

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta lesnická a dřevařská

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů



**Aplikace a zhodnocení novodobých retardérů
hoření na bázi grafitu na požární odolnost dřeva**

Diplomová práce

Autor: Bc. Daniel Dědič

Vedoucí práce: Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

2024

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta lesnická a dřevařská

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Daniel Dědič

Dřevařské inženýrství

Název práce

Aplikace a zhodnocení novodobých retardérů hoření na bázi grafitu na požární odolnost dřeva

Název anglicky

Application and evaluation of modern flame retardants based on graphite on wood fire resistance

Cíle práce

Cílem této diplomové práce je porovnat a ověřit různé druhy ze skupiny surfaktantů na bázi celulózy (nanocelulózu – CNC a vybrané deriváty celulózy), které by spolu s termografitem mohly vytvořit optimální formulaci s potenciálem moderního, efektivního a ekonomického řešení protipožární ochrany dřeva. Součástí výzkumu je nalezení vhodné aplikační technologie expandovatelného grafitu na dřevo včetně doporučeného složení formulace systému termografit-surfaktant pro lepší povrchovou soudržnost. Účinnost bude ověřena pomocí protipožárního testování (např. zkouška sálavým tepelným zdrojem) modelových vzorků na TUZVO, Slovensko.

Metodika

- Literární přehled dané problematiky: Využití novodobých materiálů s retardačním účinkem v oblasti ochrany dřeva se zaměřením na expandovatelné částice grafitu, standardní postupy a technologie ošetření dřeva retardéry hoření a surfaktanty – charakteristika, výběr pro formulaci s termografitem, vlastnosti, použití. (březen – září 2023).
- Shromáždění a studium produktových a technických listů ke všem zkoušeným surovinám a chemikáliím. (září 2023).
- Experimentální část: Návrh experimentu, příprava dostatečného množství vzorků smrkového dřeva pro aplikační i protipožární zkoušky, ověření aplikace a protipožární účinnosti různých druhů surfaktantů v kombinaci s vybraným druhem termografitu na dřevo včetně obrazového záznamu expandované vrstvy (listopad 2023 – leden 2024).
- Zpracování výsledků a jejich interpretace, vyhodnocení (únor 2024).
- Závěr se stěžejními výstupy práce a doporučení pro praxi (březen 2024).

Doporučený rozsah práce

60 stran

Klíčová slova

Expandovatelný grafit, nanočástice, protipožární ochrana dřeva, surfaktanty, nanocelulóзовé krystaly, deriváty celulózy

Doporučené zdroje informací

- Bertolini, C., Crivellaro, A., Marciniak, M., Marzi, T., Socha, M. 2010. Nanostructured materials for durability and restoration of wooden surfaces in architecture and civil engineering. Proceedings of 11th World Conference on Timber Engineering (WCTE 2010), 20–24 June 2010, Trentino, Italy, p. 3353–3359.
- Elvira-León, J. C., Chimenos, J. M., Isábal, C., Monton, J., Formosa, J., Haurie, L. 2016. Epsomite as flame retardant treatment for wood: Preliminary study. Construction and Building Materials, 126, 936-942.
- Greinke, R. A. 2003. U.S. Patent No. 6,669,919. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- Kačíková, D.; Kubovský, I.; Eštoková, A.; Kačík, F.; Kmet'ová, E.; Kováč, J.; Ďurkovič, J. 2021. The Influence of Nanoparticles on Fire Retardancy of Pedunculate Oak Wood. Nanomaterials, 11, 3405.
- Laoutid, F., Bonnaud, L., Alexandre, m., Lopez-Cuesta, J.-M., Dubois, Ph. 2009. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. Materials Science and Engineering: R, 63(3): 100–125.
- Mariappan, T. 2017. Fire retardant coatings. New Technologies in Protective Coatings, 28(5).
- Petrová, Š, Soudek, P., Vaněk, T. 2015. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. Chemické Listy, Volume 109, 2015, p. 679–686.
- Vahidi, G., Bajwa, D. S., Shojaeiarani, J., Stark, N., Darabi, A. 2021. Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers—A review. Journal of Applied Polymer Science, 138(12), 50050.
- Wang, Y., Tang, G., Zhao, J., Han, Y. 2020. Effect of flaky graphite with different particle sizes on flame resistance of intumescent flame retardant coating. Results in materials, 5, 100061.
- Weil, E. D. 2011. Fire-protective and flame-retardant coatings – A state-of-the-art review. Journal of Fire Sciences, 29(3), 259–296.

Předběžný termín obhajoby

2023/24 LS – FLD

Vedoucí práce

Ing. Tereza Jurczyková, PhD.

Garantující pracoviště

Katedra zpracování dřeva a biomateriálů

Konzultant

prof. RNDr. František Kačík, PhD.

Elektronicky schváleno dne 20. 8. 2023

Ing. Radek Rinn, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 15. 10. 2023

prof. Ing. Róbert Marušák, PhD.

Děkan

V Praze dne 20. 11. 2023

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma aplikace a zhodnocení novodobých retardérů hoření na bázi grafitu na požární odolnost dřeva vypracoval samostatně pod vedením Ing. Terezy Jurczykové, Ph.D. a použil jen prameny, které uvádím v seznamu použitých zdrojů.

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

V Praze

.....

Podpis autora

PODĚKOVÁNÍ

Touto cestou bych rád poděkoval Ing. Tereze Jurczykové, PhD. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a důvěru, bez čehož by tato práce nemohla vzniknout. Dále prof. RNDr. Františku Kačíkovi, DrSc. a Ing. Eleně Kmet'ové, PhD. za možnost měření na TUZVO a jejich odbornou pomoc.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá vývojem a aplikací novodobých retardérů hoření na bázi expandovatelného grafitu (Epinikon 25 K + 180) pro zlepšení požární odolnosti dřeva a následným zhodnocením jejich účinnosti. V práci jsou uvedeny a diskutovány současné možnosti požární ochrany dřeva a jejich perspektivní alternativy. Dále je popsán expandovatelný grafit, jakožto nadějný materiál pro zvýšení požární odolnosti dřeva a jsou přiblíženy současné poznatky z jeho výzkumu v této oblasti. Pro dostatečnou soudržnost expandovatelného grafitu se dřevem jsou používány různé surfaktanty. V této práci byly testovány se dřevem biokompatibilní surfaktanty na bázi etherů celulózy (Tylosa MH 300, Lovosa TS 20, Klucel H) a nanoceluloza (CNC). Nejprve došlo k testování nejvhodnějších poměrů koncentrace roztoků surfaktantů a procentuálního zastoupení grafitu ve formulaci s ohledem na to, aby výsledná formulace splňovala dobrou rozpustnost surfaktantu, rovnoměrnou dispergaci částic grafitu v surfaktantu, vhodnou konzistenci nátěru, snadnou aplikaci, rovnoměrnost nátěru, nestékavost ze svislých ploch a soudržnost se dřevem po zaschnutí. U etherů celulózy se osvědčilo použití 1% roztoku surfaktantu ve směsi s 60 hm.% grafitu ve formulaci a u CNC 4% roztok surfaktantu s 80 hm.% grafitu ve formulaci. Efektivnost a účinnost formulací s retardačním účinkem i samotných surfaktantů byla poté ověřena pomocí zkoušky sálavým zdrojem tepla, kde se hodnotil procentuální hmotnostní úbytek zkušebních vzorků a následně se vizuálně zhodnotila soudržnost již expandovaného grafitu se dřevem. Zde bylo u všech zkoušených směsí dosaženo velmi dobrých výsledků z hlediska termické ochrany dřeva, přičemž nejlepší dosáhla formulace termografit – Klucel H, u které relativní ztráta hmotnosti po ukončení zkoušky činila pouze 7,38 %. U ostatních vzorků byla tato hodnota jen mírně nižší a pohybovala se v rozmezí 7,79–7,83 %. U surfaktantů na bázi etherů celulózy se však projevila jejich horší soudržnost po expandování grafitu se dřevem. Naopak příznivých výsledků bylo v tomto ohledu dosaženo u formulace s CNC, kterou lze obecně při komplexním zhodnocení tohoto experimentu doporučit jako nejúčinnější protipožární ochranu ze všech hodnocených. Výsledky této práce zároveň potvrdily, že i samotný nátěr CNC má významné retardační účinky. V případě požadavků na snížení ceny, které by bylo v případě použití etherů celulózy oproti CNC velmi výrazné, je možné cílit i na formulace s Klucelem, u kterých by ještě bylo zapotřebí otestovat některé druhy

surfaktantu o nižší viskozitě a pokusit se zlepšit soudržnost vrstvy po expandaci např. pomocí dodatečného povrchového nátěru surfaktantu na aplikovanou formulaci.

Klíčová slova: Expandovatelný grafit, nanočástice, požární ochrana dřeva, surfaktanty, nanocelulózové krystaly, deriváty celulózy

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the development and application of modern flame retardants based on expandable graphite (Epinikon 25 K + 180) for improving the fire resistance of wood and the subsequent evaluation of their effectiveness. The work presents and discusses the current options for fire protection of wood and their perspective alternatives. Further, expandable graphite is described as a promising material for increasing the fire resistance of wood, and current findings from its research in this area are presented. Various surfactants are used for sufficient cohesion of expandable graphite with wood. In this work, biocompatible surfactants based on cellulose ethers (Tylosa MH 300, Lovosa TS 20, Klucel H) and nanocellulose (CNC) were tested with wood. First, the most suitable ratios of the concentration of surfactant solutions and the percentage of graphite in the formulation were tested, taking into account that the resulting formulation should meet the good solubility of the surfactant, the uniform dispersion of graphite particles in the surfactant, the appropriate consistency of the coating, easy application, uniformity of the coating, non-flowing from vertical surfaces and cohesion with wood after drying. For cellulose ethers, the use of a 1% surfactant solution mixed with 60 wt.% graphite in the formulation and for CNC a 4% surfactant solution with 80 wt.% graphite in the formulation proved successful. The effectiveness and efficiency of the formulations with a retarding effect and of the surfactants themselves were then verified using a test with a radiant heat source, where the percentage weight loss of the test samples was evaluated. Then the cohesion of the already expanded graphite with the wood was visually evaluated. Here, all tested mixtures achieved very good results regarding thermal protection of wood, with the best achieved by the thermographic formulation - Klucel H, where the relative weight loss after the end of the test was only 7.38 %. For the other samples, this value was only slightly lower and ranged from 7.79-7.83 %. Surfactants based on cellulose ethers,

however, showed poorer cohesion after expanding graphite with wood. On the contrary, favourable results were achieved in this regard with the formulation with CNC, which can generally be recommended in a comprehensive evaluation of this experiment as the most effective fire protection of all evaluated. The results of this work also confirmed that the CNC coating itself has significant retarding effects. In case of requirements to reduce the price, which would be very significant in the case of using cellulose ethers compared to CNC, it is also possible to target formulations with Klucel, for which it would still be necessary to test some types of surfactant with lower viscosity and try to improve the cohesion of the layer after expansion e.g. using an additional surface coating of surfactant on the applied formulation.

Keywords: Expandable graphite, nanoparticles, fire protection of wood, surfactant, nanocellulose crystals, cellulose derivatives

OBSAH

1 ÚVOD	10
2 CÍLE PRÁCE	11
3 LITERÁRNÍ REŠERŠE	12
3.1 POŽÁRNÍ OCHRANA DŘEVA	12
3.1.1 Současné retardéry hoření	12
3.1.1.1 Přípravky na bázi anorganických solí	12
3.1.1.2 Zpěnitelné nátěrové hmoty	13
3.1.2 Novodobé retardéry hoření	14
3.1.2.1 Nanomateriály	15
3.2 EXPANDOVATELNÝ GRAFIT.....	15
3.2.1 Charakteristika	16
3.2.2 Expanzní mechanismus.....	17
3.3 VÝZKUMY EXPANDOVATELNÉHO GRAFITU JAKO RETARDÉRU HOŘENÍ DŘEVA	19
3.4 SURFAKTANTY	20
3.4.1 Na bázi derivátů celulózy	21
3.4.2 Na bázi nanocelulózy	24
4 METODIKA PŘÍPRAVY VZORKŮ A MĚŘENÍ	26
4.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES	26
4.2 PŘÍPRAVA FORMULACÍ S RETARDAČNÍM ÚČINKEM.....	27
4.2.1 Vstupní suroviny	27
4.2.2 Příprava směsí	28
4.2.3 Aplikační zkouška.....	30
4.3 APLIKACE VYBRANÝCH FORMULACÍ NA ZKUŠEBNÍ VZORKY	30
4.4 ZKOUŠKA SÁLAVÝM TEPELNÝM ZDROJEM	31
5 ZPRACOVÁNÍ A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	33
5.1 APLIKACE A VÝBĚR VHODNÉ FORMULACE PRO ZKOUŠKU SÁLAVÝM TEPEM.....	33
5.1.1 Formulace termografit-Tylosa	35
5.1.2 Formulace termografit-Lovosa.....	35
5.1.3 Formulace termografit-Klucel.....	36
5.1.4 Formulace termografit-Nanocelulóza (CNC)	37
5.2 ZKOUŠKA SÁLAVÝM TEPELNÝM ZDROJEM	38
5.2.1 Zjištěné relativní hmotnostní úbytky ošetřených vzorků.....	40
5.2.2 Průběh relativního úbytku hmotnosti a relativní rychlosti hoření	42
5.2.3 Hodnocení soudržnosti retardační vrstvy	46
6 ZÁVĚR	49
7 SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ	52

1 ÚVOD

Dřevo bylo od pradávna využíváno jako přírodní zdroj, díky kterému lidská civilizace dosáhla obrovského pokroku. Jeho využití je obrovské a v minulosti bylo pro své unikátní vlastnosti, snadnou opracovatelnost a dostupnost, nezastupitelné. To se však částečně změnilo s příchodem nových materiálů a v mnoha odvětvích bylo dřevo nahrazeno materiály, které eliminovaly jeho nedostatky, ať už jeho náchylnost k biologické degradaci či hořlavost. Ovšem v poslední době, kdy si lidstvo začíná uvědomovat své dopady na životní prostředí, se dřevo, jakožto přírodní obnovitelný a na výrobu nenáročný zdroj, opět stává veledůležitým materiálem jak pro současnost tak i budoucnost. (Barnett 2003)

Díky technologickému pokroku jsme nyní schopni dřevo nejen efektivněji využívat, ale též částečně eliminovat jeho negativní vlastnosti, na což je v poslední době vzhledem k jeho stále většímu využití kladen značný důraz. Hořlavost dřeva se kromě jeho energetického využití snažíme potlačit. K tomuto účelu se využívají retardéry, které snižují hořlavost dřeva fyzikální či chemickou cestou, avšak v praxi se obvykle kombinují oba způsoby. V současnosti používané retardéry mají sice poměrně dobrou účinnost, avšak v častých případech jsou toxické a mají negativní vliv nejen na životní prostředí, ale i na lidské zdraví. Takovéto retardéry je třeba adekvátně nahradit tak, aby se přinejmenším zachovala jejich účinnost, odstranila toxicita a byly ekonomicky přijatelné. (Petrová et al. 2015, Reinprecht 2008)

Jednou z novodobých alternativ jsou nanomateriály. Jako velice nadějný se například jeví oxid titanu a oxid křemíku, které mají podobnou účinnost jako současně používané retardéry, nejsou toxické, avšak z ekonomického hlediska ještě nejsou široce dostupné. Tento problém by mohl vyřešit další z velice perspektivních, navíc přírodních materiálů, a to expandovatelný grafit, který má výborné retardační vlastnosti proti ohni a již se široce využívá například v automobilovém průmyslu. Jeho spojení se dřevem je nicméně problematické a je ve fázi výzkumu. Velmi ceněnou vlastností expandovatelného grafitu je jeho schopnost po překročení určité teploty několikanásobně zvětšit svůj objem a vytvořit tak účinnou izolační vrstvu. V případě, že by se podařilo vytvořit vhodné spojení expandovatelného grafitu se dřevem, vznikl by vysoce účinný, ekologicky šetrný a ekonomicky dostupný retardér hoření dřeva. (Mariappan, 2017, Rao et al. 2018)

2 CÍLE PRÁCE

Cílem této diplomové práce je porovnat a ověřit různé druhy ze skupiny surfaktantů na bázi celulózy (nanocelulózu - CNC a vybrané deriváty celulózy), které by spolu s termografitem mohly vytvořit optimální formulaci s potenciálem moderního, efektivního a ekonomického řešení protipožární ochrany dřeva. Součástí výzkumu je nalezení vhodné aplikační technologie expandovatelného grafitu na dřevo včetně doporučeného složení formulace systému termografit-surfaktant pro lepší povrchovou soudržnost. Účinnost bude ověřena pomocí protipožárního testování (zkouška sálavým tepelným zdrojem) modelových vzorků na TUZVO, Slovensko.

3 LITERÁRNÍ REŠERŠE

3.1 POŽÁRNÍ OCHRANA DŘEVA

Pro zvýšení požární ochrany dřeva existuje několik různých řešení. Mezi nejjednodušší a zároveň nejúčinnější patří protipožární obklady, obvykle sádkartonové či sádrovláknité desky, které však povrch dřeva plně zakryjí a tudíž nejsou v mnoha případech z estetických a dalších důvodů vhodné. Látky pro zlepšení požární odolnosti, které se na dřevo aplikují nátěrem či impregnací, se souhrnně nazývají retardéry hoření.

