrázek 24 - Průběh zkoušky pro čistý PP (bez retardéru)



Obrázek 25 - Průběh zkoušky pro směs E1 (PP + Magnifin + Firebrake 500)

Výše jsou zobrazeny snímky ze zkoušky hoření dle normy ISO 5660-1. Snímky znázorňují průběh zkoušky u vzorku bez retardéru (PP) a vzorek s nejlepšími retardačními vlastnosti (E1). Na snímku bez retardéru hoření nastává rychlé hoření. Shoření celého vzorku trvalo

cca 150s a uvolnilo se velké množství tepla cca 1700 kW/ m<sup>2</sup>. Naopak na snímku s retardérem hoření je patrné několásobně pomalé hoření vzorku, které trvalo 17 min. a uvolnilo se 170 kW/ m<sup>2</sup> množství tepla.

## ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byly pomocí termoplastického míchání připraveny polymerní směsi s různým typem a množstvím retardéru hoření a směsí dvou retardérů hoření.

U připravených směsí byly charakterizovány mechanické vlastnosti, a to modul v tahu a ohybu, napětí na mezi kluzu, tažnost, pevnost, tvrdost a rázová houževnatost. Z výsledků mechanických vlastností vyplývá, že typ a množství použitého retardéru hoření ovlivňuje mechanické vlastnosti polymerní matrice. Youngův modul, napětí v mezi kluzu je spíše ovlivněn druhem retardéru hoření než jeho množstvím. Tažnost byla silně snížena s množstvím použitého retardéru na desítky procent a v kombinaci dvou retardérů hoření při nejvyšší koncentraci retardérů, tažnosti klesla až na jednotky procent.

Modul pružnosti v ohybu s rostoucím zastoupením retardéru hoření roste. Použitím retardéru Firebrake ZB bylo docíleno nižších hodnot modulu než v případě Firebrake 500. Nejvyšších hodnot modulu bylo dosaženo s retardérem Ultracarb. Na druhou stranu, bylo zjištěno, že kombinací retardéru lze ovlivnit hodnoty modulu pružnosti v ohybu. Zatímco u kombinace Firebrake – Magnifin se modul zvýšil v případě zamíchání Firebrake – Ultracarb došlo k poklesu hodnot modulů.

Srovnáním hodnot tvrdosti Shore D mezi čistým polymerem a plněnými směsí lze dojít k závěru, že nedochází k významnému ovlivnění hodnot tvrdosti. Oproti tomu z výsledků rázové houževnatosti je patrné, že plněné směsi mají významně nižší hodnoty rázové houževnatosti než čistý polypropylén.

Pro charakterizaci účinnosti retardéru hoření byly použity dvě metody. První z nich, která charakterizovala účinek retardace pomocí rychlosti šíření plamene ve vodorovném směru. Druhá metoda založena na měření rychlosti uvolněného tepla. V případě první zkoušky se ukázalo, že nízké množství (do 40 hmot. %) retardéru hoření nemá významný vliv na pokles rychlosti hoření. Na druhou stranu, bylo docíleno v kombinaci dvou retardérů (Ultracarb + Firebrake) významné inhibice rychlosti hoření, kdy hodnota klesla z 96 mm/min na hodnoty 20-40 mm/min. Mezi těmito látkami se dá uvažovat o synergickém efektu způsobený fyzikálními interakcemi mezi retardéry a matricí.

V případě druhé zkoušky hořlavosti bylo docíleno významných výsledků nízkých hodnot uvolněného tepla a navíc celkového množství uvolněného kouře. Zamícháním dvou retardérů do směsí došlo k významné redukci těchto hodnot, nejvýznamněji k poklesu celkové-

