



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

**RETARDÉRY HOŘENÍ REAKTOPLASTŮ V
KOMPOZITECH URČENÝCH PRO DOPRAVNÍ
PROSTŘEDKY**

FLAME RETARDANT TREATED THERMOSETS FOR COMPOSITE MATERIALS USED IN TRANSPORT
INDUSTRY

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kamil Novotný

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Petr Poláček, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1606/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Kamil Novotný**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Ing. Petr Poláček, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Retardéry hoření reaktoplastů v kompozitech určených pro dopravní prostředky

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše na dané téma
Návrh a příprava vzorků reaktoplastů a jejich kompozitů
Základní zkouška hořlavosti plamenem
Vyhodnocení a diskuse výsledků

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kamil Novotný
student(ka)

Ing. Petr Poláček, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

První část této bakalářské práce obsahuje literární rešerši zahrnující popis základních mechanismů účinku retardérů hoření, jejich rozdělení podle složení a přehled komerčně používaných sloučenin. V experimentální části bylo sledováno ovlivnění tepelné stability a hořlavosti reaktoplastické matrice přidávkem retardérů hoření. Zároveň bylo sledováno ovlivnění mechanických vlastností pryskyřice. Jako matrice byla zvolena epoxidová pryskyřice, která je díky svým vlastnostem široce uplatňovaná při konstrukci dopravních prostředků, ale její nevýhodou je vysoká hořlavost. Byl sledován vliv dvou aditivních retardérů s nízkou cenou, snadnou aplikovatelností a šetrností k životnímu prostředí, a to hydroxidu hořečnatého a expandovaného grafitu. K vyhodnocení byly využity plamenová zkouška, termogravimetrická analýza a tahová zkouška. Obecně s přidávkem aditiv docházelo ke zhoršení mechanických vlastností. Materiál s kombinací obou látek měl nejhorší mechanické vlastnosti, zato se ukázal jako nejméně hořlavý.

ABSTRACT

First part of this bachelor's thesis contains a literature review, which describes basic mechanisms of flame retardancy, distribution of flame retardants into groups based on their composition and commercially available compounds. Experimental part studied the change of thermal stability and flammability of a thermoset resin with the addition of flame retardants. Change in mechanical properties of the resin was investigated as well. Epoxy resin was selected as a specimen of the resin group due to its excellent properties, which make it widely used in transportation industry. The main disadvantage of epoxy is its high flammability. The effect of two low cost, eco-friendly, easily applicable flame retardants was observed, namely expanded graphite and magnesium hydroxide. Materials were evaluated by a burning test, tensile test and thermogravimetric analysis. Overall, the additives caused a decrease in mechanical properties. Material with a combination of both compounds was found to be the least flammable, but had the worst mechanical properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

Retardéry hoření, pryskyřice, tepelná stabilita, grafit

KEYWORDS

Flame retardants, resin, thermal stability, graphite

NOVOTNÝ, Kamil. *Retardéry hoření reaktoplastů v kompozitech určených pro dopravní prostředky* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-07-28]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131777>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Poláček.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu Ing. Petrovi Poláčkovi, Ph.D. za jeho odborné rady, cenné konzultace a čas, který mi věnoval při vypracování této práce. Dále děkuji Ing. Josefu Petrušovi, Ph.D. za pomoc při termogravimetrické analýze a Michalu Šimonkovi za přípravu prostoru a optimalizaci aparatury pro základní zkoušku plamenem.

OBSAH

1	Úvod	6
2	Teoretická část.....	7
2.1	Retardéry hoření	7
2.1.1	Mechanismy účinku.....	7
2.1.2	Typy retardérů	10
2.2	Zkoušky hořlavosti	18
2.2.1	Zkoušky definované českými normami.....	19
2.2.2	Zkoušky definované zahraničními normami	23
2.3	Komerční využití retardérů hoření v reaktoplastech.....	24
2.3.1	Nenasycené polyesterové pryskyřice.....	24
2.3.2	Vinylesterové a fenolické pryskyřice	25
2.3.3	Epoxidové pryskyřice	26
2.3.4	Polyuretany	27
3	Experimentální část	29
3.1	Použité materiály	29
3.2	Příprava vzorků.....	29
3.3	Metody charakterizace vzorků	30
3.3.1	Termogravimetrická analýza	30
3.3.2	Tahová zkouška	30
3.3.3	Základní zkouška plamenem	31
4	Výsledky a diskuze.....	33
4.1.1	Termogravimetrická analýza	33
4.1.2	Tahová zkouška	34
4.1.3	Základní zkouška plamenem	36
5	Závěr.....	41
6	Seznam použité literatury	42
7	Seznam použitých zkratk a symbolů	47
8	Seznam obrázků.....	48
9	Seznam tabulek.....	49