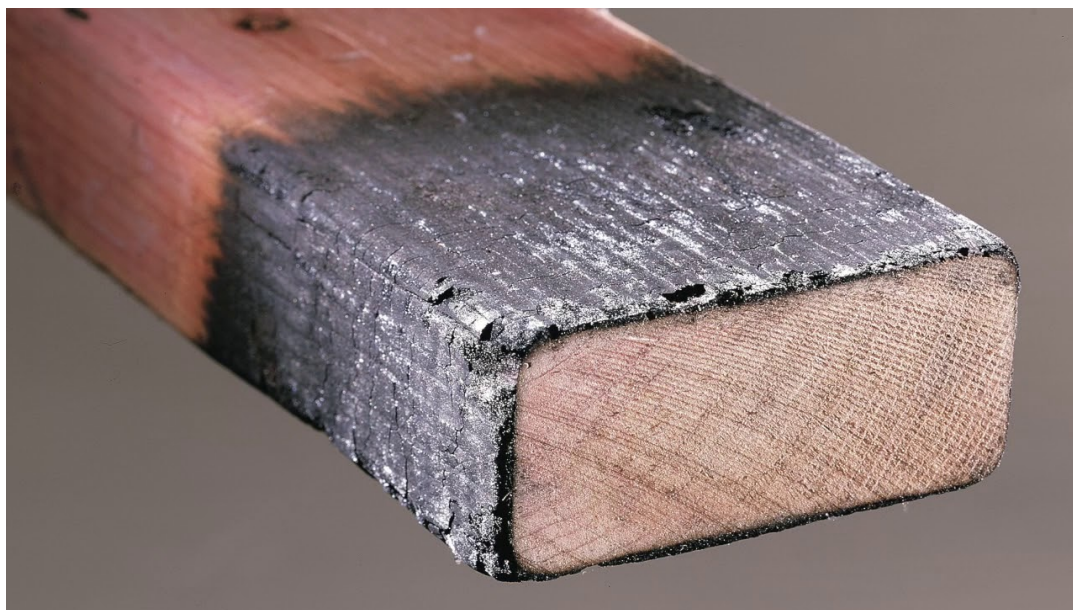
3.1.1 SOUČASNÉ RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardéry hoření mají za následek snížení hořlavosti dřeva, zpomalení jeho vznětlivosti, šíření plamene na povrchu dřeva a rychlost jeho hoření. Toho dosahují pomocí fyzikálních mechanismů a chemických reakcí, avšak nejčastěji kombinací obou způsobů. V současnosti na trhu běžně dostupné retardéry hoření dřeva lze rozdělit do dvou skupin, a to retardéry na bázi anorganických solí a zpěnitelné nátěrové hmoty. (Reinprecht 2008, Costes et al. 2017)

3.1.1.1 PŘÍPRAVKY NA BÁZI ANORGANICKÝCH SOLÍ

Tato skupina obsahuje mnoho sloučenin a jejich kombinace, které mají schopnost ředit hořlavé plyny, podporovat tvorbu zuhelnatělé izolační vrstvy (obr. 1) a spotřebovávat teplo na jejich rozklad. Mezi nejběžnější můžeme zařadit například: fosforečnan amonný, chlorid amonný, síran amonný, kyselinu boritou, alkalické křemičitany a podobně. Přípravky na bázi těchto anorganických solí mají své klady, ale také zápory. Jsou ceněné především pro svou snadnou rozpustnost ve vodě a tím pádem dobré penetrační vlastnosti do povrchové vrstvy dřeva. Další výhodou části těchto látek je jejich schopnost ochrany dřeva proti napadení biotickými škůdci. Mezi jejich záporné vlastnosti, v případě aplikace nátěrem, patří snadná vyluhovatelnost ze dřeva vodou, díky čemuž nejsou vhodné do míst se zvýšenou vlhkostí a mají omezenou životnost,

z čehož plyne potřeba nátěr obnovovat. To lze ovšem vyřešit hloubkovou impregnací, díky které je životnost retardační ochrany téměř neomezena a lze dosáhnout ještě lepších účinků. Dalším problémem jsou korozivní účinky na samotné dřevo, kdy dochází k oxidaci a rozvláknění povrchových vrstev dřeva do hloubky zhruba 2–3 mm. Korozivně tyto přípravky rovněž působí na kovové předměty. (Kloiber et al. 2010, Tribulová et al. 2017)



Obrázek 1. Retardační účinek vakuově impregnovaných sloučenin na bázi anorganických solí.
Zdroj: Lotus Timber, 2018

3.1.1.2 ZPĚNITELNÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

Zpěnitelné nátěrové látky (intumescentní přípravky) se řadí mezi nejúčinnější způsoby ochrany dřeva proti termickému rozkladu. Působí na principu zpomalení tepelného prostupu povrchem konstrukce, zabránění vzniku hořlavých plynných produktů tepelného působení a jejich oxidaci. Tohoto efektu dosahují díky schopnosti několikanásobně zvětšit svůj objem při působení teploty vyšší než 150 °C, čímž dochází k vytvoření nehořlavé, tepelně-izolační, mikroporézní uhlíkaté pěnové vrstvy (obr. 2), která účinně chrání povrch dřeva až po dobu 30 minut. Intumescentní nátěry se skládají ze tří hlavních složek, a to vodních disperzních polymerů (melaminová pryskyřice, polyvinylacetát apod.), dále pěnotvorné složky (pentol, polysacharidy, močovina apod.) a retardační složky (fosfáty amonné, melamin, apod.). Předností těchto přípravků je

vysoká účinnost převyšující přípravky na bázi anorganických solí a rovněž dlouhodobější životnost. Naopak zápory jsou neestetičnost, jelikož nátěr překryje celý povrch dřeva. Zároveň, jako u přípravků na bázi anorganických solí, jsou složky nátěru rozpustné ve vodě, což komplikuje použití v exteriéru a v místech se zvýšenou vlhkostí. Tento problém však lze částečně vyřešit vhodným krycím nátěrem. (Petrová et al. 2015, Netopilová 2004)



Obrázek 2. Dřevo ošetřené intumescentním nátěrem (vlevo) a neošetřené dřevo (vpravo) při působení tepla. Zdroj: Envirograf, 2016

3.1.2 NOVODOBÉ RETARDÉRY HOŘENÍ

V poslední době je věnována čím dál větší pozornost působení látek na zdraví člověka a na životní prostředí. Studium této problematiky se ukázalo, že určité retardéry hoření v minulosti i v současnosti užívané představují či mohou představovat potenciální nebezpečí pro životní prostředí. Tyto retardéry tedy bude potřeba do budoucna adekvátně nahradit tak, aby byly k šetrné k životnímu prostředí, měly stejné či lepší retardační vlastnosti a byly ekonomicky dostupné. Cestou ke splnění zmíněných požadavků mohou být nanomateriály. Jejich vývoj a potenciál jde v posledních letech výrazně vpřed a mohou najít uplatnění v široké škále oblastí. (Petrová et al. 2015, Kulshreshtha 2002)

3.1.2.1 NANOMATERIÁLY

Nanomateriály jsou látky, které mají aspoň v jednom rozměru velikost částice od 1 do 100 nanometrů. Od kompaktních materiálů se liší především svou strukturou na atomární úrovni a makroskopickými fyzikálními veličinami, jako jsou odlišná hustota, magnetické vlastnosti apod. Charakteristickým znakem nanomateriálů je jejich vysoký podíl povrchu k celému objemu materiálu, což jim v porovnání s kompaktními materiály se stejným chemickým složením poskytuje odlišné chemické a fyzikální vlastnosti. Čím jsou rozměry nanočástic menší, tím narůstá podíl povrchových atomů, které způsobují zvětšující se podíl povrchové energie k celkové energii systému tvořeného z nanočástic. (Wang et al. 2007)

Jak již bylo zmíněno, oblast jejich využití je velice rozsáhlá a svými unikátními vlastnostmi zlepšily účinnost materiálů v mnoha odvětvích. Obdobnou roli by mohly sehrát i při požární ochraně dřeva, jelikož výzkumy v této oblasti intenzivně probíhají a zaměřují se zejména na nanomateriály (TiO_2 , SiO_2 , ZnO atd.). Slibné výsledky byly rovněž zaznamenány u ochranných povlaků na bázi minerálů, jílu a nanocelulózy. Pokud jsou však nátěry z výše zmíněných nanomateriálů použity samostatně, jejich účinnost stále není dostatečná oproti současně používaným prostředkům. Vynikajících výsledků je dosaženo jejich kombinací s konvenčními prostředky retardérů hoření. (Vahidi et al. 2021)

Princip retardace hoření nanočásticemi spočívá ve vytváření povlaku na povrchu dřeva, který zabraňuje uvolňování hořlavých plynů a kouře. Koncentrace hořlavých plynů může být zředěná nehořlavými plyny produkovanými pyrolýzou nanočástic, čímž je potlačena řetězová reakce spalování vysoce reaktivními volnými radikály vznikajícími při pyrolýze nanočástic. Na povrchu dřeva se dále vytváří hustá zuhelnatělá vrstva, která vytváří izolující bariéru. (Wang et al. 2007)

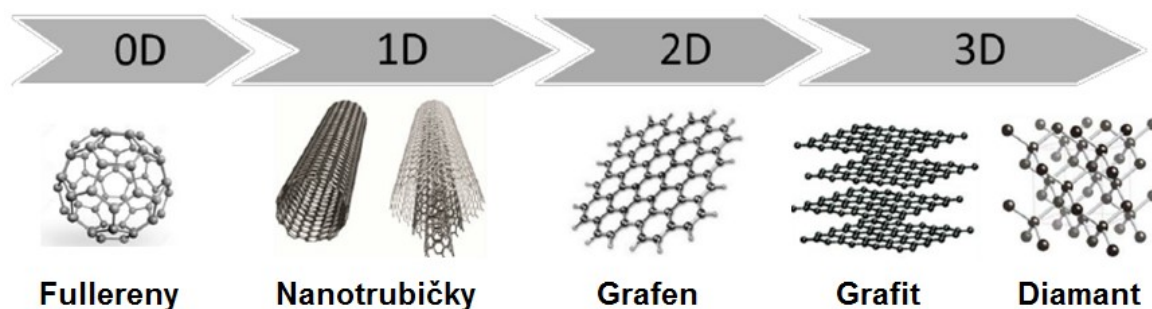
3.2 EXPANDOVATELNÝ GRAFIT

Dalším perspektivním materiálem, který by mohl plnit funkci retardéru hoření dřeva, je expandovatelný termografít. Ten má již nyní mnoho různých využití, mimo jiné se využívá k protipožární ochraně polymerů. Aby mohl být úspěšně použit i pro termickou ochranu dřeva, je třeba nejprve vyřešit jeho nedostatečnou soudržnost

s dřevěným povrchem, resp. strukturou dřeva. Na toto téma již bylo publikováno několik prací, ale stále je patrné, že mechanismu vazby a dostatečnému ukotvení částic grafitu ke struktuře dřeva je třeba věnovat větší pozornost a blíže jej prozkoumat a ověřit.

3.2.1 CHARAKTERISTIKA

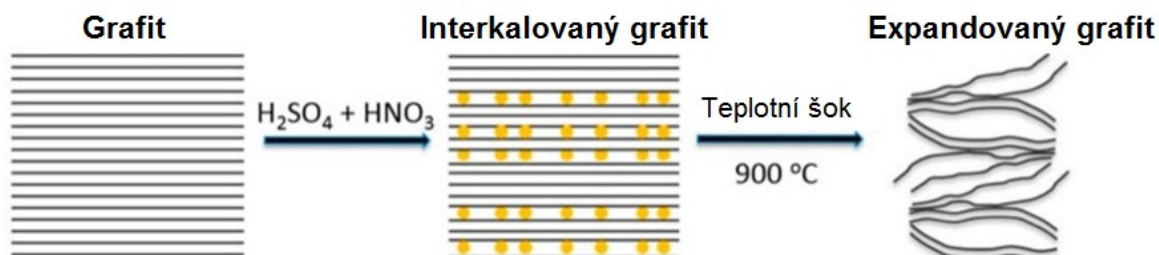
Uhlíkové materiály mají velice široké spektrum vlastností, žádný jiný prvek nedokáže tvořit tak odlišné a různorodé látky jako právě tento. Mnoho nových materiálů na bázi uhlíku je také stále objevováno a uměle připravováno. Uhlík, co do struktury a vlastností, může tvořit 3-D diamantový krystal a grafit, 2-D grafitové desky, 1-D uhlíkové nanotrubičky a 0-D molekuly fullerenu (obr. 3). Jedná se o látky od nejtvrděších až po nejměkčí na planetě a svými vlastnostmi mohou zastoupit většinu známých materiálů. (Yan a kol. 2016)



Obrázek 3. Krystalická struktura uhlíkových nanomateriálů. Zdroj: Sanli, 2014

O expandovatelném grafitu je v literatuře datována první zmínka k roku 1841, kdy jej německý vědec K. E. Schafhautl vytvořil při své analýze krystalických vloček grafitu v roztoku kyseliny sírové. V současnosti má tato látka široké spektrum využití a jako intumescentní retardér hoření zlepšuje vlastnosti zpomalující hoření v mnoha materiálech a odvětvích (Modesti et al. 2002, Duquesne et al. 2003). Výroba expandovatelného grafitu probíhá interakcí krystalických grafitových vloček s koncentrovanou kyselinou sírovou v kombinaci s jinými silnými oxidačními činidly, například kyselinou dusičnou nebo manganistanem draselným (obr. 4). Pro expandovatelný grafit, jako retardér hoření, jsou důležité jeho parametry dilatability a tepelné stability. Podle těchto parametrů ho lze rozdělit do 3 skupin z hlediska jeho

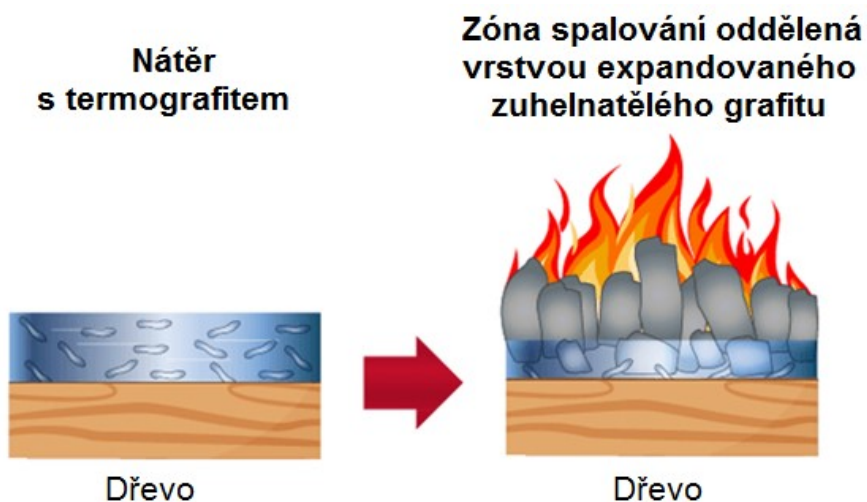
termostability, a to: nízká (80–150 °C), střední (180–240 °C), vysoká (250–300 °C). Při překročení pro každý druh specifické startovací teploty se expandovatelný grafit začne roztahovat a vytvářet tak porézní uhlíkatou vrstvu o vysoké izolační schopnosti. Naproti jiným chemicky vytvořeným intumescenčním látkám si navíc tato uhlíkatá vrstva zachovává velmi dobrou tepelnou odolnost a expanduje s dostatečnou silou na to, aby bylo možné její použití v rigidních systémech. (Mazela 2020)



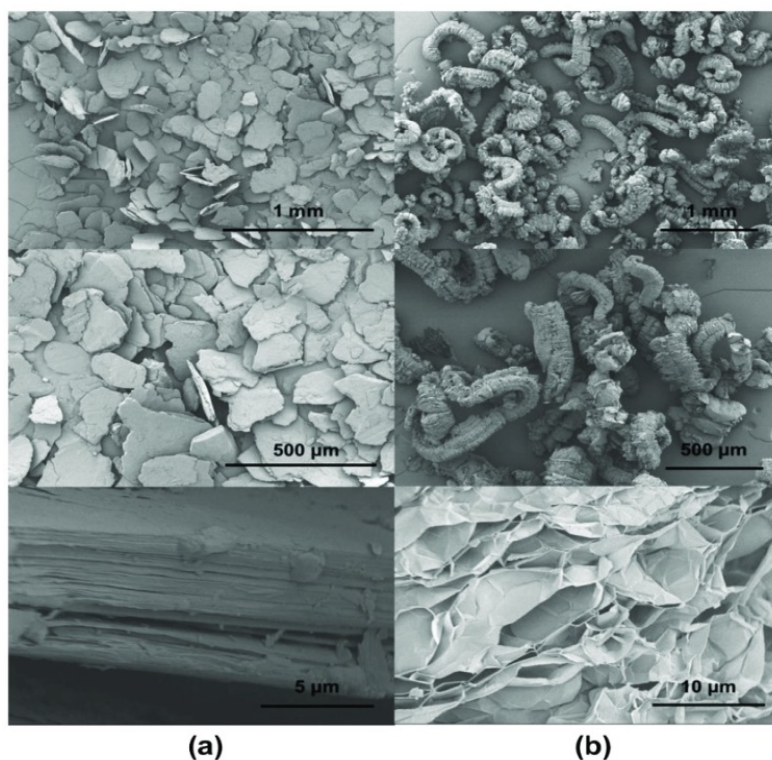
Obrázek 4. Schéma výroby expandovatelného grafitu. Zdroj: Seredych 2017

3.2.2 EXPANZNÍ MECHANIZMUS

Unikátní vlastnosti expandovatelného grafitu jsou způsobeny jeho schopností drasticky zvětšit svůj objem po dosažení určité teploty a vytvořit tak účinnou tepelně-izolační vrstvu, která chrání podkladový materiál (obr. 5). Toho je docíleno díky fixování interkalantu mezi vrstvami grafenu, který se po vystavení požadované teplotě přemění na plynou fázi tvořenou vodní parou a oxidem siřičitým, což má za následek přibližně 100násobné zvětšení objemu interkalantu. Tlak generovaný zvětšením objemu poté nutí jednotlivé grafitové vrstvy k oddělení a vytváří se tak izolační uhlíkatá vrstva (obr. 6) tvořící fyzickou bariéru mezi chráněným materiálem a plamenem. Tato vrstva je navíc velmi porézní, což umožňuje proudění vzduchu a ochlazení prostředí ohně. (Kim 2014, Wang 2007)