ho množství uvolněného kouře. Nejlepších hodnot uvolněného tepla dosáhly směsi s dvěma retardéry hoření E1 Magnifin – Firebrake 500 v poměru 55 : 5 a směs F3 Firebrake ZB v poměru 35 : 25. U těchto směsí se může hovořit o synergickém efektu.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chem. listy*. Laboratoř rostlinných biotechnologií, Ústavu experimentální botaniky Akademie věd České Republiky v.v.i., Rozvojová 263, 166 00 Praha 6, 2015(109), 679-686. DOI: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015\\_09\\_679-686.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf).
- [2] KUBA, Petr. *Studium materiálů obsahujících retardéry hoření metodami termické analýzy*. Zlín, 2010. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Doc.Mgr. Barbora Lapčiková, Ph.D.
- [3] MUSTER, Lukáš. *Modifikace hořlavosti polymerních materiálů a hodnocení efektivity těchto modifikací*. Zlín, 2011. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Ing. Tomáš Sedláček, Ph. D.
- [4] HOLLINGBERY, L.A. a T.R. HULL. The Fire Retardant Behaviour of Huntite and Hydromagnesite. *Polymer Degradation and Stability*. **2010**(95), 2213-2225.
- [5] PLOC, Adam. *Retardéry hoření v kabelové technice*. Plzeň, 2015. Bakalářská práce. ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI. Vedoucí práce Ing. Ondřej Veselý.
- [6] K. SHEN, Kelvin. Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants. *Polymer Green Flame Retardants*. **2014**(11), 367-388.
- [7] Flame and Smoke Retardants in Vinyl Chloride Polymers – Commercial Usage and Current Developments. *PVC from a Safety and Environmental Point of View*, **2009**(4), 59-83.
- [8] COCHRANE, Hector, Ph.D. ADHESIVES AND SEALANTS. *Industrial Minerals and Their Uses*. **1996**(7), 275-352.
- [9] MURARIU, M., F. LAOUTID, Ph. DUBOIS, et al. Pathways to Biodegradable Flame Retardant Polymer (Nano)Composites. *Polymer Green Flame Retardants*. **2014**(21), 709-773.
- [10] Passive fire protection. *LNG FIRE PROTECTION AND EMERGENCY RESPONSE*. **2007**(6), 57-65.
- [11] DASARI, A., G.P. CAI, Y.W. MAI a Z.Z. Y U, . *Flame retardancy of polymer-clay nanocomposites*. **2010**(10), 347-372.

- [12] YANG, F., Y.W. MAI a Z.Z. Y U., Fire-retardant carbon-fiberreinforced thermoset composites. *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*. **2017**(10), 271-293.
- [13] ROTHON, R. a P. HORNSBY. Fire Retardant Fillers for Polymers. *Polymer Green Flame Retardants*. **2014**(9), 289-321.
- [14] HOLLINGBERY, L.A. a T.R. HULL. The thermal decomposition of huntite and hydromagnesite. *Thermochimica Acta*. **2010**(509),
- [15] P. Patel, T.R. Hull, R.W. McCabe, D. Flath, J. Grasmeder, M. Percy, Mechanism of thermal decomposition of poly(ether ether ketone) (PEEK) from a review of decomposition studies, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 709–718.
- [16] Y. Sawada, J. Yamaguchi, O. Sakurai, K. Uematsu, N. Mizutani, M. Kato, Thermal decomposition of basic magnesium carbonates under high-pressure gas atmospheres, *Thermochim. Acta* 32 (1979) 277–291.
- [17] W.E. Horn, Inorganic hydroxides and hydroxycarbonates: their function and use as flame-retardant additives, in: A.F. Grand, C.A. Wilkie (Eds.), *Fire Retardancy of Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 2000, pp. 285–352.
- [18] A.R. Horrocks, D. Price, *Fire Retardant Materials*, Woodhead Publishing, Cambridge, 2001.
- [19] R.N. Rotheron, Effects of particulate fillers on flame retardant properties of composites, in: R.N. Rotheron (Ed.), *Particulate Filled Polymer Composites*, 2nd ed., Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, 2003, pp. 263–302.
- [20] SEKI, Yoldas, Kutlay SEVER, Mehmet SARIKANAT, Ali SAKARYA a Eren ELIK. Effect of huntite mineral on mechanical, thermal and morphological properties of polyester matrix. *Composites: Part B*. **2013**(45), 1534–1540.
- [21] SAMYN, F., S. BOURBIGOT, S. DUQUESNE a R. DELOBEL. Effect of zinc borate on the thermal degradation of ammonium polyphosphate. *Thermochimica Acta*. **2007**(456), 134–144.
- [22] MINAŘÍK, Tomáš. *Hořlavost kompozitních materiálů*. Zlín, 2016. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Doc.Ing. Soňa Rusnáková, Ph.D.