1 ÚVOD

Přestože jsou syntetické polymerní materiály již nepostradatelnou součástí každodenního života a ve značné míře zvyšují jeho kvalitu, přináší s sebou také velký problém, což je jejich vysoká hořlavost způsobená jejich organickou strukturou. Požáry způsobí každoročně desítky tisíc ztrát na životech, statisíce zraněných lidí a škody ve výši stovek miliónů USD. Většina z těchto úmrtí je přisuzována atmosféře v ohni, především vysoké koncentraci oxidu uhelnatého, který je nejčastější příčinou otravy. Mezi další přítomné složky s akutní toxicitou patří kyanovodík, chlorovodík a akrolein. Z těchto důvodů je patrné, že je velký ekonomický, sociologický a legislativní tlak na polymerní průmysl, aby byly produkovány materiály s lepší tepelnou stabilitou splňující zvýšené nároky na požární bezpečnost. [1], [2]

Mnoho sektorů moderního průmyslu závisí na lehkých konstrukčních materiálech. Kompozity s reaktoplastickou pryskyřicí jsou běžně používány v elektronických zařízeních, v nábytku, jako stavební materiály, v konstrukci dopravních prostředků a v mnoha dalších odvětvích. [3]

Ze všech reaktoplastů mají nejširší uplatnění kompozity na bázi epoxidových pryskyřic. Mezi jejich výborné vlastnosti patří odolnost vůči chemikáliím, vlhkosti a rozpouštědlům, dobré elektrické a mechanické vlastnosti, adheze k mnoha povrchům a rozměrová stálost. Největším problémem těchto pryskyřic a jejich kompozitů je jejich nedostatečná ohnivzdornost, což znemožňuje použití v aplikacích, kde musí být splněny přísné standardy (například interiéry ve veřejné dopravě). Při hoření těchto matric dochází kromě uvolnění velkého množství tepla také ke zvýšenému vývinu kouře, což může mít vážné následky. Kvůli tomuto nedostatku je pro tyto materiály použití retardérů hoření téměř nevyhnutelné. [3], [4]

Zpočátku se pro účely snížení hořlavosti epoxidů ukázaly extrémně účinné halogenované látky, ty jsou však nyní z ekologických a zdravotních důvodů legislativně omezeny, proto je snaha vyvíjet stejně efektivní, levné a šetrnější alternativy. Mezi tyto sloučeniny patří například retardéry na bázi fosforu a dusíku, anorganické látky s křemíkem a borem nebo hydroxidy kovů. Typickým anorganickým retardérem je hydroxid hořečnatý, jehož popularita stále roste kvůli nízké ceně, dobrému potlačení kouře a šetrnosti k přírodnímu prostředí. Kvůli relativně malé efektivitě musí být aplikován v kombinaci s dalšími retardéry nebo ve vysokých dávkách, což vede ke zhoršení mechanických vlastností polymeru. [5], [6]

Součástí této práce byla literární rešerše zaměřená na jednotlivé typy retardérů a jejich mechanismy účinku, v experimentální části pak byl zkoumán vliv dvou anorganických aditivních retardérů na hořlavost a mechanické vlastnosti epoxidové pryskyřice.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Retardéry hoření

Proces hoření polymerních materiálů lze rozdělit do 4 fází. V první fázi dochází k příjmu tepla z vnějšího zdroje, čímž dochází k ohřívání polymeru, ze kterého se odštěpí vodíkové radikály a dojde ke vznícení. Radikály se v druhé fázi začnou míchat s atmosférickým kyslíkem, dochází k dalšímu štěpení uhlovodíkového řetězce, k uvolňování těkavých složek, ke vzniku hydroxylových radikálů a k šíření vodíkových radikálů, což podporuje třetí fázi, tedy hoření:



Při hoření polymerního materiálu je uvolňována energie, největší množství je uvolněno při následující reakci:



Část uvolněné energie je ve čtvrté fázi spotřebována na další degradaci řetězce a dochází k opakování procesu. [7]

Pod pojmem retardéry hoření rozumíme sloučeniny, které kombinací fyzikálních a chemických mechanismů zvyšují tepelnou odolnost materiálu, tedy zpomalují nebo zabraňují hoření. Obecně se dají dělit do dvou hlavních skupin podle způsobu jejich aplikace, a to na aditivní a reaktivní. Retardéry hoření mohou účinkovat v plynné fázi, v kondenzované fázi, nebo v obou fázích zároveň. [8], [9]