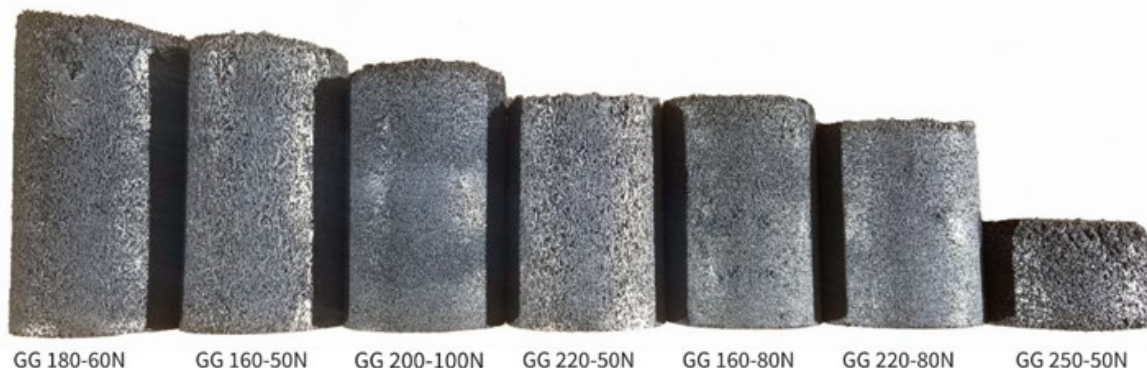
Obrázek 5. Znázornění expandace termografitu. Zdroj: NeoGraf, 2023



Obrázek 6. Snímky expandovatelného grafitu z elektronové mikroskopie (SEM) před expanzí (a) a po expanzi (b). Zdroj: Panzarasa, 2019

Komerčně dostupné expandovatelné grafity se liší mnoha parametry: startovací teplotou, hodnotou pH, velikostí částic, obsahem uhlíku, minimální expanzí (obr. 7) a případně také chemickými látky použitými pro interkalaci a neutralizaci produktu. Různí výrobci používají mírně odlišné způsoby značení, obvykle je však v označení uvedena startovací teplota a velikost částic. Orientační cena pro expandovatelný grafit

se pohybuje v rozmezí od 50 do 150 Kč/kg v závislosti na konkrétním druhu grafitu (Epinikon.cz)



Obrázek 7. Porovnání expanze 5 g různých typů grafitu od výrobce GrafGuard. Zdroj: GrafGuard 2020

3.3 VÝZKUMY EXPANDOVATELNÉHO GRAFITU JAKO RETARDÉRU HOŘENÍ DŘEVA

Výzkumů v oblasti použití expandovatelného grafitu jako retardérů hoření dřeva nebylo doposud provedeno mnoho. Problematická vaznost k povrchu dřeva může být považována za limitující faktor. Z důvodu jeho čistě fyzikálního účinku retardace se větší část pozornosti věnuje využití expandovatelného grafitu jako retardéru hoření například pro polymerní materiály jako jsou polyethylen, polypropylen, polystyren, polyvinylchlorid a podobně. Další vhodné využití je také u dřevo-plastových kompozitů, kde jsou kromě dřevných vláken či moučky zastoupeny právě výše zmíněné polymery. (Bai et al. 2014)

Jedna z prací věnující se této problematice, konkrétně vlivu rozpínavých grafitových vloček na ohnivzdornost dubového dřeva pochází z Technické univerzity ve Zvolenu. Kmeťová et al. (2022) ve svém výzkumu využívá zkoušku sálavým zdrojem tepla k hodnocení účinnosti protipožárního ošetření dubových vzorků dřeva vodným roztokem křemičitanu sodného (tzv. vodným sklem) a vločkami expandovatelného grafitu. Vzorky byly danou formulací ošetřeny z různých stran, a to konkrétně pouze z vrchu, pouze ze stran a společně z vrchu i ze stran. Cílem této práce bylo prokázat jak významný vliv mají jednotlivé způsoby ošetření vzorků na jejich požární odolnost. Sledována byla ztráta hmotnosti vzorků během zkoušky a čas jejich zapálení. Pomocí

termokamery byl sledován teplotní průběh na vybraných místech vzorků. Z výsledných hodnot relativního hmotnostního úbytku dosahovaly velice podobných výsledků vzorky ošetřené pouze na vrchní straně a vzorky ošetřené společně na vrchní a boční straně. Rozdíl zde činil přibližně 0,7 % ve prospěch vzorků ošetřených pouze na vrchní straně. Razantní rozdíl byl naopak pozorovaný u vzorků ošetřených pouze z bočních stran, kdy tyto vzorky ztratily 81 % své původní hmotnosti, přičemž u neošetřených vzorků došlo k 86% ztrátě hmotnosti. Při porovnání neošetřených vzorků a vzorků ošetřených z vrchní strany činil rozdíl 79 % hmotnosti. Výsledky tedy dokázaly, že při správné aplikaci expandovatelného grafitu, v tomto případě společně s roztokem vodního skla, lze dosáhnout výrazného zpomalení hoření dřeva.

Na tuto práci navázala stejná autorka (Kmeťová 2023) zkoumáním vlivu různých typů expandovatelného grafitu na tepelnou odolnost smrkového dřeva. Na tento výzkum byla použita stejná zkušební metoda, tedy zkouška sálavým tepelným zdrojem. Zkušební vzorky ze dřeva smrku byly ošetřeny vodným roztokem křemičitanu sodného a šesti různými typy expandovatelného grafitu, které byly aplikovány na povrch vzorků. Výsledky tohoto výzkumu ukázaly, že všech šest typů expandovatelného grafitu mělo velmi pozitivní efekt na požární odolnost vzorků. Při kombinaci ošetření křemičitanem sodným a expandovatelného grafitu se prokázal potenciál snížit ztrátu hmotnosti exponovaného materiálu minimálně o 73 ± 3 % a omezit nárůst teploty na povrchu vzorku. Nejlepších výsledků relativní ztráty hmotnosti bylo dosaženo u expandovatelného grafitu GG-200 se 6,97 %, následovaného grafitem 25 K + 180 s 8,09 %. Naopak nejhorších výsledků z testovací série dosáhl grafit 10 F – 150 s 15,55 % relativní ztrátou hmotnosti.

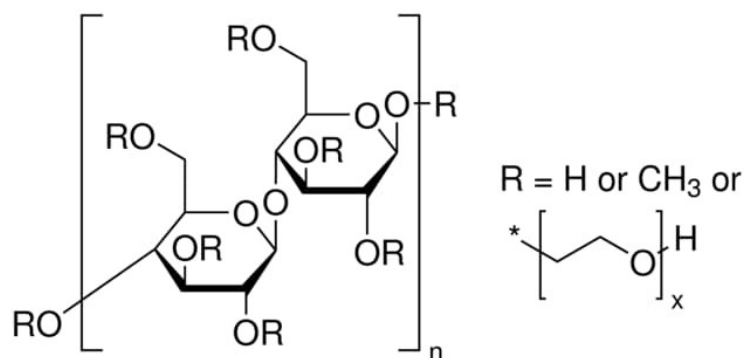
3.4 SURFAKTANTY

Surfaktanty jsou povrchově aktivní látky, které jsou tvořeny z molekul obsahujících polární a nepolární část. Tyto látky se používají k lepší disperzi práškových materiálů v kapalině, mohou vytvářet agregované struktury ve vodném nebo nevodném médiu, včetně mikroemulzí v jejich směsích. Dále jsou využívány jako emulgátory při přípravě emulzí a jako stabilizátory u výroby pěn. (Kresheck, Gordon 1975)

V souvislosti s danou problematikou jsou surfaktanty využívány z důvodu jejich schopnosti pojit expandovatelný grafit k povrchu dřeva. V této práci jsou zkoumány surfaktanty na bázi celulózy (derivátů a nanocelulózy). Důvodem je jejich složení, které je nejbližší samotnému dřevu. Jedná se o látky na přírodní bázi, které jsou biokompatibilní i biodegradovatelné, mají dobrý vazebný potenciál a do systému dřevo-termografit nebudou vnášet žádné další nadbytečné chemické látky.

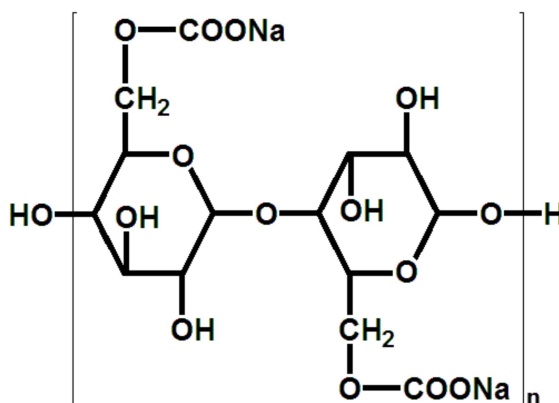
3.4.1 NA BÁZI DERIVÁTŮ CELULÓZY

Tylosa MH 300 (obr. 8) je obchodní název metylhydroxyetylcelulózy (MHEC). Číslo v názvu látky udává viskozitu 2% roztoku a je závislé na velikosti makromolekuly. Surovina, z níž vznikají všechny deriváty celulózy, je čistá celulóza ze dřeva či bavlny. Pomocí reakce s NaOH se poté tato čistá celulóza zalkalizuje. Po tomto procesu je možné z ní připravit rozdílné ethery, za pomoci rozličných etherifikačních činidel. Pro přípravu metylhydroxyetylcelulózy jsou to činidla metylchlorid a etylenoxid. Výsledná látka má stupeň substituce mezi 1,5–2,0 a je rozpustná ve vodě. Využití nachází především jako lepidlo, zahušťovadlo, pojivo barev, prostředek k impregnaci papíru apod. Pro lepení jsou užívány vodné roztoky Tylosy MH s číslem vyšším než 1000. Kvůli dobré roztíratelnosti se roztok MHEC, jako i roztoky ostatních éterů připravují v koncentraci do 10 %. MHEC by měla mít neutrální či mírně zásadité hodnoty pH, které lze případně změnit přidáním kyselin či zásad. Je možné připravit vodné, jako i vodně-ethanolové roztoky. Po vyschnutí roztoku vznikne film, který je bezbarvý, pevný a pružný. Velkou předností je odolnost vůči mikrobiálnímu působení a zdravotní nezávadnost. Naopak nevýhodou je v tomto případě určitá hygroskopičnost. (Ďurovič 2002, Schröder 1997, Kubička, Zelinger 2004, Lukešová 2009) Přibližná cena za MHEC je 784 Kč za 1 kg (krustashop.cz).



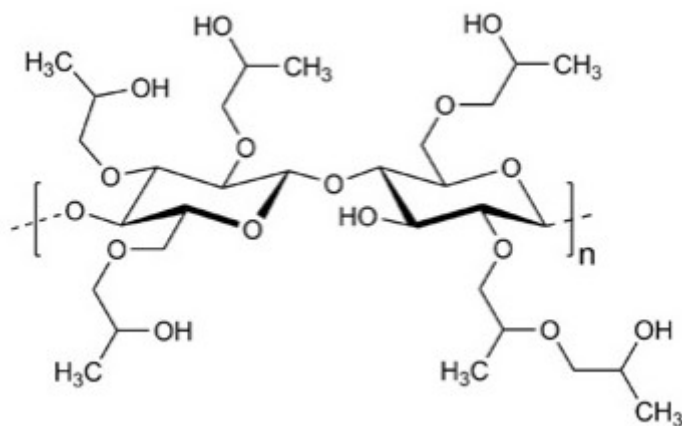
Obrázek 8. Tylosa MH 300 (methylhydroxyetylcelulóza)

Lovosa TS 20 (obr. 9) je obchodní název směsi sodné soli karboxymethylcelulózy (min. 64 %), uhličitanu sodného (<3 %) a hydroxidu sodného (<2 %). Jedná se o bílou až světle okrovou látku, bez zápachu, která je rozpustná ve vodě za tvorby gelu, jež se dalším ředěním pod 10 % rozpustí na viskózní roztok. Viskozita 1% roztoku při 20 °C je 10–20 mPa.s. Hodnota pH tohoto 1% roztoku při laboratorní teplotě je 10–11,5. Bezpečnostní list látky uvádí, že tento typ Lovosy TS 20 obtížně šíří požár, oproti Lovose s označením T 20. Používá se jako surovina k dalšímu zpracování. Využívá se jejich vlastností antiredepozičních (prací prostředky), stabilizačních (disperze a emulze), zahušťovacích (malířské barvy), lepících a pojivých (šlichtovací prostředky, klížení papíru, lepidla na tapety apod.). Využití nachází kromě papírenského, textilního a tukového průmyslu i ve stavebnictví a naftařském průmyslu. (Ďurovič 2002, Schröder 1997, Kubička, Zelinger 2004, Lukešová 2009) Cena Lovosy TS 20 se pohybuje okolo 145 Kč za 1 kg (krustashop.cz).



Obrázek 9. Lovosa TS 20 (směsi sodné soli karboxymethylcelulózy)

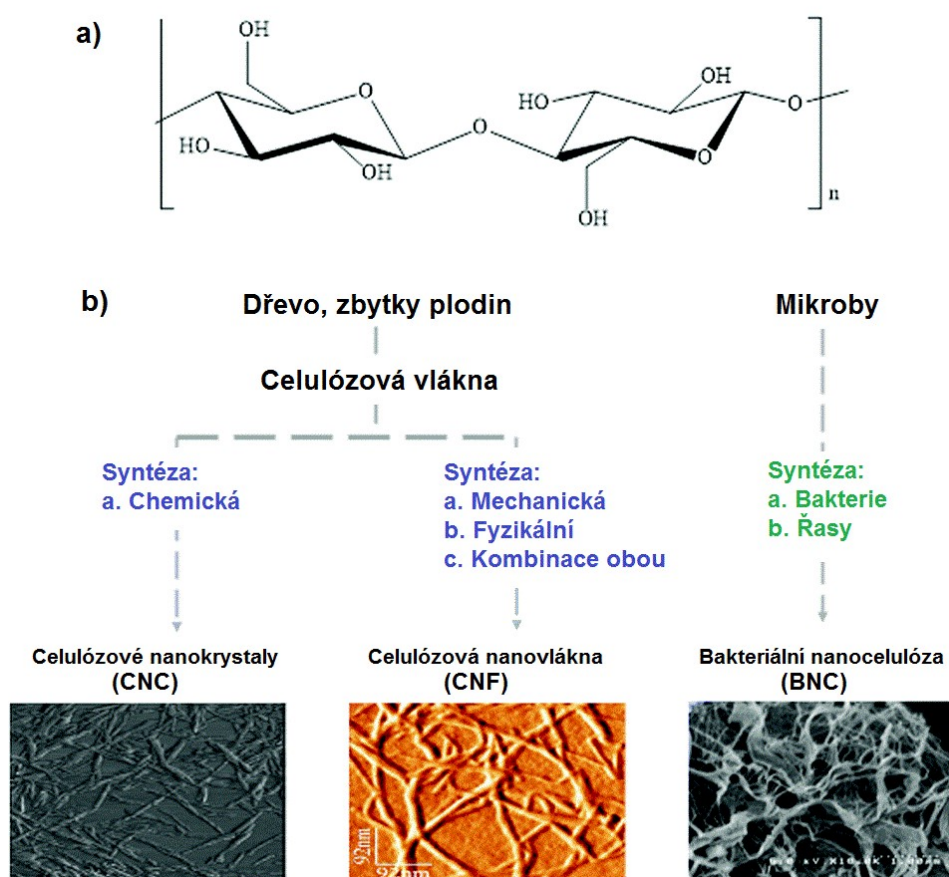
Klucel H (obr. 10) je obchodní název hydroxypropylcelulózy (HPC), tedy etheru celulózy, který vzniká pomocí reakce propylenoxidu s hydroxylovými skupinami celulózy. Jedná se o bílou látku bez zápachu a chuti. I přesto, že jsou lepidla a konsolidační vlastnosti spíše podprůměrné, HPC je žádaná díky dalším významným vlastnostem - spojuje termoplasticitu s povrchovou aktivitu se zahušťovacími a stabilizačními vlastnostmi jiných, čistě vodou rozpustných derivátů celulózy. Také má schopnost rozpouštět se pouze ve studené vodě, neboť při teplotách nad 40 °C je již Klucel nerozpustný a slep tedy voděvzdorný. Klucel je dále rozpustný v bezvodých alkoholech i v acetonu a do těchto roztoků lze navíc přidat i jisté množství nepolárních rozpouštědel, jako například toluenu. Díky těmto vlastnostem lze HPC využít jako pomocné či alternativní lepidlo. Vlastnostmi se podobá ostatním etherům celulózy. Jedná se tedy o pružný, po zaschnutí pevný, bezbarvý film s mikrobiologickou odolností a zdravotní nezávadností, reverzibilitou, stálou hodnotou pH a určitou hygroskopicitou. Viskozita 1% roztoku Klucelu H při 20 °C je 1500–3000 mPa.s. (Ďurovič 2002, Schröder 1997, Kubička, Zelinger 2004, Lukešová 2009) Díky tomu, že je Klucel H vysoce čistá látka, používaná i v mikrobiologii a farmacii, odráží se to na její ceně, která se pohybuje okolo 3388 Kč za 1 kg. (krustashop.cz)



Obrázek 10. Klucel H (hydroxypropylcelulóza)

3.4.2 NA BÁZI NANOCELULÓZY

Nanocelulóza je přírodní, biologicky odbouratelný materiál připravený z celulózy. Lze ji rozdělit na tři základní typy: nanokrystalická celulóza (CNC), nanofibrilovaná celulóza (CNF) a bakteriální celulóza (BNC), (obr. 11). Tyto typy mají téměř shodné chemické složení, liší se však morfologií, velikostí částic a některými vlastnostmi kvůli rozdílu použitých izolačních metod. Obecně se všechny typy nanocelulózy vyznačují nízkou hmotností, nízkou hustotou, vysokým poměrem stran a vynikající pevností. Tyto vlastnosti ji předurčují k vysoce ceněným využitím, například pro vyztužení polymerních kompozitů, jako filtrační materiál proti chemickým kontaminantům a též jako nanokompozit zpomalující hoření. (Moon et al. 2011, Dufresne 2013)



Obrázek 11. (a) Chemická struktura celulózy, (b) morfologie celulóзовých nanokrystalů, celulóзовých nanovláken a bakteriální nanocelulózy. Zdroj: Norrahim et al. 2021

Nanokrystalická celulóza (CNC) se izoluje z celulóзовých fibril kyselou hydrolyzou, nejčastěji kyselinou sírovou a získává se ve formě vodné disperze. Amorfni části celulózy jsou hydrolyzovány a odstraněny kyselinou, zatímco krystalické části jsou zachovány. Působení kyseliny sírové má za následek tvorbu nabitých skupin na povrchu krystalů, čímž se podporují elektrostatické interakce ve vodném prostředí. Hlavními faktory, které ovlivňují výsledné vlastnosti takto získané nanocelulózy jsou reakční doba, teplota a koncentrace kyseliny. Výsledkem této izolační metody jsou tyčinkovité nanokrystalý o průměrné délce několika stovek nanometrů a šířce v řádu několika nanometrů. Díky vysokému povrchu k objemu a spoustě hydroxylových (–OH) skupin je CNC vhodná pro mnoho typů povrchových funkcionalizací. Pomocí toho je možné zavést na povrch CNC buď negativní, nebo pozitivní elektrostatický náboj, což se příznivě projeví při disperzi v jakémkoliv rozpouštědle či polymeru. (Phanthong et al. 2018, Norrahim, et al. 2021)

CNC se ve velké míře též testuje jako možný retardér hoření, a to především ve formě kompozitu modifikovaného jinými látkami. Například Luo a Wang (2018) se ve své práci zabývali přípravou kompozitu aerogelu CNC modifikovaného TiO₂. Tento výzkum ukázal příznivé retardační vlastnosti tohoto typu kompozitu.