- [23] DVORÁK, Otto a Libor ŠEVČÍK. *Možnosti stanovení efektivní vyhřevnosti metodou kónické kalorimetrie*. Praha. Dostupné také z: [uchp.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/Dvorak.doc](http://uchp.icpf.cas.cz/ehlt/oscht/Dvorak.doc)
- [24] *CD/ISO 5660-1: 1999*. Reaction to fire tests . Part 1: Heat release rate (Cone calorimeter method).
- [25] *ČSN ISO 3795: Stanovení hořlavosti materiálů použitých v interiéru vozidla*. Druhé vydání. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 1994.
- [26] BITEAU, Hubert a kol. Calculation Method for the Heat Release Rate of Materials of Un-known Composition. Fire Safety Science – Proceeding of the Ninth International Symposium. 2008, International Association for Fire Safety Science. DOI: 10.360/IAFSS.FSS.9-1165.
- [27] BABRAUSKAS, Vytenis, Richard D. PEACOCK, Heat release rate: The single most important variable in fire hazard. Fire Safety Journal. 1992, vol. 18, issue 3, s. 255–272. DOI: 10.3403/30145523



**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ATH	Hydroxid hlinitý
MDH	Hydroxid hořečnatý
TGA	Termogravimetrická analýza
DSC	Diferenciální teplotní analýza
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PA	Polyamid
PLA	Polylaktová kyselina nebo polylaktid
PBS	Polybutylensukcinát
TPS	Termoplastický škrob
PC	Počítač
HRR	Míra hořlavosti materiálu
RHH	Rychlost uvolňování tepla
THR	Celkové uvolněné teplo
ARHE	Průměrná rychlost emise tepla
FIGRA	Index rozvoje hoření
mARHE	Maximální průměrná rychlost uvolněného tepla
PkHRR	Maximální hodnota (vrchol) celkové spotřeby kyslíku

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 - Částice hydromagnezitu s huntitem [14] .....	20
Obrázek 2 - Termický rozklad Ultracarbů [14] .....	22
Obrázek 3 - DSC analýza Ultracarbů, určení celkového rozkladného tepla [14].....	23
Obrázek 4 - TGA analýza Firebrake [6] .....	24
Obrázek 5 - Struktura molekuly Firebrake ZB metodou monokrystalické rentgenové krystalografie [6] .....	25
Obrázek 6 - Diferenciální teplotní analýza Firebraku ZB [6].....	25
Obrázek 7 - Přístroj pro stanovení limitního kyslíkové čísla [22] .....	30
Obrázek 8 - Spalovací komora s držákem a odkapávací miskou [25].....	31
Obrázek 9 - Kónický kalorimetr dle normy ISO/CD 5660-1 [23,24].....	33
Obrázek 10 - Částice a struktura Ultracarbů pořízen SEM mikroskopem .....	37
Obrázek 11 - Částice a struktura Magnifinu pořízen SEM mikroskopem.....	38
Obrázek 12 - Částice a struktura Firebrake 500 pořízen SEM mikroskopem .....	39
Obrázek 13 - Částice a struktura Firebrake ZB pořízen SEM mikroskopem .....	40
Obrázek 14 - Snímek dvoušnekového vytlačovacího stroje Brabender .....	41
Obrázek 15 - Snímek ručního lisu .....	41
Obrázek 16 - Snímek přístroje pro tahovou zkoušku .....	44
Obrázek 17 - Snímek přístroje pro tříbodový ohyb .....	47
Obrázek 18 - Snímek tvrdoměru Shore D .....	48
Obrázek 19 - Snímek přístroje rázové houževnatosti metodou Charpy .....	50
Obrázek 20 - Snímek spalovací komory .....	52
Obrázek 21 - Snímek kónického kalorimetru .....	54
Obrázek 22 - Snímek zhořeného vzorku D2.....	54
Obrázek 23 - Snímek shořené směsi G3 .....	55
Obrázek 24 - Průběh zkoušky pro čistý PP (bez retardéru) .....	58
Obrázek 25 - Průběh zkoušky pro směs E1 (PP + Magnifin + Firebrake 500) .....	58

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 - Složení Ultracarbú .....	36
Tabulka 2 - Složení Magnifínu .....	37
Tabulka 3 - Složení Firebrake 500.....	38
Tabulka 4 - Složení Firebrake ZB.....	39
Tabulka 5 - Teploty ve vytlačovacím stroji Brabender .....	41
Tabulka 6 - Složení směsí Skupiny I .....	42
Tabulka 7 - Složení směsí Skupiny II.....	43
Tabulka 8 - Výsledky napětí v mezi kluzu, tažnosti při přetrhu a Youngova modulu v tahu .....	45
Tabulka 9 - Výsledky napětí při nejvyšší síle a modulu pružnosti v ohybu.....	47
Tabulka 10 - Výsledky tvrdosti .....	49
Tabulka 11 - Výsledky rázové houževnatosti měřené metodou Charpy .....	50
Tabulka 12 - Výsledky hoření podle normy ČSN ISO 3795 .....	52
Tabulka 13 - Výsledky hořlavosti změřené kónickým kalorimetrem.....	56