Výhody aditivního přístupu spočívají v jeho jednoduchosti, látka není chemicky vázána na polymerní řetězec, je pouze rovnoměrně rozptýlená v matrici nebo na jejím povrchu. Typicky bývají přidávány k již hotovému polymeru společně s dalšími aditivami. Nevýhodou je jejich poměrně nízká účinnost, proto jsou často aplikovány v poměrně velkém množství (což může mít za následek nežádoucí zvýšení viskozity) nebo v kombinaci s dalšími látkami. Nejčastěji se jedná o anorganické sloučeniny, jako například hydroxidy kovů alkalických zemin nebo hydroxid hlinitý. [8]

Reaktivní přístup spočívá v aplikaci retardéru přímo do struktury materiálu při jeho syntéze, nebo připojení na řetězec pomocí chemické reakce. Výhodou je v tomto případě především efektivita, protože lze již při nízké koncentraci docílit poměrně dobrého zlepšení tepelné stability. I přes vyšší cenu se z hlediska efektivity jedná o preferovanější metodu a takto aplikované látky se často používají v kombinaci s aditivními retardéry, čímž je dosaženo ještě lepšího účinku. [8], [9]

2.1.1 Mechanismy účinku

2.1.1.1 Účinek v plynné fázi

Jak již bylo zmíněno, při hoření polymerů dochází k uvolňování velmi reaktivních radikálů. Jedním ze způsobů omezení hoření je odstranění těchto radikálů. Tento druh účinku je typický pro halogenované retardéry. Protože je vazba C–X energeticky nízká, dochází při příjmu tepla

k jejímu štěpení a uvolnění volného radikálu halogenu, který reaguje s alkylhalogenidem za vzniku halogenovodíku:



Halogenovodík přednostně reaguje s volnými $H\cdot$ a $OH\cdot$ radikály následujícím způsobem:



Tento mechanismus je v podstatě kompetitivní inhibice a v současné době jde o pravděpodobně nejdůležitější účinek v plynné fázi. [1], [7]

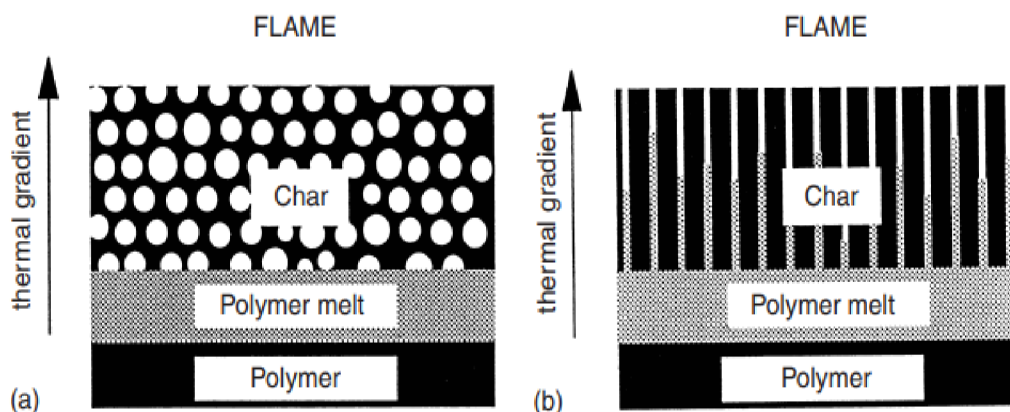
Druhým ze skupiny účinků v plynné fázi je odběr tepla. Pokud je retardér vystaven teple nebo ohni, rozkládá se za vzniku nehořlavých plynů, které ředí okolní prostředí, čímž omezují přístup ke kyslíku. K tomuto jevu dochází rovněž u hojně využívaných sloučenin na bázi fosforu a dusíku (např. u melaminu). Při tvorbě chlorovodíku a bromovodíku navíc vzniká proud plynů, který zároveň žene částice paliva pryč od plamene. I přes možnou důležitost tohoto jevu se jedná o nejméně prozkoumanou a často přehlíženou oblast. [10]

Další variantou podobnou předchozímu účinku je endotermický rozklad, který se vyskytuje především u anorganických retardérů, jako například u hydroxidu hlinitého nebo u hydroxidu hořečnatého. Tyto sloučeniny při rozkladu spotřebovávají energii a zároveň ze své struktury uvolňují vodu, čímž dochází k další spotřebě energie. Uvolněná voda přijímá teplo z plamene, přechází do plynné fáze a stejně jako v předchozím případě tím ředí palivo uvolňované pyrolýzou polymeru. [10]



2.1.1.2 Účinek v kondenzované fázi

Účinek v kondenzované fázi spočívá v tvorbě ochranné vrstvy mezi plamenem a polymerem, která má zabránit přístupu k palivu a zabránit tak dalšímu hoření. Ke vzniku této spálené vrstvy na bázi uhlíku (popel, anglicky char) dochází v průběhu 4 fází, kterými jsou síťování, aromatizace, fúze aromátů a grafitizace. Vlastnosti vrstvy jsou úzce závislé na struktuře polymeru, a aby k její tvorbě došlo, musí být ve struktuře přítomny aromatické segmenty nebo konjugované dvojně vazby, které během rozkladu musí mít tendenci k aromatizaci. Zlepšení tvorby lze podpořit přidávkem kyseliny sírové a jejich solí, které ovšem nejsou ideálními aditivami pro polymerní materiály. Běžně používanými látkami pro tyto účely jsou soli kyseliny fosforečné, které při hoření pokryjí polymer vrstvou kyseliny fosforečné nebo polyfosforečné. Míra zlepšení tepelné odolnosti materiálu je dána strukturou této vrstvy.