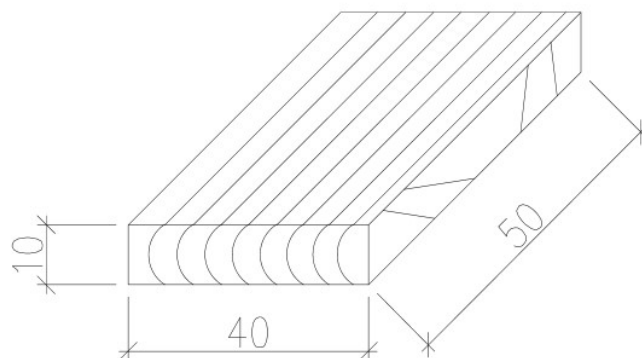
Cena nanokrystalické celulózy se pohybuje okolo 36 000 Kč za 1 kg sušiny. (celluloselab.com)

4 METODIKA PŘÍPRAVY VZORKŮ A MĚŘENÍ

V této kapitole je nejprve popsána výroba zkušebních vzorků ze smrkového dřeva, poté příprava vybraných surfaktantů a následně příprava retardačních formulací, tj. směsí jednotlivých surfaktantů s vybraným druhem expandovatelného grafitu. Připravené směsi v různém poměru surfaktant–grafit byly popsáním způsobem nanášeny na pomocné vzorky dřeva a zkoušeny s ohledem na jejich aplikační vlastnosti a soudržnost s povrchem dřeva. Nejlepší vybrané směsi i samotné surfaktanty, jakožto referenční vzorky pro každou formulaci, aplikované na zkušební tělesa, resp. vzorky smrkového dřeva, byly poté podrobeny zkoušce sálavým zdrojem tepla. Veškeré získané informace a výsledky byly vyhodnoceny a vzájemně porovnány.

4.1 PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍCH TĚLES

Na zkušební tělesa bylo vybráno dřevo smrku z důvodu jeho nejširšího využití a také z důvodu možnosti porovnání výsledků s již provedenými výzkumy na TUZVO. Zkušební tělesa pro zkoušku sálavým tepelným zdrojem o rozměrech 10×40×50 mm (obr. 12) byla připravena z vysušeného smrkového dřeva bez viditelných vad a poškození. Pomocné vzorky pro aplikační zkoušku byly připraveny ze stejných fošen, jako výše uvedené, a měly rozměry 20×20×300 mm. Takto nařezané vzorky byly umístěny do klimatizační komory, kde byly po dobu 21 dní kondicionovány při teplotě 21±2 °C a 65±5 % relativní vlhkosti. Tím bylo dosaženo jejich rovnovážné vlhkosti přibližně 12 %.



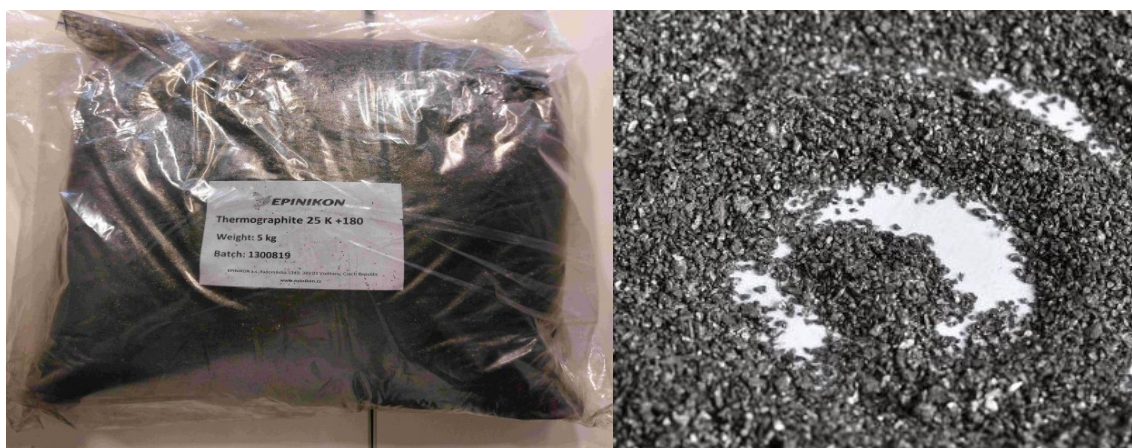
Obrázek 12. Zkušební vzorek pro zkoušku sálavým zdrojem tepla (jednotky v mm).

4.2 PŘÍPRAVA FORMULACÍ S RETARDAČNÍM ÚČINKEM

4.2.1 VSTUPNÍ SUROVINY

Expandovatelný grafit

Pro výzkum byl vybrán expandovatelný grafit od české společnosti Epinikon a.s., a to konkrétně typ 25 K+180 (obr. 13). Jeho označení značí minimální expanzi 250 ml/g a velikost částic min. 80 % > 180 μm . Obsah uhlíku v tomto grafitu je minimálně 95 %, hodnota pH 5–9 a jeho startovací teplota je v rozmezí 180–220 $^{\circ}\text{C}$. Podrobnější specifikace je popsána v Příloze 1 (seznam výrobků EG).



Obrázek 13. Thermografit Epinikon 25 K+180.

Surfaktanty

Byly vybrány 4 surfaktanty, které byly vzájemně porovnávány z hlediska účinného pojení expandovatelného grafitu Epinikon 25 K+180 k povrchu dřeva, schopnosti zajišťovat grafit soudržný i po jeho expandování při vystavení vysoké teplotě, i z hlediska jejich samotných retardačních vlastností. Těmito surfaktanty byla: nanocelulóza (CNC) a 3 deriváty (ethery) celulózy - Tylosa, Lovosa, Klucel (tab. 1).

Tabulka 1. Přehled použitých surfaktantů.

obchodní název	chem. název	viskozita při 20 °C	cena / 1 kg	výrobce	dodavatel
Tylosa MH 300	Methylhydroxyethylcelulóza	ve 2% roztoku 300 mPa.s	784 Kč	KREMER PIGMENTE	KRUSTAshop
Lovosa TS 20	Karboxymethylcelulóza (min. 64 %) Na ₂ CO ₃ (< 3 %) NaOH (< 2 %)	v 1% roztoku 10– 20 mPa.s	145 Kč	LOVO CHEMIE	KRUSTAshop
Klucel H	Hydroxypropylcelulóza	v 1% roztoku 1500–3000 mPa.s	3 388 Kč	KREMER PIGMENTE	KRUSTAshop
Nanocelulóza (CNC)*	Nanokrystalická celulóza	Není definována	36 000 Kč	CELLULOSELAB	CELLULOSELAB

* Nanocelulóza, v katalogovém označení CNC Slurry Regular má šířku vláken 5–20 nm, délku 100–250 nm a podíl 0,5–6 % pevných částic ve vodě.

Podrobnější specifikace pro použité surfaktanty jsou popsány v jednotlivých technických listech uvedených v Příloze 2-5.

4.2.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Bylo připraveno 14 formulací s cílem vybrat od každého surfaktantu nejvhodnější variantu (tab. 2). Pro dosažení co nejlepších výsledků byly testovány různé koncentrace roztoků surfaktantů a procento zastoupení grafitu ve formulaci. Tato příprava a vyhodnocení aplikačních vlastností dané formulace pro další výzkum probíhaly na ČZU v Praze na Katedře zpracování dřeva a biomateriálů FLD.

Tabulka 2. Přehled připravených formulací expandovatelného grafitu 25 K+180 (Epinikon) s vybranými surfaktanty na bázi celulózy.

Surfaktant na bázi celulózy	Tylosa MH 300		Lovosa TS 20			Klucel H					CNC v 5% roztoku NaOH			
	1%	1%	1%	1%	4%	1%	1%	4%	1% s EtOH	4% s EtOH	2%	2%	4%	4%
hm% grafitu ve formulaci se surfaktantem	40	60	60	80	20	40	60	20	90	90	60	80	60	80

Příprava formulace termografit-Tylosa

Tak jako ostatní deriváty celulózy byla Tylosa rozpouštěna v destilované vodě, v tomto případě o vyšší teplotě (přibližně 40 °C) dle doporučení v produktovém listu. Testované varianty se skládaly z 1% roztoku surfaktantu s 40 a 60 hm.% grafitu ve formulaci. Na rozdíl od Lovosy a Klucelu byla Tylosa ve vodě poměrně rychle rozpustná a neměla takovou tendenci tvořit shluky jako ostatní zmíněné látky.

Příprava formulace termografit-Lovosa

Lovosa byla rozpouštěna v destilované vodě a pro testování byl vybrán 1% roztok surfaktantu s 60 a 80 hm.% grafitu ve formulaci a dále 4% roztok surfaktantu s 20 hm.% grafitu ve formulaci. Aby došlo k dobrému rozpuštění, bylo nutné vodu přehřát na přibližně 40 °C a poté po malém množství přidávat Lovosu. Tímto způsobem se zamezilo tvorbě shluků a vznikla mírně zakalená viskózní tekutina, do níž se následně přimíchal grafit.

Příprava formulace termografit-Klucel

Klucel byl testován na rozpouštění v destilované vodě a etanolu, kdy v destilované vodě byl vyzkoušen 1% roztok surfaktantu s 40 a 60 hm.% grafitu ve formulaci a 4% roztok surfaktantu s 20 hm.% grafitu ve formulaci. Pro rozpouštění v etanolu byl zvolen 1 a 4% roztok surfaktantu a 90 hm.% grafitu ve formulaci. Destilovaná voda, do níž se přidával Klucel, měla teplotu přibližně 20 °C a poté za stálého míchání bylo možné po malém množství přidávat Klucel. Tímto způsobem bylo

docíleno rychlého rozpuštění a zamezení tvorby shluků. Naproti tomu rozpouštění v etanolu probíhalo za studena, avšak i přes důkladné míchání, Klucel na dně tvořil shluky a rozpouštění bylo zdlouhavé. Po přidání grafitu do surfaktantu po čase docházelo k jeho sedimentaci ke dnu baňky, a to obzvláště u formulací s etanolem. Před aplikací tedy bylo nutné všechny směsi důkladně promíchat.

Příprava formulace termografit-nanocelulóza (CNC)

Pro rozpuštění nanocelulózy byl vybrán 5% vodný roztok hydroxidu sodného (NaOH), který bylo nutné předem ochladit na teplotu přibližně 5 °C. Tato nízká teplota byla zvolena díky studiu práce Santos et al. (2021). Následně se přidával 2% a 4% koloidní roztok nanocelulózy, který bylo vhodné přimíchávat postupně po malém množství, aby se netvořily shluky a došlo k dokonalému rozpuštění. Výsledkem byla viskózní, čirá směs, do níž se následně přidal grafit v množství 60 a 80 hm.%. Po důkladném rozmíchání vznikla hustá pastózní hmota.

4.2.3 APLIKAČNÍ ZKOUŠKA

Všechny připravené formulace byly následně aplikovány na vodorovnou a horizontální plochu smrkového dřeva a hodnotila se roztíratelnost, schopnost držet na svislé ploše a jejich celkové vlastnosti. Z takto testovaných směsí pro každou formulaci byla na základě hodnocení všech sledovaných parametrů vybrána ta nejlepší, která byla následně aplikována na zkušební těleso pro zkoušku sálavým zdrojem tepla.

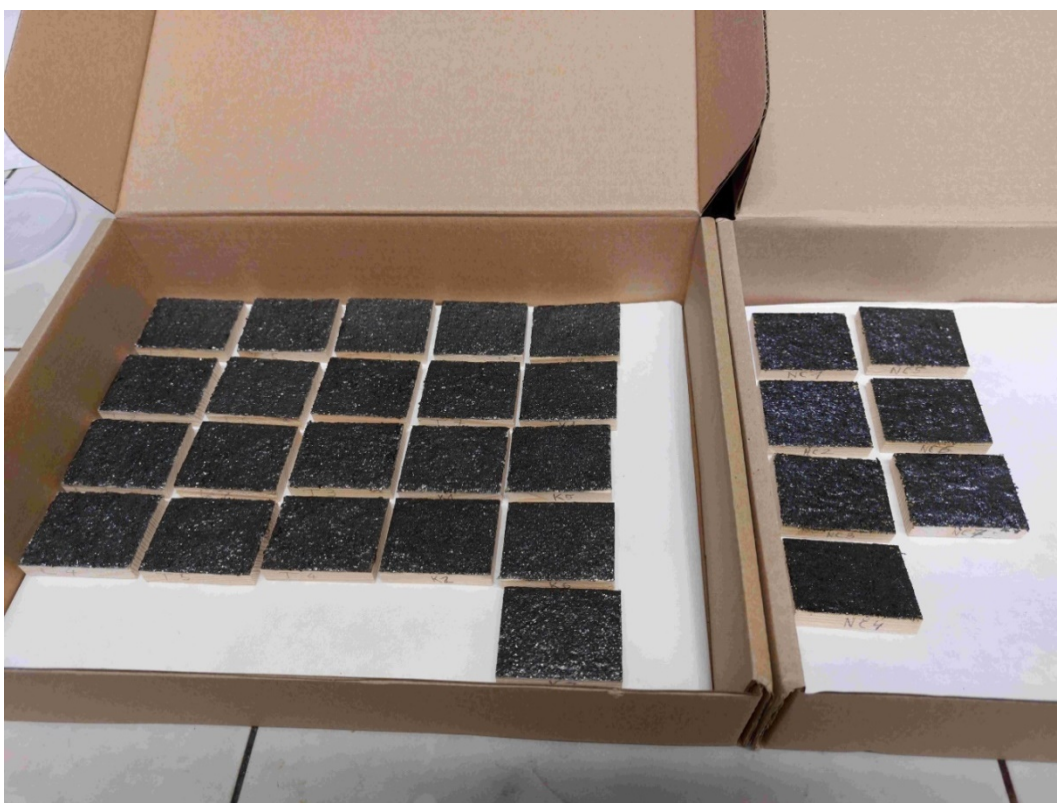
4.3 APLIKACE VYBRANÝCH FORMULACÍ NA ZKUŠEBNÍ VZORKY

Pro aplikaci surfaktantu s grafitem byla zvolena nejjednodušší, již odzkoušená metoda z předešlého testování, a to natírání směsí štětcem se syntetickými vlákny. Směs byla poměrně dobře roztíratelná, avšak docílení rovnoměrnosti nátěru bylo náročnější a vyžadovalo už určitou zručnost.

Další možnou metodou nanesení směsi bylo pomocí kovové špachtle. Touto metodou lze dosáhnout poměrně rovnoměrné vrstvy grafitu na povrchu dřeva. Lze ji

ovšem použit jen u některých formulací, kde směs není příliš pastózní nebo naopak málo viskózní.

Pro zkoušku sálavým zdrojem tepla bylo celkem připraveno 28 vzorků opatřených nátěrem vybraných formulací, tj. 7 vzorků od každé série lišící se druhem surfaktantu (obr. 14). Dále byly testovací vzorky dřeva natřeny jen surfaktantem, čímž byly připraveny tzv. referenční vzorky, pro zjištění termické odolnosti samotných surfaktantů. Množství aplikované formulace na danou plochu vzorku, tj. 40×50 mm, bylo v rozmezí 0,95–1,1 g. Kontrola probíhala vážením vzorku na analytických vahách a byl kladen důraz na rovnoměrnost nátěru.



Obrázek 14. Vzorky připravené ke zkoušce sálavým tepelným zdrojem.

4.4 ZKOUŠKA SÁLAVÝM TEPELNÝM ZDROJEM

Pro testování termické odolnosti vzorků ošetřených expandovatelným grafitem se surfaktanty, samotnými surfaktanty (referenčními vzorky) a neošetřenými vzorky (standards), byla zvolena metoda hmotnostního úbytku, která byla provedena v prostorách laboratoří Katedry protipožární ochrany Technické univerzity ve Zvolenu.