Obr. 1: a) Ideální struktura, b) Nedokonalá struktura [1]

V ideálním případě má být tvořena uzavřenými buňkami a mají v ní být přítomny uzavřené plynové póry. Takováto vrstva zabraňuje průniku těkavých látek směrem k plamenu a chrání polymer pod ní před dalším rozkladem. V nedokonalé struktuře jsou přítomny kanály, které umožňují průnik těkavých látek a do kterých může pronikat roztavený polymer, ochrana je v takovém případě velmi špatná a hoření není omezeno. Většina běžně používaných polymerů tuto vrstvu při hoření nevytváří i přes přítomnost retardéru. Pokud je u polymerů žádoucí použít tento mechanismus retardace, musí být přidána další sloučenina, která zajistí tvorbu popela. Příkladem komerčního využití tohoto způsobu je pryskyřice Noryl společnosti GE Plastics, což je směs polystyrenu s polyfenylenoxidy, nebo s polyfenylenethery. [1]

Na podobném principu je založen i další hojně využívaný způsob, intumescence. Většina intumescentních systémů používá tři základní složky: kyselinu (nebo její zdroj), uhlikaté sloučeniny, ze kterých se ochranná vrstva tvoří, a látku, která způsobí nabobtnání. Tvorba ochranné vrstvy se dá rozdělit na dvě fáze, v první fázi dochází k tvorbě směsi esterů, které se následně dehydratací rozkládají a v druhé fázi dochází k uvolnění plynů, které způsobí nabobtnání a tím i vznik pěny. Tato vrstva působí podobně, jako vrstva popela, protože polymer chrání před tepelným rozkladem a brání úniku těkavých látek tím, že je zachycuje ve svých pórech. Jediný rozdíl mezi nimi je, že popel vzniká spékáním samotného polymeru, zatímco tvorba pěny není způsobena reakcí s polymerem, ale reakcemi složek intumescentního systému. Důležité je sestavit systém tak, aby teplota, při které dojde k uvolnění kyseliny, byla nižší, než teplota rozkladu uhlikatých sloučenin. Druhým předpokladem je, aby k dehydrataci docházelo přibližně ve stejném teplotním rozsahu, při kterém dochází k rozkladu polymeru. Jako zdroj kyseliny se běžně používá sloučenina na bázi fosforu. Nejznámější systém je polyfosfát amonný s pentaerythritolem v polypropylenu nebo polyamidu. [2], [7], [11]

Při hoření termoplastů může hrát důležitou roli také ovlivnění vlastností roztaveného polymeru, což je další ze způsobů, jakým mohou retardéry účinkovat. Jejich radikály způsobují štěpení na terciálních uhlících řetězce a tím dochází ke snižování molekulové hmotnosti, což má za následek kapání horkého polymeru a dochází tak k ochlazení nebo k úplnému vyhasnutí plamene. Takové chování umožňuje poměrně jednoduché překonání požadovaných bezpečnostních standardů (např. UL 94 V2), komerční použití je i přesto omezené, protože pokud je materiál dlouhodobě vystaven ohni, je velká pravděpodobnost, že dojde k jeho

úplnému shoření. V opačném případě, kdy je kapání nežádoucí, bývají používány takové sloučeniny, které při hoření zvyšují viskozitu materiálu. Ten se pak jako celek z hlediska reologických vlastností podobá gelu, tedy zabraňuje kapání a toku. Pro tyto účely se běžně využívá jíla nebo jemný oxid křemičitý. [2], [7], [10]

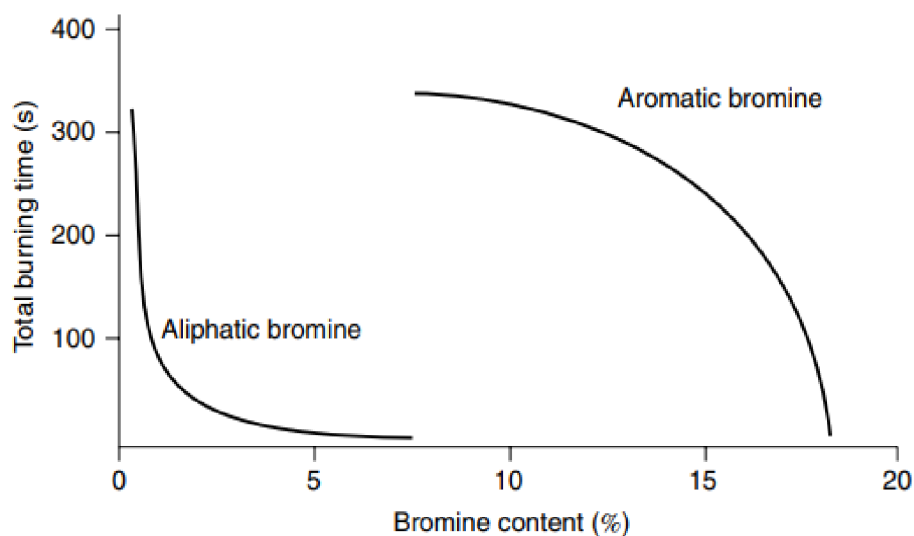
2.1.2 Typy retardérů

Podle chemického složení lze retardéry hoření dělit do několika skupin, mezi hlavní patří halogenované, anorganické a na bázi dusíku a fosforu. Existuje však řada dalších sloučenin a materiálů, které především v kompozitech primárně neplní roli retardérů, i přesto však vykazují schopnost zlepšovat tepelnou stabilitu daných materiálů. Mezi tyto lze zařadit skelná vlákna, dřevěná vlákna nebo grafen.

2.1.2.1 Halogenované

Jedná se o nejrozšířenější skupinu retardérů, které se zpravidla používají v kombinaci s dalšími aditivami kvůli jejich synergismu. Působí primárně v plynné fázi, kde uvolněný halogenovodík interaguje s volnými radikály vzniklými při hoření. Aby byly účinné, musí ho uvolňovat přibližně při stejné nebo nižší teplotě, než při které dochází k rozkladu polymeru. Tento předpoklad dobře splňují sloučeniny obsahující chlor a brom, jejich cena je totiž nízká, vazby mezi halogenem a uhlíkem mají poměrně nízkou energii a jsou tedy dobře štěpitelné. Retardéry s fluorem se komerčně využívají pouze ve velmi omezeném množství a účinkují zcela odlišným mechanismem než ostatní halogenované retardéry, jelikož jsou velmi stabilní. Dalším omezením je fakt, že k uvolňování chlorovodíku dochází v poměrně širokém teplotním rozsahu, což má za následek jeho nižší koncentraci v plameni a tím pádem nižší efektivitu. Lze tedy říct, že efektivita retardace v závislosti na prvku roste v pořadí $F < Cl < Br < I$. Sloučeniny s jódem jsou nejefektivnější, jsou však velmi málo tepelně stabilní, což prakticky znemožňuje jejich využití. V případě chlorovaných sloučenin jsou využívány primárně alifatické a cykloalifatické retardéry, aromatické nejsou příliš efektivní opět kvůli své stabilitě. [1], [2]

Komerčně nejpoužívanějšími jsou bromované retardéry hoření, především kvůli jejich tepelné stabilitě, dobré efektivitě a nízké ceně. Jednou z jejich nevýhod je nízká odolnost vůči ultrafialovému záření, jsou však dostupné i specificky vyráběné varianty s dobrou odolností. Účinnost alifatických a aromatických sloučenin lze srovnat na konkrétní ukázce.



Obr. 2: Závislost celkového času hoření polypropyleny na obsahu bromu v alifatickém a aromatickém retardéru hoření (Test UL-94) [1]

Jak je patrné z obr. 2, pro polypropylen, který se rozkládá při poměrně nízké teplotě, byl celkový čas hoření výrazně snížen již při poměrně nízké koncentraci bromu v alifatickém řetězci. Oproti tomu v aromatické sloučenině, která je tepelně stabilnější než sloučenina alifatická, bylo dosaženo účinného snížení až při vyšších koncentracích bromu. Aplikace jsou možné aditivním i reaktivním způsobem. [1], [2]

Aditivně se mohou aplikovat například polybromované difenyletery (PBDE), které jsou ve většině případů dobře odolné vůči kyselinám, zásadám, oxidačním i redukčním reakcím a vůči dalším vlivům. Nejrozšířenější z nich jsou penta-, okta- a deka-bromované difenyletery. Použití těchto látek je však omezeno kvůli jejich prokázané toxicitě, kvůli potenciálu tvorby korozivních plynů a dalším negativním účinkům na ekosystém. Jako příklad reaktivně aplikovaného retardéru hoření lze uvést Tetrabrombisfenol A (TBBPA), jehož aplikace je nadále poměrně rozšířená. Bylo provedeno několik studií zabývajících se jeho možnou toxicitou, a přestože zatím nebyla prokázána mutagenita ani genotoxicita, může ovlivňovat reprodukční systém. [7], [12], [13]