Testovací aparatura se skládala z přesných elektronických vah s označením Radwag PS 3500, od firmy RADWAG váhy s.r.o., ČR. Na těchto vahách byl umístěn podstavec s upínacím zařízením, na kterém ležel zkušební vzorek. Nad tímto vzorkem se ve vzdálenosti 4 cm nalézal tepelný infrazáříč (Ceramicx, Cork, Irsko) o elektrickém výkonu 1000 W, který po zahřátí vydával konstantní teplotu 686 °C (obr. 15).



Obrázek 15. Testovací aparatura pro zkoušku sálavým tepelným zdrojem.

Nejprve došlo k umístění zkušební vzorku na upínací zařízení a po započetí zkoušky se každou sekundu snímala hmotnost vzorku, která byla převáděna do počítačového programu RLAB (RADWAG Váhy s.r.o., ČR). Dále se zaznamenal čas počátku expandace grafitu a celá zkouška byla snímána termokamerou Fluke RSE (Fluke Corporation, Everett, USA), pomocí které bylo možné určit teplotu v kterémkoliv čase a libovolném bodu na povrchu vzorku. Po 10 minutách byla zkouška ukončena odebráním testovacího vzorku. Tímto způsobem bylo testováno celkem 43 vzorků (4 série po 7 vzorcích s nátěrem surfaktantů, 4 referenční série po 3 vzorcích s nátěrem samotných surfaktantů a 3 standardní vzorky neošetřeného smrkového dřeva).

5 ZPRACOVÁNÍ A VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ

S ohledem na množství a charakter dat bylo provedeno vyhodnocení pouze v programu MS Excel. V tomto programu byly vytvořeny sloupcové grafy pro porovnání relativního hmotnostního úbytku mezi vzorky ošetřenými samotnými surfaktanty a dále pak formulacemi s expandovatelným grafitem a surfaktanty. Pro detailní pohled na celý průběh zkoušky byly pro jednotlivé formulace vytvořeny spojnicové grafy se znázorněním relativního hmotnostního úbytku ošetřeného dřeva a rychlosti hoření.

5.1 APLIKACE A VÝBĚR VHODNÉ FORMULACE PRO ZKOUŠKU SÁLAVÝM TEPLEM

Testování všech definovaných formulací surfaktantů s expandovatelným grafitem bylo prováděno na zkušebních vzorcích smrkového dřeva. Hodnoceno bylo široké spektrum kritérií od samotné přípravy formulace, přes její vlastnosti a samotnou soudržnost s povrchem dřeva (tab. 3,4).

Tabulka 3. Přehled a kritéria hodnocení testovaných formulací Tylosy, Lovosy a Klucelu.

Surfaktant na bázi celulózy	Tylose MH 300		Lovosa TS 20			Klucel H		
roztok surfaktantu	1%	1%	1%	1%	4%	1%	1%	4%
hm% grafitu ve formulaci se surfaktantem	40	60	60	80	20	40	60	20
rozpuštnost surfaktantu	ve vodě při lab. T za současného míchání shlukování částic, po dostatečně dlouhé době dojde k dobrému rozmíchání (--) nejlépe surfaktant rozmíchat v malém množství horké vody a poté doředit na požadovanou koncentraci, tzn. rozpuštnost velmi dobrá v teplé vodě (+++)							
dispergace částic grafitu v surfaktantu	rovnoměrná (+++)	rovnoměrná (+++)	dobrá, ale horší než v případě Tylosy (++)	dobrá, ale horší než v případě Tylosy (++)	dobrá, ale horší než v případě Tylosy (++)	rovnoměrná (+++)	rovnoměrná (+++)	rovnoměrná (+++)
konzistence formulace-nátěru	řidká (-)	střední (++)	mírně řidká (-)	hustá, pastózní (-)	hustá, pastózní (-)	řidká (-)	hustá, pastózní (-)	dobrá (+)
nanášení (aplikace)	dobrá (++)	velmi dobrá (+++)	dobrá (++)	obtížněji se roztírá (-)	obtížněji se roztírá (-)	dobrá (++)	velmi dobrá (+++)	obtížněji se roztírá (-)

rovnoměrnost nátěru	velmi dobrá (+++)	dobrá (++)	dobrá (++)	nerovnoměrná (- -)	dobrá (++)	dobrá (++)	dobrá (++)	dobrá (++)
stékavost na svislých plochách	ano (- -)	ne (+++)	mírně ano (-)	mírně ano (-)	mírně ano (-)	ne (+++)	ne (+++)	ne (+++)
doba schnutí	dlouhá (- -)	delší (-)	dobrá (++)	dobrá (++)	delší (-)	dobrá (++)	dobrá (++)	delší (-)
soudržnost se dřevem po zaschnutí	dostatečná (+)	dostatečná (+)	velmi dobrá (+++)	velmi dobrá (+++)	velmi dobrá (+++)	dostatečná (+)	velmi dobrá (+++)	velmi dobrá (+++)
doporučeno/nedoporučeno	ano	ANO	ANO	spíše ne	ano	spíše ano	ANO	ano

Poznámka: (+++) nejlepší hodnocení (- -) nejhorší hodnocení

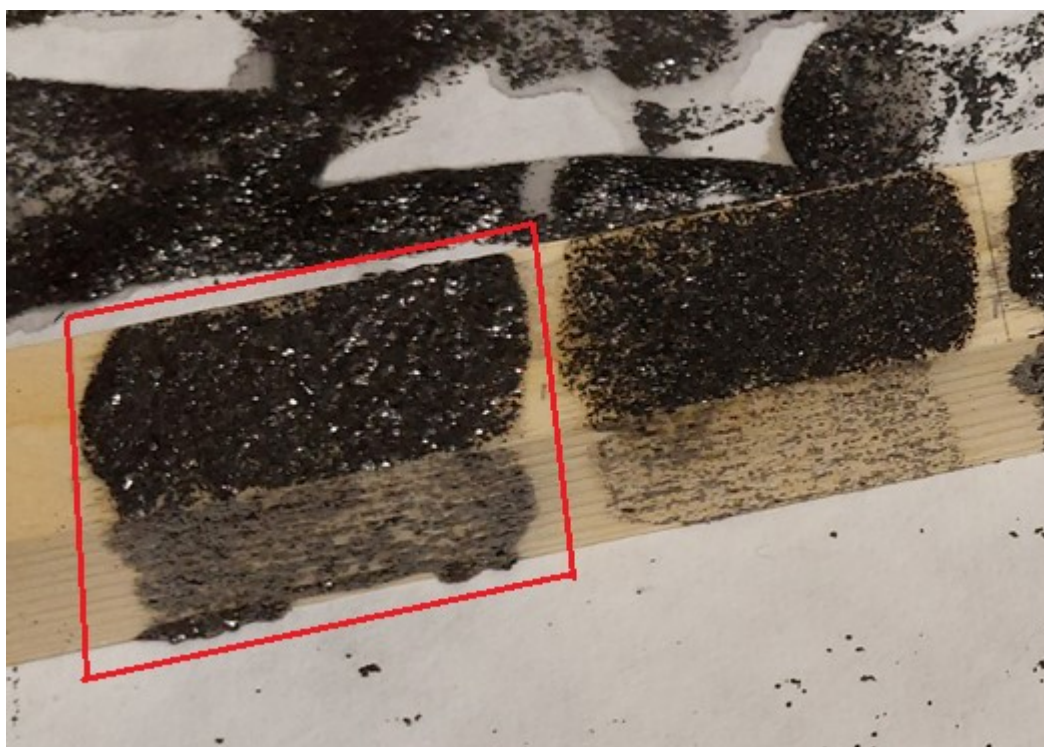
Tabulka 4. Přehled a kritéria hodnocení testovaných formulací Klucelu a CNC.

Surfaktant na bázi celulózy	Klucel H		CNC v 5% roztoku NaOH			
	1% s EtOH	4% s EtOH	2%	2%	4%	4%
roztok surfaktantu						
hm% grafitu ve formulaci se surfaktantem	90	90	60	80	60	80
rozpuštnost surfaktantu	velmi dobré rozptýlení částic, pojme vysoký obsah grafitu, ale částice se nerozpouštějí, usazují se (+)		ve studeném roztoku NaOH dobrá rozpuštnost CNC za současného promíchání (++)			
dispergace částic grafitu v surfaktantu	tvoří menší shluky a grafit se usazuje na dně (- -)		dostatečná, tendence usazování (+)	dobrá, tendence usazování (++)	dostatečná, tendence usazování (+)	dostatečná, tendence usazování (+)
konzistence formulace-nátěru	dobrá (+)		hustá, pastózní (-)	hustá, pastózní (-)	hustá, pastózní (-)	hustá, pastózní (-)
nanášení (aplikace)	špatně se roztírá (- -)		obtížněji se roztírá (-)	obtížněji se roztírá (-)	horší (- -)	horší (- -)
rovnoměrnost nátěru	dobrá (++)		dostatečná (+)	dostatečná (+)	nerovnoměrná (- -)	nerovnoměrná (- -)
stékavost na svislých plochách	ano (- -)		ne (+++)	ne (+++)	ne (+++)	ne (+++)
doba schnutí	rychlá (+++)		dobrá (++)	dobrá (++)	dobrá (++)	dobrá (++)
soudržnost se dřevem po zaschnutí	špatná (- - -)		velmi dobrá (+++)	velmi dobrá (+++)	velmi dobrá (+++)	velmi dobrá (+++)
doporučeno/nedoporučeno	NE	NE	ano	ANO	ano	ano

Poznámka: (+++) nejlepší hodnocení (- - -) nejhorší hodnocení

5.1.1 FORMULACE TERMOGRAFIT-TYLOSA

Aplikace na vzorky ukázala, že varianta s 40 hm.% grafitu ve formulaci s 1% Tylosou je příliš řídká a stéká ze svislých ploch (obr. 16). Proto byla vybrána varianta s 60 hm.% grafitu ve formulaci, která měla optimální viskozitu a rovnoměrně se roztírala. Oproti předešlým nátěrům byla v tomto případě pozorována delší doba schnutí, avšak soudržnost se dřevem po zaschnutí byla dostatečná.



Obrázek 16. Testované formulace Termografit-Tylosa (vybraná formulace vlevo).

5.1.2 FORMULACE TERMOGRAFIT-LOVOSA

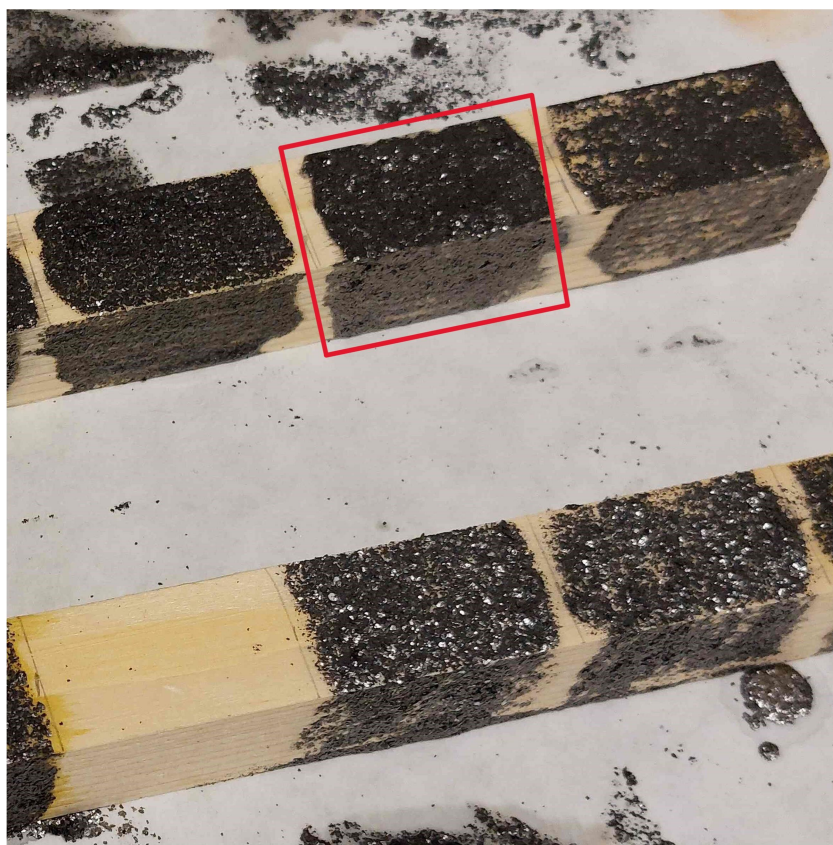
Po nanesení nátěru na testovací vzorky byla shledána jako nejvhodnější formulace 1% roztoku tohoto surfaktantu s 60 hm.% grafitu, neboť na rozdíl od ostatních vykazovala dobrou roztíratelnost a nátěr nestékal ze svislých ploch. Soudržnost se dřevem po zaschnutí byla velmi dobrá (obr. 17).



Obrázek 17. Testované formulace Termografit-Lovosa (vybraná formulace nahoře úplně vlevo).

5.1.3 FORMULACE TERMOGRAFIT-KLUCEL

Během aplikace byly zjištěny neuspokojivé výsledky s roztíráním u formulací s etanolem, kdy tyto směsi stékaly ze svislých ploch, jejich soudržnost se dřevem po zaschnutí nebyla dobrá a velmi špatně se s nimi pracovalo. Naopak formulace rozpuštěné v destilované vodě byly dobře roztíratelné, nestékaly ze svislých ploch a měly dobrou soudržnost. Nejlepších výsledků bylo dosaženo s 1% roztokem surfaktantu s 60 hm.% grafitu ve formulaci (obr. 18).



Obrázek 18. Testované formulace Termografit-Klucelu (vybraná formulace nahoře uprostřed)

5.1.4 FORMULACE TERMOGRAFIT-NANOCELULÓZA (CNC)

Po aplikaci na testovací vzorky byl jako nejvhodnější vybrán 4% roztok surfaktantu nanocelulózy s 80 hm.% grafitu ve formulaci. U tohoto poměru bylo dosaženo uspokojivé roztíratelnosti a nátěr nestékal ze svislých ploch. Jeho soudržnost se dřevem po zaschnutí byla velmi dobrá. U všech testovaných formulací z nanocelulózy bylo zaznamenáno zbarvení natíraného dřeva do žluté barvy (obr. 19) pravděpodobně působením hydroxidu sodného.



Obrázek 19. Testované formulace Termografit-Nanocelulóza (vybraná formulace druhá zprava).

5.2 ZKOUŠKA SÁLAVÝM TEPELNÝM ZDROJEM

Průběh zkoušky u vzorků ošetřených formulacemi s expandovatelným grafitem měl u všech použitých surfaktantů shodný začátek, kdy po přibližně 20 sekundách začal použitý expandovatelný grafit (EPINIKON 25K+180) bouřlivě expandovat po dosažení jeho startovací teploty 180–220 °C (obr. 20). Čas začátku expandace byl u všech vzorků přibližně stejný bez ohledu na použitý surfaktant. Po rychlém expandování se vytvořila přibližně 20 mm silná izolační vrstva, která povrch dřeva spolehlivě chránila před další termickou degradací.



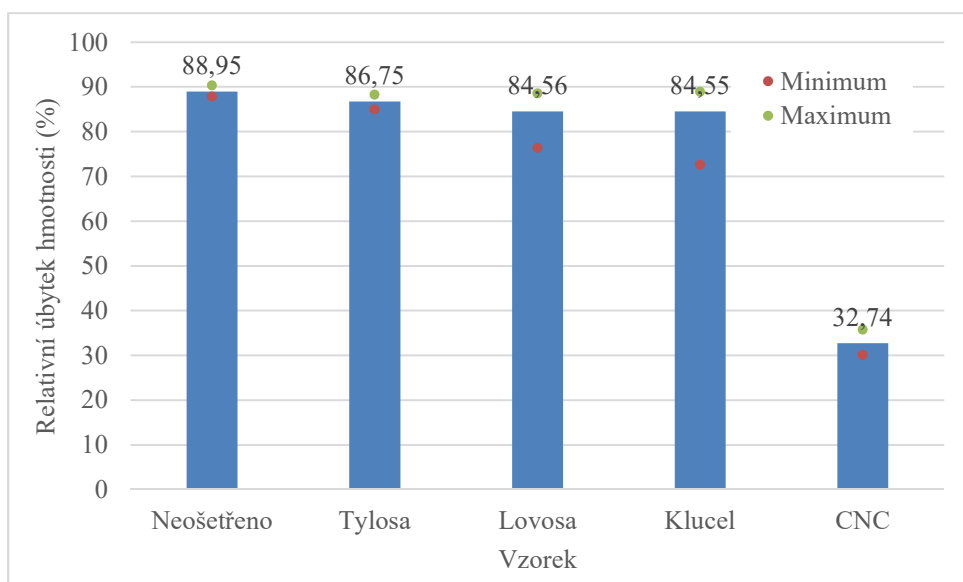
Obrázek 20. Expandovaný grafit ve formulaci s Klucelcem na vzorku smrkového dřeva po dosažení jeho startovací teploty.

Zde se však projeví rozdíly mezi testovanými surfaktanty derivátů celulózy a nanocelulózy, neboť použité deriváty celulózy, tedy Tylosa, Lovosa, a Klucel neměly příliš velký vliv na soudržnost již expandovaného grafitu, v důsledku čehož jeho krajní vrstvy začaly odpadávat a tato izolační vrstva nebyla dostatečně soudržná. To nebyl příliš velký problém v testovacích podmínkách, kdy byl vzorek položen vodorovně a působil na něj pouze zdroj sálavého tepla, ovšem při reálném použití by po jeho expandaci velká část izolační vrstvy odpadla, a to zejména ze svislých ploch, což by vedlo k velkému snížení jeho účinnosti jako retardéru hoření. Naopak velmi dobré výsledky byly pozorovány u testovacích vzorků se surfaktantem v podobě nanocelulózy. Zde i po expandování byla grafitová vrstva soudržná a byla dostatečně vázána k povrchu dřeva, v důsledku čehož za celou zkoušku odpadlo jen velmi malé procento expandovaných částic grafitu. I přes výše zmíněné nedostatky derivátů celulózy se soudržností expandovaného grafitu, byly všechny testovací vzorky dřeva velmi účinně chráněny před termickou degradací a to po celou dobu zkoušky. U

žádného z testovaných vzorků ošetřených směsí expandovatelného grafitu se surfaktantem nedošlo po celou dobu zkoušky ke vznícení vzorku.