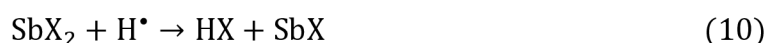
V posledních letech je věnována pozornost kombinaci bromovaných a chlorovaných sloučenin, protože byl upozorován jejich synergický efekt. Tento efekt však funguje pouze za přítomnosti oxidu antimonitého, o kterém je dobře známý fakt, že obecně zvyšuje efektivitu halogenovaných sloučenin. Dosud nebylo provedeno dostatečné množství studií, aby se dalo určit, v jaké míře se na tomto účinku podílí chlorované retardéry a jaký je přesný mechanismus tohoto systému. [1]

2.1.2.2 Anorganické

Dalším typem jsou retardéry anorganické, které bývají velmi často používány v synergismu s dalšími retardéry hoření. Důležité jsou například hydroxidy kovů alkalických zemin, které účinkují v obou fázích. V plynné fázi spočívá jejich účinek především v odběru tepla a ředění

paliva a v kondenzované fázi vytváří ochrannou nehořlavou vrstvu. V úvahu také připadá účinek oxidu hlinitého, který pomáhá dehydrataci polymeru, což může podpořit tvorbu ochranné vrstvy. Většina těchto látek je aplikována aditivním způsobem, s čímž souvisí primární nevýhoda jejich použití, a to potřeba vysoké koncentrace pro dostatečné zlepšení odolnosti. Nejvýznamnějšími zástupci jsou hydroxid hlinitý a hydroxid hořečnatý, které se dodnes hojně využívají při výrobě elektrických kabelů, plastů, textilií atd. [1], [2]

Do této skupiny patří i antimon, přesněji oxid antimonitý, který je specifický tím, že samotný nemá žádné retardační schopnosti, velmi důležitý je však jeho synergický efekt s dalšími látkami. Rozšířeným, známým a dobře popsaným synergismem je jeho působení s halogenovanými sloučeninami. Tento oxid reaguje v kondenzované fázi s halogenovodíkem za vzniku příslušného halogenidu antimonitého. Tato reakce může probíhat přímo, může však vznikat několik přechodných oxohalogenidů, které fungují jako silné Lewisovy kyseliny a mohou katalyzovat štěpení C-X vazeb v kondenzované fázi. Samotný halogenid působí ve fázi plynné, kde reaguje s vodíkovými radikály a dochází tak k postupné redukci až na elementární antimon:



Antimon společně s SbO, který rovněž vzniká při této reakci, katalyzuje rekombinaci vodíkových radikálů, může však reagovat i s hydroxylovými radikály za vzniku hydroxidu:



Nevýhodou může být nepříznivá interference s dalšími polymerními aditivami, např. s pigmenty, které často obsahují kationty kovů a reakcí s nimi dochází ke tvorbě stabilních halogenidů, což vede k tomu, že se do plynné fáze nedostane halogen ani antimon a je tak výrazně snížena efektivita retardéru. Přestože je antimon středně toxický pro vodní organismy a byla prokázána genotoxicita a karcinogenita jeho sloučenin, není jeho produkce prozatím omezena. [2], [14], [15], [16]

K anorganickým retardérům patří také sloučeniny boru. Dříve byly využívány především ve vodě rozpustné boritany (např. tetraboritan sodný) nebo kyselina boritá, v termoplastech se však běžně používají také nerozpustné tepelně stabilní látky jako boritan zinečnatý. Jejich účinek je pozorován v obou fázích, kvůli své nízké teplotě tání mohou pokrýt povrch polymeru a vytvářet tak v kondenzované fázi ochrannou vrstvu (často intumescentní), která brání úniku paliva a chrání polymer před dalším tepelným rozkladem. Boritany a boritá kyselina při svém rozkladu uvolňují vodu, která v plynné fázi absorbuje teplo a ředí vzduch. Komerčním příkladem je sloučenina $2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, obchodní název Firebrake ZB, která vodu uvolňuje při teplotě 290–450 °C, a proto je vhodné její použití pro PVC a další běžné polymery s nižší teplotou rozkladu. Zinečnaté boritany se většinou používají s halogenovanými sloučeninami, protože dochází ke vzniku stabilního halogenidu ZnX_2 . Například chlorid zinečnatý, který je Lewisovou kyselinou, způsobuje síťování PVC, což podporuje tvorbu popela (charu), jak je znázorněno v následujícím schématu:

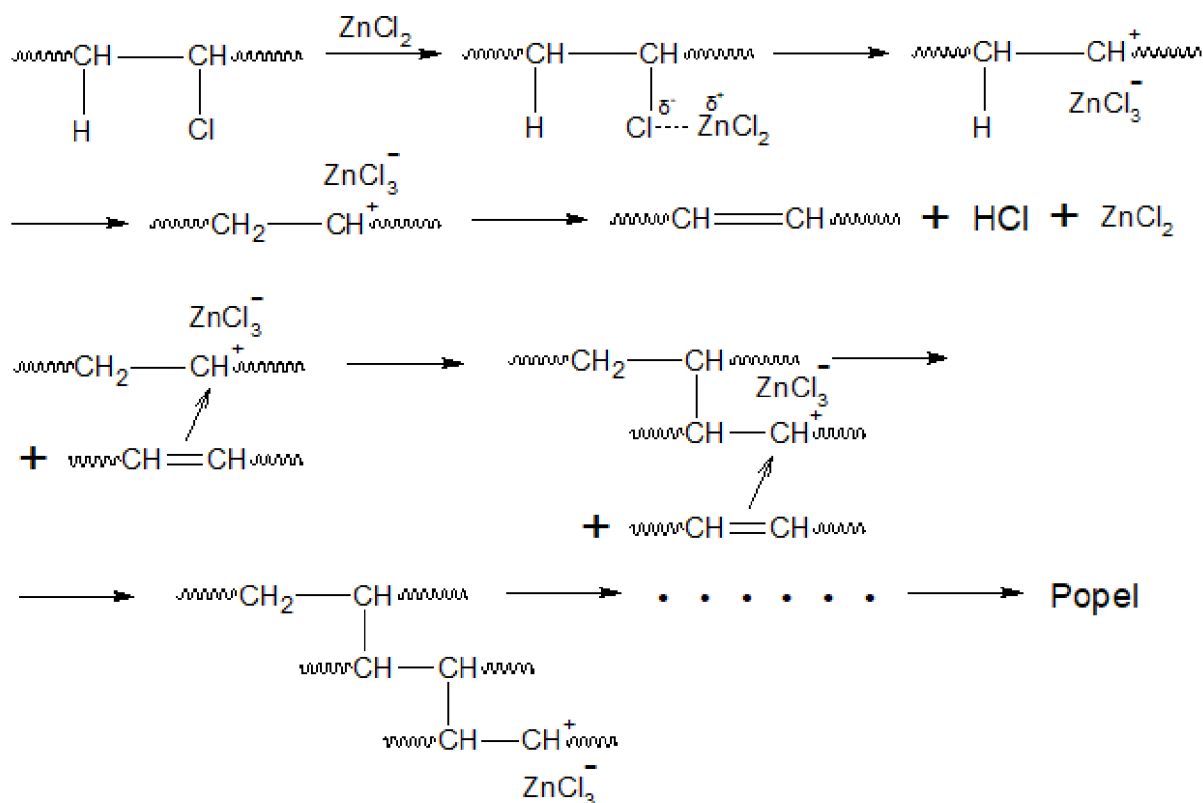


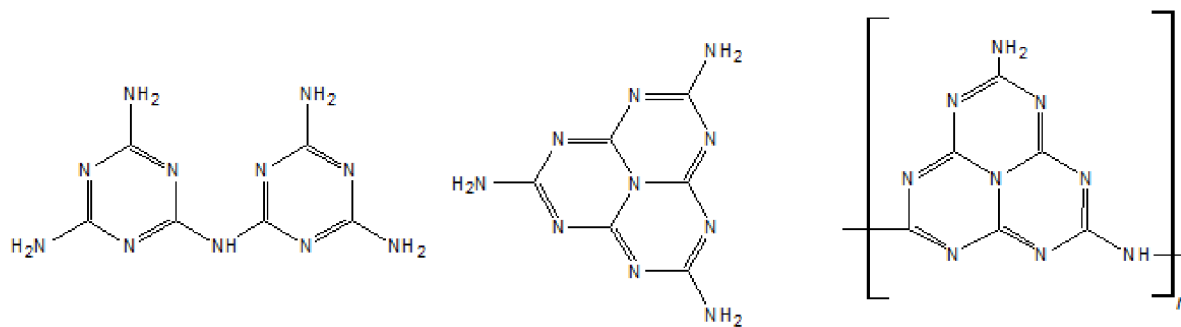
Schéma 1: Síťování PVC během jeho rozkladu vedoucí ke vzniku popela

Použití pro bezhalogenové polymery je možné realizovat například kombinací s červeným fosforem nebo polyfosfátem amonným. Toxicita boritanu zinečnatého je velmi nízká a studie prokázaly, že pro člověka není genotoxický. [2], [7], [17]