5.2.1 ZJIŠTĚNÉ RELATIVNÍ HMOTNOSTNÍ ÚBYTKY OŠETŘENÝCH VZORKŮ

Ze všech měření zkoušky sálavým tepelným zdrojem byla v čase 0–600 sekund zaznamenána aktuální hmotnost vzorků. Pro lepší přehlednost se při vyhodnocení výsledků pracovalo s hodnotou hmotnosti v každé 10. sekundě zkoušky. Z těchto hodnot byl následně vypočítán procentuální hmotnostní úbytek, a to jak pro vzorky ošetřené samotnými surfaktanty (obr. 21), tak pro vzorky ošetřené formulacemi tvořenými surfaktanty v kombinaci s expandovatelným grafitem (obr. 22).



Obrázek 21. Relativní hmotnostní úbytek vzorků ošetřených samotnými surfaktanty v porovnání se vzorkem neošetřeným (standardem).

Průměrná hodnota relativního hmotnostního úbytku neošetřeného smrkového dřeva během celé zkoušky sálavým tepelným zdrojem trvajícím 600 sekund byla přibližně 89 %. Výsledky pro vzorky ošetřené surfaktanty (obr. 21) ukazují, že samotné deriváty celulózy, tedy Klucel, Tylosa a Lovosa, mají na termickou ochranu dřeva pouze minimální vliv a v porovnání s neošetřeným dřevem bylo dosaženo zlepšení relativního hmotnostního úbytku maximálně o 4,4 %. Lovosa a Klucel mají téměř totožný efekt, přičemž Tylosa je vůči termickému působení nejméně účinná, tj. zlepšení pouze o 2,2 %. Naproti tomu velmi dobrých výsledků bylo dosaženo u nanocelulózy (CNC), kdy

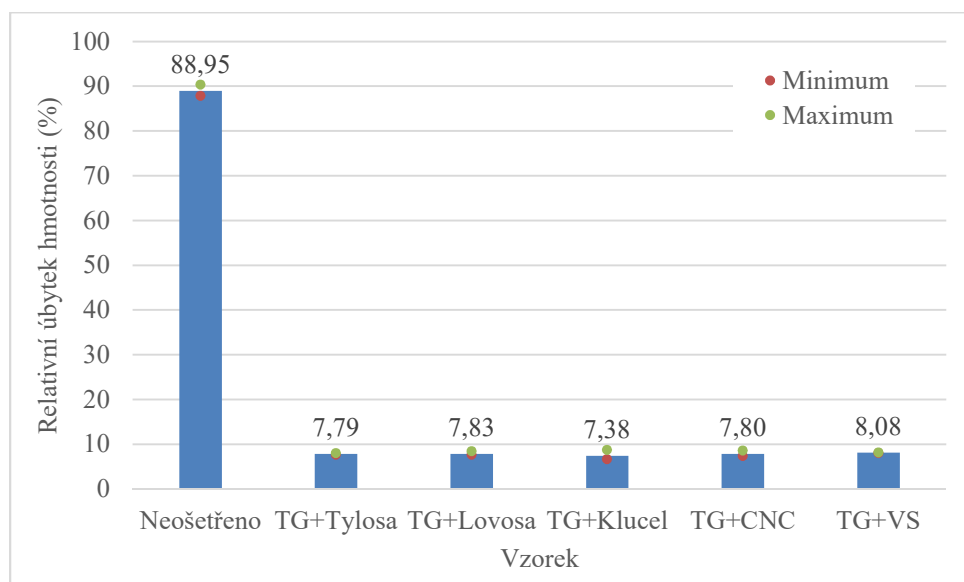
tento surfaktant nejen, že dokázal na rozdíl od ostatních zamezit hoření vzorků po celou dobu zkoušky, ale i jeho výsledky relativního hmotnostního úbytku jsou velmi příznivé. Samotná nanocelulóza zajišťuje více než dvojnásobně vyšší ochranu materiálu před účinkem ohně oproti vzorkům neošetřeným, tzn. že úbytek hmotnosti při zkoušce sálavým tepelným zdrojem byl o přibližně 56 % nižší než v případě standardního neošetřeného vzorku.

V následujícím grafu (obr. 22) je znázorněn relativní úbytek hmotnosti pro vzorky ošetřené formulacemi tvořenými expandovatelným grafitem a surfaktanty v porovnání se standardním neošetřeným vzorkem a se vzorkem ošetřeným formulací z expandovatelného grafitu s vodním sklem, na jejíž výzkum se zaměřili na Technické univerzitě ve Zvolenu. Na tento vzorek byl použit stejný expandovatelný grafit 25 K + 180 a jako surfaktant byl zvolen koncentrovaný vodný roztok vodního skla (křemičitan sodný). U tohoto vzorku byla ovšem provedena mírně odlišná aplikace, kdy po nanesení formulace na dřevo a jejím zaschnutí, došlo ještě k následnému nanesení samotného surfaktantu na ošetřený vzorek.

U všech ošetřených vzorků bylo dosaženo velmi dobrých výsledků bez ohledu na použitý surfaktant. Nejlepších hodnot dosáhla formulace TG+Klucel, kdy tento vzorek ztratil jen o 7,38 % své hmotnosti, poté následovaly formulace TG+Tylosa, TG+CNC a TG+Lovosa, jejichž výsledky 7,79%, 7,80 % a 7,83 % se liší zanedbatelně. Jen nepatrně vyšší procentuální úbytek hmotnosti byl zaznamenán u vzorku ošetřeného surfaktantem z vodního skla, u kterého došlo k poklesu hmotnosti o 8,08 % (Kmeťová et al. 2023), ovšem stále se nejedná se o významný rozdíl oproti surfaktantům na bázi celulózy. Je zde ovšem třeba podotknout, že vzorky s vodním sklem byly tímto surfaktantem ošetřeny ještě povrchově. Pokud by tedy byly i námi zkoumané formulace opatřeny ještě tímto dodatečným nátěrem, mohly by být retardační účinky silnější, ztráty relativní hmotnosti nižší a rozdíly s porovnávaným vodním sklem významnější ve prospěch derivátů celulózy.

Z hlediska nejlepších hodnot relativního úbytku hmotnosti by bylo možné doporučit Klucel jako nejvhodnější surfaktant a to i kvůli jeho nižší ceně oproti nanocelulóze. Cena Klucelu by navíc mohla být ještě snížena použitím jeho dostupnější varianty o nižší viskozitě za předpokladu stejných surfaktačních účinků (Klucel M nebo dokonce Klucel G), se kterou by se při přípravě formulace pracovalo jistě mnohem lépe než s dosti viskózním typem H.

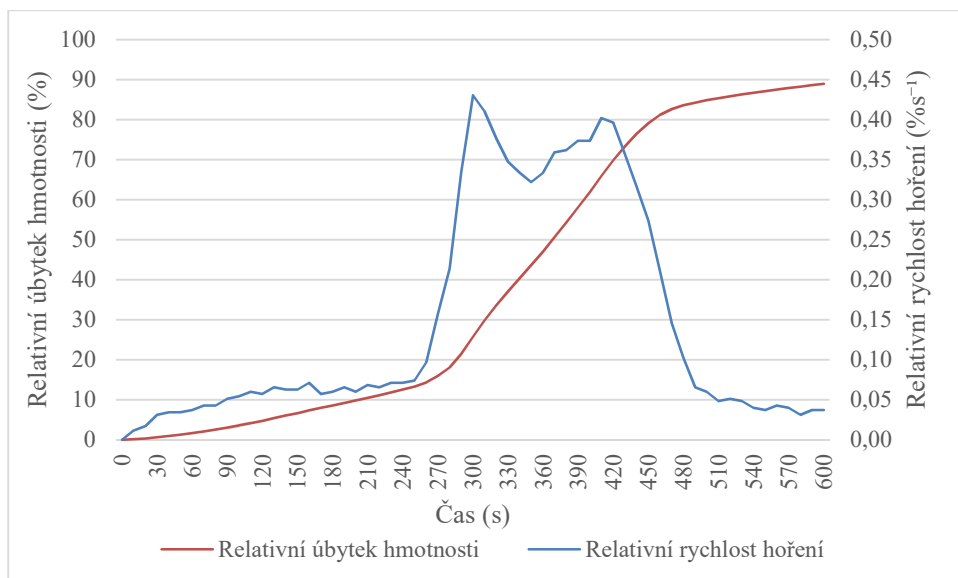
CNC naproti tomu vykazovala nejlepší vlastnosti z hlediska soudržnosti vrstvy grafitu. Problém soudržnosti grafitu by bylo do budoucna možné řešit výše zmíněnou metodou použitou na vzorek s vodním sklem, kdy byly nátěry formulací na závěr přetírány ještě samotným surfaktantem pro stabilizaci a lepší soudržnost.



Obrázek 22. Relativní hmotnostní úbytek vzorků ošetřených formulacemi tvořenými expandovatelným grafitem a surfaktanty v porovnání se vzorkem neošetřeným (standardem).

5.2.2 PRŮBĚH RELATIVNÍHO ÚBYTKU HMOTNOSTI A RELATIVNÍ RYCHLOSTI HOŘENÍ

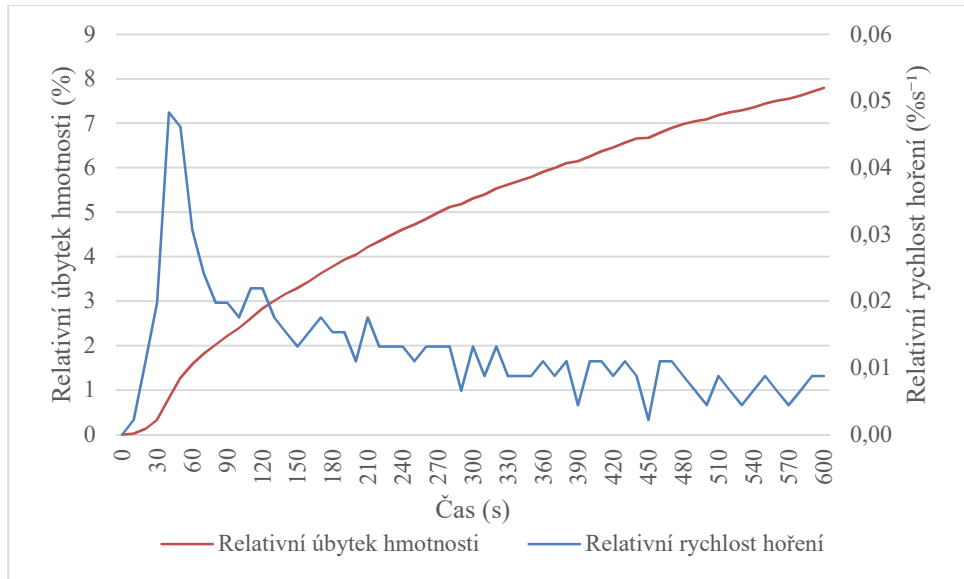
Na následujících grafech (obr. 23-28) je pro jednotlivé série všech testovaných vzorků samostatně zobrazen průběh relativního úbytku hmotnosti a relativní rychlosti hoření. U neošetřených (standardních) vzorků je z grafu (obr. 23) jasně patrný začátek hoření vzorku přibližně v 260. sekundě zkoušky, kdy křivka rychlosti hoření zaznamenala nejvyšší nárůst a rovnoměrně s tím narůstá i hmotnostní úbytek. Naopak konec hoření vzorků je patrný přibližně v 420. sekundě, od které křivka rychlosti hoření zaznamenala významný rychlý pokles a křivka hmotnostního úbytku již nenarůstá tak významným způsobem.



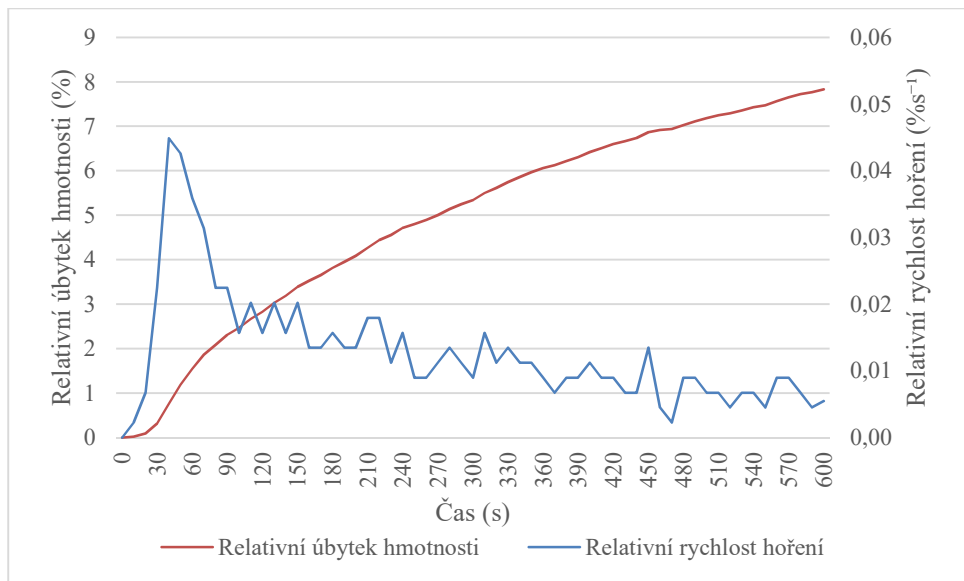
Obrázek 23. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření neošetřených (standardních) vzorků

U všech vzorků ošetřených formulacemi tvořenými expandovatelným grafitem a surfaktantem si můžeme všimnout podobného průběhu, kdy téměř od začátku zkoušky dochází k výraznému růstu křivky rychlosti hoření až do 40–50 sekundy, v které tato křivka začne naopak výrazně klesat a poté má až do konce zkoušky slábnoucí tendenci. Tento průběh je pravděpodobně způsoben expandací grafitu, která probíhala přibližně od 20 sekundy zkoušky a byla dokončena přibližně v 50 sekundě, kdy už byla izolační vrstva grafitu dostatečně silná na to, aby vzorek účinně chránila před tepelným zdrojem. Toho si lze povšimnout i na křivce relativního hmotnostního úbytku, která má postupně až do 50. sekundy výrazně rostoucí tendenci, ovšem po 50. sekundě se její průběh stabilizuje a až do konce zkoušky je její rostoucí charakter oproti první fázi mírnější.

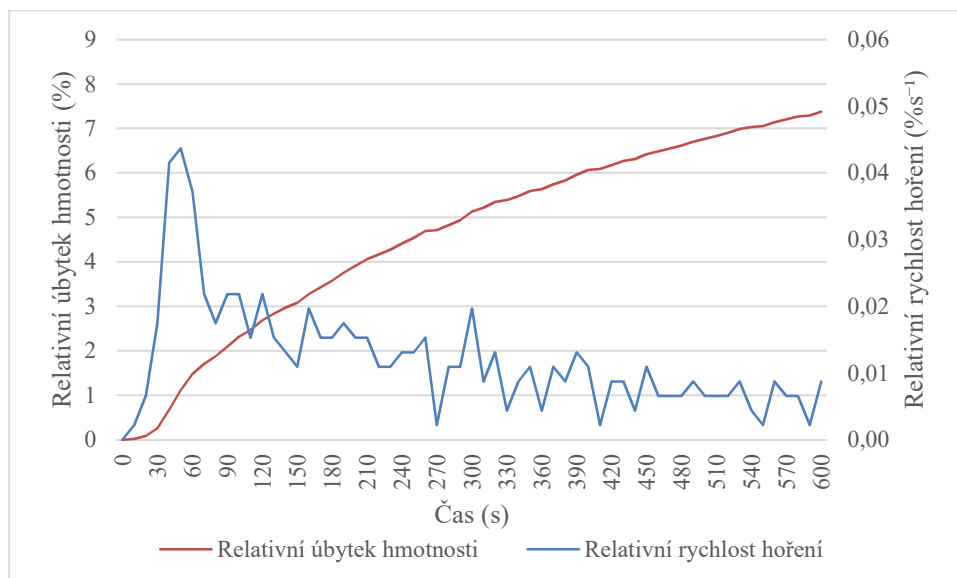
Tento u všech vzorků obdobný průběh, je způsoben použitím stejného typu expandovatelného grafitu ve všech formulacích a rozdílné testované surfaktanty na tyto vlastnosti nemají stěžejní vliv. Použité surfaktanty však mají zásadní vliv jak na soudržnost se dřevem, tak samotné vrstvy grafitu, což bude vyhodnoceno v další kapitole. Mírně odlišný průběh lze pozorovat u vzorku s vodním sklem (Kmeťová et al. 2023), zde si můžeme všimnout mírně posunutého maximálního bodu rychlosti hoření, jehož vrchol je přibližně v 55 sekundě a následné klesání není tak prudké, jako v případě ostatních vzorků (obr. 28). Toto je pravděpodobně způsobeno anorganickou podstatou a vlastnostmi vodního skla, které po začátku zkoušky nedovolilo expandovatelnému zvětšit svůj objem v takové rychlosti, jako v případě derivátů celulózy a nanocelulózy.



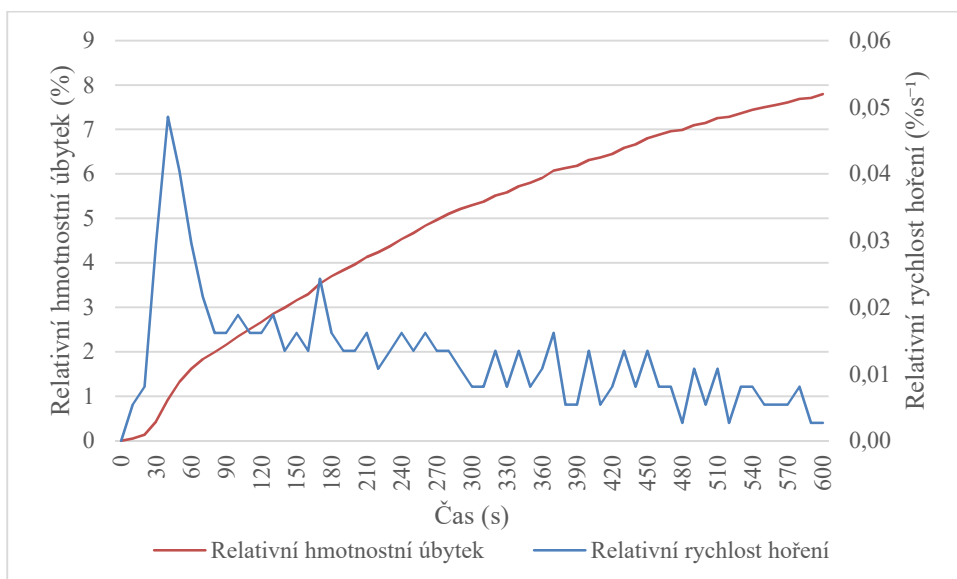
Obrázek 24. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+Tylosa.



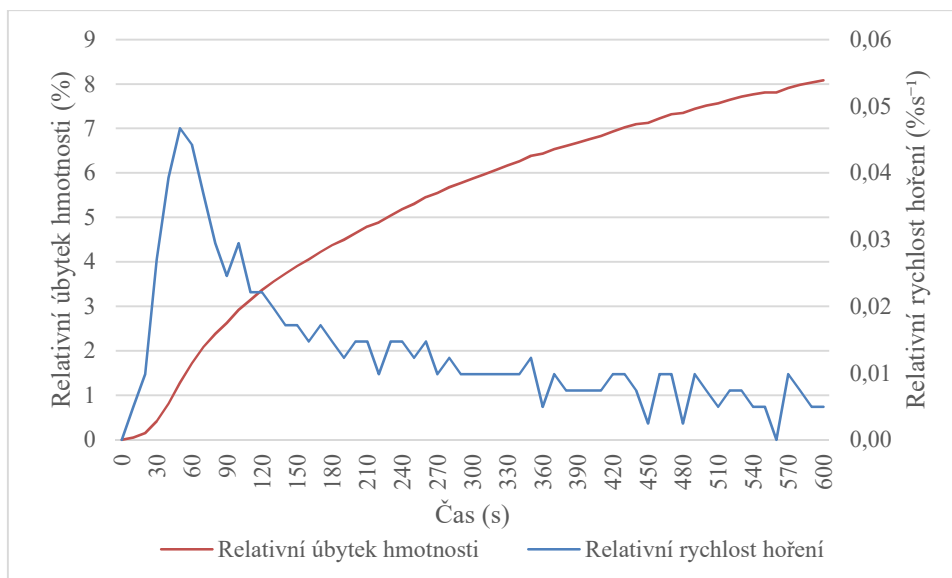
Obrázek 25. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+Lovosa.



Obrázek 26. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+Klucel.



Obrázek 27. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+CNC.



Obrázek 28. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+VS.

5.2.3 HODNOCENÍ SOUDRŽNOSTI RETARDAČNÍ VRSTVY

Při porovnání všech ošetřených vzorků po dokončení zkoušky sálavým zdrojem tepla bylo provedeno zhodnocení jejich schopnosti pojit již expandovaný grafit k povrchu dřeva a jeho celkové soudržnosti. Tato zkouška spočívala v prostém otočení vzorku kolem své osy, tak aby nevázaný grafit z povrchu odpadl.

Tato zkouška potvrdila pozorování již během samotné zkoušky, a to že v případě použití derivátů celulózy jako surfaktantu není grafit zcela vázán k povrchu dřeva po jeho expandování a grafitová vrstva nátěru není dostatečně soudržná (obr. 29). Tento nedostatek by se však v budoucnu mohlo podařit odstranit například jiným způsobem aplikace surfaktantu či jeho pozměněným složením. Mnohem lepších výsledků však bylo docíleno v případě formulace využívající jako surfaktant nanocelulózu, kdy po otočení vzorku kolem své osy většina grafitu zůstala poutaná k povrchu dřeva a expandovaná grafitová vrstva byla vzájemně soudržná. V případě dalšího důkladnějšího výzkumu použití nanocelulózy jako surfaktantu k pojení expandovatelného grafitu by s největší pravděpodobností bylo možné docílit ještě lepších výsledků.



Obrázek 29. Vzorky s vrstvou expandovaného grafitu po testu soudržnosti se dřevem a kompaktnosti vrstvy (zleva nanocelulóza, Klucel, Tylosa, nahoře Lovosa).

Jako velice efektivní se ukázal postup, který již v předešlém testování expandovatelného grafitu (Kmeťová et al. 2023) zvolili na Technické univerzitě ve Zvolenu. Při tomto způsobu ošetření dřeva retardační vrstvou termografitu, je povrch dřeva natřen nejdříve samotným surfaktantem (v případě TUZVO vodným sklem) pomocí štětce a následně se přes síto přisypává odměřené množství grafitu. Tímto způsobem dojde k rovnoměrnému rozptřeni vrstvy grafitu na povrch vzorku a navíc je postup rychlý a snadno aplikovatelný. Po zaschnutí, které trvá 3–4 hodiny, grafit na vzorku velmi dobře drží. Pokud je navíc takto ošetřený vzorek po zaschnutí směsi ještě následně jednou přetřen samotným surfaktantem, má to příznivé vlastnosti na jeho soudržnost při vystavení vysokým teplotám.

I přesto, že námi připravené formulace byly vytvořeny rozptýlením, resp. rozmícháním, částic grafitu v roztocích surfaktantů, a tudíž by už po aplikaci nátěrem tyto částice měly být ze všech stran surfaktantem pokryté, stálo by v další fázi výzkumu provedení dodatečného povrchového nátěru čistým surfaktantem, který by mohl zvýšit finální soudržnost grafitové vrstvy po expandaci, za zkoušku.

6 ZÁVĚR

V rámci literární rešerše byly nejprve stručně shrnuty poznatky o současně používaných retardérech hoření dřeva se zaměřením na jejich novodobé alternativy. Byl popsán expandovatelný grafit z hlediska jeho unikátních retardačních vlastností a samotný expanzní mechanismus. V souvislosti s ním byly uvedeny i výzkumy, které se dosud zabývaly expandovatelným grafitem jako možným retardérem hoření dřeva. Na závěr literární rešerše byla pozornost věnována surfaktantům a jejich důležitosti při pojení dřeva a expandovatelného grafitu. Konkrétně byly popsány 3 vybrané deriváty celulózy a nanocelulóza, které byly následně testovány v experimentální části práce.

Cílem výzkumu provedeného v rámci experimentální části práce bylo nalezení vhodného surfaktantu, který by pevně vázal expandovatelný grafit na povrchu dřeva a zároveň ho držel soudržný i po jeho expandaci. Na základě tohoto zadání byly vytipovány 3 deriváty celulózy (Tylosa MH 300, Lovosa TS 20, Klucel H) a nanocelulóza (CNC). Důvodem tohoto výběru bylo jejich složení, které se nejvíce přibližuje samotnému dřevu, jsou na přírodní bázi a navíc biodegradovatelné. Nejprve došlo k testování nejvhodnějších poměrů koncentrace roztoků surfaktantů a procentuálního zastoupení grafitu ve formulaci s ohledem na to, aby výsledná formulace splňovala dobrou rozpustnost surfaktantu, rovnoměrnou dispergaci částic grafitu v surfaktantu, vhodnou konzistenci nátěru, snadnou aplikaci, rovnoměrnost nátěru, nestékavost ze svislých ploch a soudržnost se dřevem po zaschnutí. Z tohoto testování vzešla od každé série surfaktantu nejlepší formulace, konkrétně u Tylosy, Lovosy a Klucelu 1% roztok surfaktantu s 60 hm.% grafitu ve formulaci a u nanocelulózy 4% roztok surfaktantu s 80 hm.% grafitu ve formulaci.

Tyto formulace byly použity k ošetření vzorků smrkového dřeva a následně podrobeny zkoušce sálavým zdrojem tepla. Byla ověřena účinnost jak vytvořených formulací, tak i samotných surfaktantů, z hlediska jejich termické odolnosti. Dále byla hodnocena i celková efektivita pojení již expandovaného grafitu s povrchem dřeva a soudržnost grafitové vrstvy po expandaci. Všechny testované formulace, resp. retardační nátěry, vykazovaly velmi dobré výsledky požární ochrany dřeva, víceméně bez ohledu na použitý surfaktant, jak je doloženo grafy relativního hmotnostního úbytku a relativní rychlosti hoření vzorků, kde jsou mezi jednotlivými formulacemi pouze

zanedbatelné rozdíly. Konkrétně nejlepších výsledků, tedy nejnižšího relativního hmotnostního úbytku, dosáhly vzorky ošetřené formulací TG+Klucel (pokles o 7,38 hm.%). Formulace TG+Tylosa, TG+CNC a TG+Lovosa zajistily jen o něco málo vyšší ztrátu relativního hmotnostního úbytku vzorků, tj. 7,79, 7,80 a 7,83 %. Pro srovnání byla do výsledků zahrnuta ještě formulace TG+vodní sklo, vyvinutá na Technické univerzitě ve Zvolenu, která dosahovala hodnot 8,08 % relativního hmotnostního úbytku. Neošetřené vzorky smrkového dřeva vykazovaly hodnot 88,95 % relativního hmotnostního úbytku.

V případě hodnocení samotných surfaktantů z hlediska protipožární ochrany výsledky práce ukázaly, že samotná nanocelulóza zajišťuje významnou ochranu materiálu před účinkem ohně oproti vzorkům neošetřeným, tzn. že úbytek hmotnosti při zkoušce sálavým tepelným zdrojem byl o přibližně 56 % nižší než v případě standardního neošetřeného vzorku. Samotné ethery celulózy měly na termickou ochranu dřeva pouze minimální vliv a v porovnání s neošetřeným dřevem bylo dosaženo snížení relativního hmotnostního úbytku do 5 %.

Po skončení zkoušky sálavým zdrojem tepla byly vzorky ještě jednoduše otestovány z hlediska soudržnosti již expandovaného grafitu. V této zkoušce vzorky ošetřené formulacemi se surfaktanty v podobě etherů celulózy nedosahovaly tak dobrých výsledků, neboť expandovaný grafit odpadal z povrchu dřeva a netvořil zcela kompaktní vrstvu. Naopak kontrola vzorků ošetřená formulací využívající jako surfaktant nanocelulózu ukázala, že je nanocelulóza schopná udržet grafit dostatečně soudržný i po jeho expandaci a zároveň zůstalo zachováno jeho spojení s povrchem dřeva. Na problematiku soudržnosti by se měly zaměřovat další fáze výzkumu, neboť je zde velký potenciál pro její zlepšení. Konkrétním krokem by mohlo být například přetření zaschlé retardační vrstvy formulace samotným surfaktantem.

Tato práce ukázala nové možnosti řešení problému pojení expandovatelného grafitu s povrchem dřeva, a to za pomoci přírodních a biokompatibilních látek, které do systému dřevo-termografit nepřinášejí téměř žádné další chemikálie. K tomu, aby byl zmíněný retardér hoření dřeva v praxi dobře použitelný a komerčně dostupný, zbývá vyřešit ještě mnoho otázek - od způsobu aplikace formulace v praxi, doladění nevhodnějších koncentrací roztoků surfaktantů a podílu surfaktantu k množství částic termografitu ve formulaci, zlepšení soudržnosti grafitu po expandaci atd. Pokud by se výzkum dále ubíral směrem využívajícím nanocelulózu, komplikací mohou být i vyšší

finanční náklady na formulaci (cena nanocelulózy je v současné době například oproti Klucelu téměř 14× dražší za jeden kilogram). Avšak z důvodu stále se rozrůstajícího využití tohoto perspektivního materiálu v mnoha odvětvích se dá výhledově předpokládat i jeho lepší dostupnost.

Další související výzkum rozšiřující poznatky z námi provedeného experimentu již probíhá – Bc. Jakub Āoupal ve své diplomové práci „Výběr vhodného druhu komerčně dostupného expandovatelného grafitu v oblasti protipožární ochrany dřeva“ testuje různé druhy komerčně dostupného expandovatelného grafitu ve formulaci se zde nejlépe hodnocenou nanocelulózou. Jeho cílem je připravit optimální nátěr splňující všechny potřebné požadavky vhodného retardéru hoření dřeva i s ohledem na soudržnost vrstvy nátěru se dřevem po expandaci grafitu. Různé druhy termografitu, resp. jeho různé velikosti částic či startovací teploty, mohou ještě vylepšit dosavadní navrženou formulaci TG+CNC, kde byl jako termografít použit na českém trhu dostupný typ 25 k + 180 od firmy Epinikon a.s.

Zajímavou možností by rovněž bylo smíchat dva druhy expandovatelného grafitu se stejnou startovací teplotou ale jinou velikostí částic. Je možné předpokládat, že takováto formulace by po expandování vytvořila kompaktnější vrstvu, která by mohla mít příznivý vliv na termickou ochranu vzorku a na soudržnost expandované vrstvy.

Pokud by se podařilo dokončit vývoj tohoto retardéru hoření dřeva, předpokládá se, že by mohl mít oproti současným na trhu dostupným přípravkům pravděpodobně nejlepší vlastnosti z hlediska protipožární ochrany (retardační účinek nejen grafitu, ale i surfaktantu) i biokompatibility, neboť se jedná o formulaci založenou na zcela přírodní bázi. Z důvodu absence dalších doprovodných chemických látek by navíc bylo po úspěšných souvisejících testech možné garantovat, že struktura a vlastnosti dřeva nebudou tímto retardérem hoření z dlouhodobého hlediska nežádoucím způsobem významně ovlivňovány.

7 SEZNAM LITERATURY A POUŽITÝCH ZDROJŮ

BAI, GANG; GUO, CHUIGEN; LI, LIPING. Synergický účinek intumescentního zpomalovače hoření a expandovatelného grafitu na mechanické a nehořlavé vlastnosti kompozitů dřevitá moučka-polypropylen. *Konstrukce a stavební hmoty*, 2014, 50: 148-153

BARNETT, J.R.; JERONIMIDIS, G. (ed.). Wood quality and its biological basis. CRC Press, 2003

CELLULOSE LAB. CNC (Cellulose nanocrystals) or NCC (nanocrystalline Cellulose). celluloselab.com [online]. 2024. Dostupné z: <https://www.celluloselab.com/our-products/cnc-ncc-cellulose-nanocrystals/>

COSTES, L.; LAOUTID, F.; BROHEZ, S.; & DUBOIS, P. Bio-based flame retardants: When nature meets fire protection. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2017, 117: 1-25

DUFRESNE A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial. *Mater. Today*, 16 (2013), pp. 220-227

DUQUESNE, S., BRAS, M. L., BOURBIGOT, S., DELOBEL, R., VEZIN, H., CAMINO, G., ... & ROELS, T. Expandable graphite: a fire retardant additive for polyurethane coatings. *Fire and materials*, 2003, 27.3: 103-117

ĎUROVIČ, M. Restaurování a konzervování archiválií a knih. Paseka. s. 536. 2002. ISBN 80-7185-383-6

EPINIKON. Expandovatelný grafit. epinikon.cz [online]. 2019. Dostupné z: <https://www.epinikon.cz/expandovatelný-grafit>

KIM, J., OH, S., KIM, H., KIM, B., JEON, K. J., & YOON, S. H. Expanding characteristics of graphite in microwave-assisted exfoliation. In: *Scientific Cooperations International Workshops on Engineering Branches*. 2014. str. 273-277

KLOIBER, M., FRANKL, J., DRDÁCKÝ, M., BRYSCERN, J., TIPPNER, J., & KUCEROVÁ, I. Change of mechanical properties of Norway Spruce wood due to degradation caused by fire retardants. *Wood research* 2010, 55 (4), 23–38

KMEŤOVÁ, E.; KAČÍK, F.; KUBOVSKÝ, I.; & KAČÍKOVÁ, D. Effect of Expandable Graphite Flakes on the Flame Resistance of Oak Wood. *Coatings*, 2022, 12.12: 1908

KMEŤOVÁ E; KAČÍKOVÁ D; JURČYKOVÁ T; KAČÍK F. Vliv různých typů expandovatelného grafitu na tepelnou odolnost smrkového dřeva. *Nátěry*. 2023; 13(7):1181. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/coatings13071181>

- KRESHECK, GORDON C.** Povrchově aktivní látky. In: *Water A Comprehensive Treatise: Aqueous Solutions of Amphiphiles and Macromolecules*. Boston, MA: Springer USA, 1975. str. 95-167
- KRUSTAshop.** Zahušťovač a stabilizační činidla. Krustashop.cz [online]. 2020. Dostupné z: <https://www.krustashop.cz/zahustovadla-a-stabilizacni-cinidla>
- KUBIČKA, R.; ZELINGER, J.** Výkladový slovník. Grada. s. 344. 2004. ISBN 978-80-247-9046-6
- KULSHRESHTHA, A.K.; VASILE, C. (ed.).** *Handbook of polymer blends and composites*. iSmithers Rapra Publishing, 2002
- LUKEŠOVÁ, I.** Aplikace uměleckých děl na papíru na novou podložku. Bakalářská práce. Univerzita Pardubice, Fakulta restaurování, 2009. str. 88
- LUO, JING A HUA WANG.** "Preparation, thermal insulation and flame retardance of cellulose nanocrystal aerogel modified by TiO₂." *International Journal of Heat and Technology* 36.2 (2018): 614-618
- MAZELA, B.; BATISTA, A.; GRZEŠKOWIAK, W.** Expandovatelný grafit jako retardér hoření pro celulózové materiály – přehled. *Lesy* 2020, 11, 755. <https://doi.org/10.3390/fl1070755>
- MODESTI, M., LORENZETTI, A., SIMIONI, F., & CAMINO, G.** Expandable graphite as an intumescent flame retardant in polyisocyanurate–polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77.2: 195-202
- MOON, J. A.; MARTINI, J.; NAIRN, J.; SIMONSEN, J.; YOUNGBLOOD.** Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. *Chem. Soc. Rev.*, 40 (2011), pp. 3941-3994
- NETOPILOVÁ, M.** *Materiály: Stavební materiály*. Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 2004
- NORRAHIM, M. N. F., KASIM, N. A. M., KNIGHT, V. F., UJANG, F. A., JANUDIN, N., RAZAK, M. A. I. A., ... & YUNUS, W. M. Z. W.** "Nanocellulose: The next super versatile material for the military." *Materials Advances* 2.5 (2021): 1485-1506
- PETROVÁ Š.; SOUDEK P.; VANĚK T.** Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. 2015. Laboratoř rostlinných biotechnologií, Praha. [online]. Dostupné z: http://chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf
- PETROVÁ, Š.; SOUDEK, P.; VANĚK, T.** Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické Listy*, Volume 109, 2015, p. 679–686

- PHANTHONG, P., REUBROYCHAROEN, P., HAO, X., XU, G., ABUDULA, A., & GUAN, G.** "Nanocellulose: Extraction and application." *Carbon Resources Conversion* 1.1 (2018): 32-43
- RAO, W. H., LIAO, W., WANG, H., ZHAO, H. B., & WANG, Y. Z.** Flame-retardant and smoke-suppressant flexible polyurethane foams based on reactive phosphorus-containing polyol and expandable graphite. *Journal of hazardous materials*, 2018, 360: 651-660
- REINPRECHT, L.** Ochrana dřeva. 1. Vydání. Technická univerzita ve Zvoleně. 2008. ISBN 978-80-228-1863-6
- SANTOS, L. P., DA SILVA, D. S., BERTACCHI, J. P. F., MOREIRA, K. S., BURGO, T. A. L., BATISTA, B. C., ... & GALEMBECK, F.** Multifunctional coatings of exfoliated and reassembled graphite on cellulosic substrates. *Faraday Discussions*, 2021, 227: 105-124
- SCHRÖDER, S.; TER-AKOPOW, A.;** Seminář restaurátorů a historiků, referáty. Deriváty celulózy pro restaurátorské účely, str. 242, Litomyšl 1997
- THIRUMAL, M.** Fire Retardant Coatings. 2017, DOI: 10.5772/67675
- TRIBULOVÁ, T.; KAČÍK, F.; & EVTUGUIN, D. V.** Impacts of inorganic chemicals used for wood protection: a review. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen res Publica Slovaca*, 2017, 59(2), 5-22
- VAHIDI, G.; BAJWA, D.S.; SHOJAEIARANI, J.; STARK, N.; DARABI, A.** Advancements in traditional and nanosized flame retardants for polymers—A review. *J. Appl. Polym. Sci.* 2021, 138, 50050. [CrossRef]
- WANG, Z.; HAN, E.; LIU, F.; KE, W.** Thermal behavior of nano-TiO₂ in fire-resistant coating. *J. Mater. Sci. Technol.* 2007, 23, 547–550
- WANG, ZHENYU; HAN, ENHOU; KE, WEI.** Vliv expandovatelného grafitu na požární odolnost a voděodolnost nátěrů zpomalujících hoření. *Corrosion Science*, 2007, 49.5: 2237-2253
- YAN, QI-LONG; GOZIN, M.; FENG-QI Z.; COHEN A. a SI-PING PANG.** Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale*. 2016, 8(9), 4799-4851. ISSN 2040-3364. doi:10.1039/C5NR07855E

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Přehled použitých surfaktantů.	28
Tabulka 2. Přehled připravených formulací expandovatelného grafitu 25 K+180 (Epinikon) s vybranými surfaktanty na bázi celulózy.	29
Tabulka 3. Přehled a kritéria hodnocení testovaných formulací Tylosy, Lovosy a Klucelu.	33
Tabulka 4. Přehled a kritéria hodnocení testovaných formulací Klucelu a CNC.....	34

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Retardační účinek vakuově impregnovaných sloučenin na bázi anorganických solí.	13
Obrázek 2. Dřevo ošetřené intumescentním nátěrem (vlevo) a neošetřené dřevo (vpravo) při působení tepla.	14
Obrázek 3. Krystalická struktura uhlíkových nanomateriálů.	16
Obrázek 4. Schéma výroby expandovatelného grafitu.	17
Obrázek 5. Znázornění expandace termografitu.	18
Obrázek 6. Snímky expandovatelného grafitu z elektronové mikroskopie (SEM) před expanzí (a) a po expanzi (b).	18
Obrázek 7. Porovnání expanze 5 g různých typů grafitu od výrobce GrafGuard.	19
Obrázek 8. Tylosa MH 300 (methylhydroxyetylcelulóza)	22
Obrázek 9. Lovosa TS 20 (směsi sodné soli karboxymethylcelulózy)	22
Obrázek 10. Klucel H (hydroxypropylcelulóza)	23
Obrázek 11. (a) Chemická struktura celulózy, (b) morfologie celulóзовých nanokrystalů, celulóзовých nanovláken a bakteriální nanocelulózy.	24
Obrázek 12. Zkušební vzorek pro zkoušku sálavým zdrojem tepla (jednotky v mm).	27
Obrázek 13. Termografit Epinikon 25 K+180.	27
Obrázek 14. Vzorky připravené ke zkoušce sálavým tepelným zdrojem.	31
Obrázek 15. Testovací aparatura pro zkoušku sálavým tepelným zdrojem.	32
Obrázek 16. Testované formulace Termografit-Tylosa (vybraná formulace vlevo).	35
Obrázek 17. Testované formulace Termografit-Lovosa (vybraná formulace nahoře úplně vlevo).	36
Obrázek 18. Testované formulace Termografit-Klucelu (vybraná formulace nahoře uprostřed)	37
Obrázek 19. Testované formulace Termografit-Nanocelulóza (vybraná formulace druhá zprava).	38
Obrázek 20. Expandovaný grafit ve formulaci s Klucelem na vzorku smrkového dřeva po dosažení jeho startovací teploty.	39
Obrázek 21. Relativní hmotnostní úbytek vzorků ošetřených samotnými surfaktanty v porovnání se vzorkem neošetřeným (standardem).	40
Obrázek 22. Relativní hmotnostní úbytek vzorků ošetřených formulacemi tvořenými expandovatelným grafitem a surfaktanty v porovnání se vzorkem neošetřeným (standardem).	42
Obrázek 23. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření neošetřených (standardních) vzorků	43
Obrázek 24. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+Tylosa.	44
Obrázek 25. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+Lovosa.	44
Obrázek 26. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+Klucel.	45
Obrázek 27. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+CNC.	45
Obrázek 28. Relativní hmotnostní úbytek a relativní rychlost hoření vzorků ošetřených TG+VS.	46
Obrázek 29. Vzorky s vrstvou expandovaného grafitu po testu soudržnosti se dřevem a kompaktnosti vrstvy (zleva nanocelulóza, Klucel, Tylosa, nahoře Lovosa). .	47

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha 1. Seznam expandovatelných grafitů EPINIKON a jejich specifikace.....	2
Příloha 2. Technický list Tylosy MH 300.....	3
Příloha 3. Technický list Lovosy TS 20.....	4
Příloha 4. Technický list Klucelu H.....	5
Příloha 5. Technický list nanocelulózy (CNC).....	7

Příloha 1

Seznam expandovatelných grafitů EPINIKON a jejich specifikace.



SEZNAM VÝROBKŮ

PRODUCT OVERVIEW

Verze číslo (version): 1.1
Datum poslední změny: 26.4.2021

EXPANDOVATELNÉ GRAFITY

EXPANDABLE GRAPHITES

CZ Expandovatelné grafity nachází vhodné využití jako aditivum tam, kde je vyžadován retardér hoření (po zahřátí na určitou teplotu dojde k rychlému zvětšení objemu částic; čím vyšší je teplotní šok, tím většího objemu materiál dosáhne). Materiál má výbornou tepelnou a elektrickou vodivost. Materiál je inertní proti kyselinám a oxidantům.

EN Expandable graphite finds a useful use as an additive where a flame retardant is required (after heating to a certain temperature, the particle volume increases rapidly; the higher the thermal shock, the greater the material reaches). The material has excellent thermal and electrical conductivity. The material is inert against acids and oxidants.

Výrobek	Uhlík (%)	Expandace ml/ g	Velikost částic	pH	Startovací teplota (°C)
Product	Carbon	Expansion	Particle size	pH	Starting temperature
Thermographite 3 L -75	90	30	min. 80 % < 75 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 20 L +180	90	200	min. 80 % > 180 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 25 K +180	95	250	min. 80 % > 180 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 25 K +300	95	250	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 35 K +300	95	350	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 20 K +300 LST	95	200	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	140 – 170
Thermographite 10 K +300 HST	95	100	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	cca 230
N Thermographite 20 K +300 HST 260	95	200	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	cca 260
Thermographite 10 F -150	96	100	min. 80 % < 150 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 25 E +180 HPH	98	250	min. 80 % > 180 µm	8 - 11	180 – 220
Thermographite 25 E +300	98	250	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 35 E +300	98	350	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	180 – 220
N Thermographite 40 E +500	98	400	min. 70 % > 500 µm	3 - 9	150 - 180
Thermographite 40 D +500 LST	99	400	min. 80 % > 500 µm	5 - 9	180 – 220
Thermographite 25 D +300	99	250	min. 70 % > 300 µm	5 - 9	180 – 220

REACH: 01-2119514421-54-0007



EPINIKON a.s., Radomilická 1349, 389 01 Vodňany, Czech Republic
www.epinikon.cz
IČ: 07958170, DIČ: CZ07958170
společnost zapsána v OR u Krajského soudu v Českých Budějovicích pod spisovou značkou: B 2410

Příloha 2

Technický list Tylosy MH 300



63600 Tylose® MH 300 P2

Composition: Methylhydroxyethyl cellulose
CAS No.: 9032-42-2

Physical Properties:

Form: powder
Solubility: soluble in cold water
Ionicity: nonionic

Quality Data	Specification
Active substance	min. 91.5 %
Moisture, as packed	max. 7 %
NaCl content	max. 1.5 %
Particle-size distribution < 0.180 mm (through 80 mesh) < 0.100 mm (through 140 mesh)	min. 90 % min. 25 %
Viscosity 1.9 % absolutely dry, 20°C, 20°GH Grade, Höppler falling ball viscometer Brookfield RV, 20 rpm, sp. 2	300 mPa.s 320 - 500 mPa.s

Příloha 3

Technický list Lovosa TS 20

OQEMA

Datum poslední aktualizace: 9.3.2023

TECHNICKÁ SPECIFIKACE ZBOŽÍ

Název:	LOVOSA TS 20
Ostatní názvy:	Karboxymethylcelulóza, KMC technická
CAS:	9004-32-4
EINECS:	
Složení:	LOVOSA je sodnou solí éteru celulózy a kyseliny glykolové
Vzhled:	sypká práškovitá hmota světle okrové barvy s velikostí zrn 2 mm
Použití:	LOVOSA se používá jako surovina v průmyslu tukovém při výrobě pracích prostředků, na výrobu vodorozpustných barev, v textilním a papírenském průmyslu, dále pak ve stavebnictví a v naftařském průmyslu. V roztoku se mimo jiné používá také k lepení papírových tapet.

Specifikace jakosti, parametry:

Parametr	MJ	Hodnota
Účinná látka v sušině	%	64
Vlhkost	%	10
Viskozita 1% roztoku	mPa.s	10 - 20

Doba expirace:	24 měsíců
Balení:	20 kg papírové pytle s PE vložkou Pytle se dodávají buď volně ložené nebo na paletách fixované fólií v množství 600 kg na paletě.
Skladování:	Skladuje se v suchých, krytých a čistých skladech, chráněných proti vnějším vlivům, hmyzu a hlodavcům. Ukládá se do vrstev nejvýše 6 pytlů nad sebou, aby se zabránilo sléhvání.

OQEMA, s.r.o.
Těšínská 222, 739 34 Šenov, Czech Republic
IČ: 63988186, DIČ: CZ63988186, bankovní spojení: KB Havířov, č. účtu 21507-791/0100
Tel.: +420 597 485 910, fax: +420 596 831 102, datová schránka: 9herxwv, e-mail: oqema@oqema.cz; oqema@oqema.cz

Společnost je zapsána v obchodním rejstříku u Krajského soudu v Ostravě, oddíl C, vložka 38395
Společnost je držitelem certifikátu QMS dle ISO 9001 a EMS dle ISO 14001

Příloha 4

Technický list Kucelu H



63700 - 63712 Klucel™, Hydropropylcellulose

63700 Klucel™ E

63706 Klucel™ G

63710 Klucel™ M

63712 Klucel™ H

CAS Number: 9004-64-2
CAS Name: Cellulose, 2-hydroxypropyl ether

Klucel hydropropylcellulose (HPC) is a non ionic water-soluble cellulose ether with a versatile combination of properties. It combines organic solvent solubility, thermo plasticity, and surface activity with the thickening and stabilizing properties of other water-soluble cellulose polymers. Klucel is a white powder with no odor or taste. It is available in various chain lengths, which means different viscosity.

Properties and Uses

Klucel is soluble in many polar organic solvents and in water below 38°C, but is insoluble in water above 45°C. Klucel is highly surface-active, with low surface and interfacial tensions of solutions. In films and coatings, Klucel is heat-sealable, and it is extremely flexible without plasticizers. The versatility of Klucel is apparent in a wide variety of pharmaceutical applications, including tablet coatings, controlled-release products, encapsulation, tablet binding and as a suspension aid. A solution in non-aqueous/denatured ethyl alcohol enables a water spot-free gluing of wall-paper or stabilization of paints.

Viscosity Specification of Klucel, Brookfield LVF at 25°C, mPa.s

Type	Concentration in Water by weight			Molecular Weight
	1 %	2 %	10 %	
H	1275 - 3500	30000	-	1150000
M	-	3500 – 7500	-	850000
G	-	150 – 400	-	370000
E	-	7	250 – 800	80000

Type	Concentration in Anhydrous Alcohol by weight		
	1 %	2 %	10 %
H	1000 - 4000	-	-
M	-	3000 – 6500	-
G	-	75 – 400	-
E	-	-	150 – 700

Technický list Kucelu H



Typical Properties of Klucel

Polymer as-is

Appearance	off-white, tasteless powder
Bulk density, g/ml	0.5
Softening temperature, °C	100 - 150
Burnout temperature in N ₂ or O ₂ , °C	450 - 500

Solutions in water

Specific gravity, 2% solution at 30°C	1.010
Refractive index, 2% solution	1.337
Surface tension, 0.1% conc., N/m	0.0436
Interfacial tension, 0.1% in water vs. refined mineral oil, N/m	0.0125
Bulking value in solution, l/kg	0.334

Product	Viscosity in mPa.s	Soluble in
63700 Klucel E	7 thin	water, ethanol, acetone, etc.
63706 Klucel G	300 medium	cold water, polar solvents
63710 Klucel M	5000 thick	cold water, polar solvents
63712 Klucel H	30000 extra thick	cold water, polar solvents

Regulatory Status

Klucel is used in drug products as an inert ingredient. The Klucel Pharm grades meet the specifications of the current edition of the European Pharmacopoeia, the National Formulary and the Japanese Pharmacopoeia.

Packaging and Storage

Klucel is a non-perishable powder. It is recommended to use the product in rotation on a first-in first-out basis. The product should be stored under dry and clean conditions in its original packing and away from heat. The product is hygroscopic. The packaging is selected in a way to avoid ingress of moisture, but the water content of the packed product will/may increase if not stored dry.

Product Safety

According to EC legislation on dangerous substances and preparations these products are not hazardous. We do not have food quality conditions for packaging; therefore these products are not suitable as food additives.

Příloha 5

Technický list nanocelulózy (CNC)



Product specification

Material information

Name of product: **Commercial Grade Cellulose Nanocrystals (CNC-COM-Regular)**

Catalogue #: CNC-COM-Regular

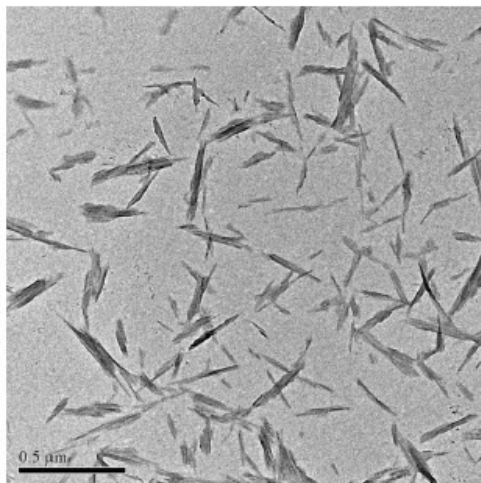
Lot #: CNC-COM-Regular-202006

CAS Number: 9004-34-6

Test	Specification
Appearance:	Transparent, odorless, slurry form
Solids:	6% solids in water
Fiber dimensions:	Width: 5-20 nm; Length: 100-250 nm
Surface property:	Surface Group: Hydroxyl, sulfonic group, Hydrophilic
Required storage conditions:	Store under refrigeration. Do not freeze.
Expiry date:	If properly stored, > 1 year

TEM image:

CNC suspension TEM image



© 2024 Cellulose Lab | Nanocellulose, Cellulose NanoCrystal (CNC or NCC), Cellulose Nanofibrils (CNF) and Bacterial Cellulose (BC) Supplier