2.1.2.3 Na bázi dusíku a fosforu

Na bázi dusíku

Popularita retardérů na bázi dusíku se v posledních letech stále zvyšuje, především kvůli jejich nízké toxicitě, tepelné stabilitě, recyklovatelnosti a dalším vlastnostem. Jejich účinnost není taková, jako halogenovaných sloučenin, využívají se proto především jejich synergické systémy (nejčastěji s fosforem). Mechanismus účinku je založen zejména na ředění paliva uvolněním inertních plynů při tepelném rozkladu a na tvorbě ochranné vrstvy; často bývají součástí intumescentních systémů. Mezi komerčně nejpoužívanější patří melamin, který při zahřívání z části sublimuje a rozkládá se na aminokyanid, přičemž oba tyto procesy jsou endotermické a dochází tak ke zpolamení hoření. Zbytek postupně kondenzuje na melam, melem a melon, které jsou tepelně stabilní a plní ochrannou funkci.



Obr. 3: Zleva melam, melem, melon

Solí melaminu účinkují stejným mechanismem, při jejich disociaci dochází k obnově melaminu, který částečně přechází do plynné fáze, většina se však podílí na vzniku kondenzátů, rozdíl je tedy pouze v míře účinku v jednotlivých fázích. Zcela odlišně působí melamin kyanurát, což je látka primárně používaná v polyamidech. Kyselina kyanurová vzniklá při jeho rozkladu způsobuje štěpení polyamidového řetězce, čímž snižuje viskozitu taveniny a podporuje kapání, při kterém je polymeru odebráno teplo a dojde k jeho uhašení. Tento efekt je značně potlačen u polyamidových kompozitů se skleněnými vlákny, neboť ta brání volnému tečení matrice. [2], [18]

Na bázi fosforu

Sloučeniny na bázi fosforu jsou komerčně nejrozšířenější a nejdostupnější alternativou halogenovaných sloučenin a některé z nich také vykazují podobný mechanismus účinku, především trifenylofosfinoxid, trifenylofosfát a jejich deriváty. Při zvýšené teplotě dochází ke štěpení vazeb a uvolnění radikálů P a PO, které odstraňují reaktivní radikály z plamene:



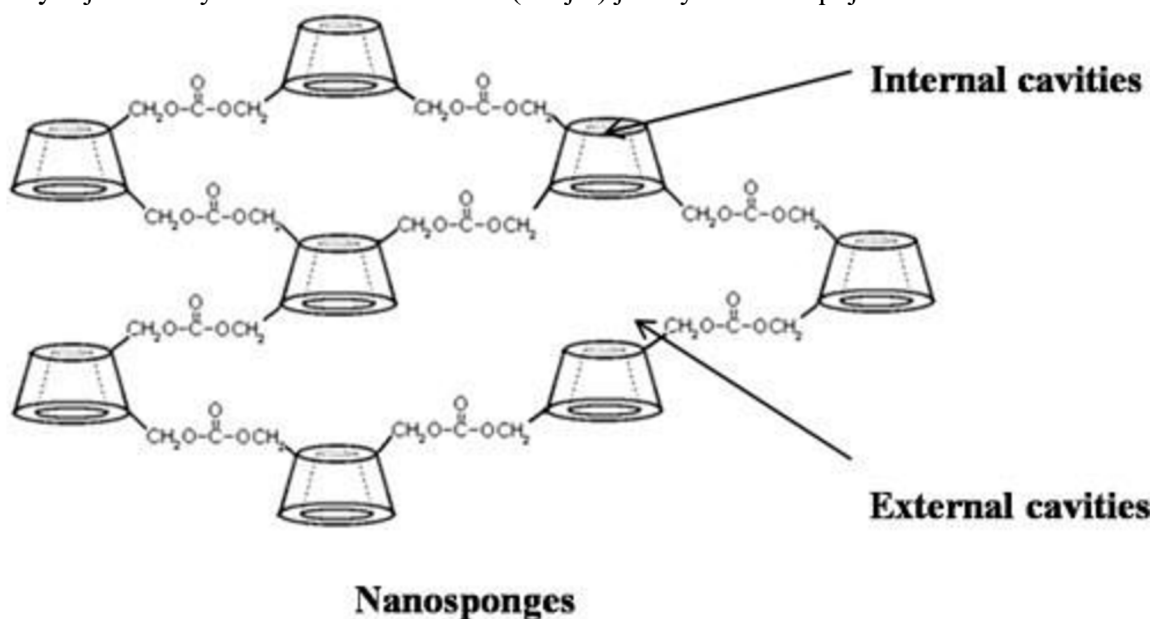
Jak již bylo zmíněno, působí také v kondenzované fázi, kde katalyzují dehydrataci a způsobují tvorbu spálené ochranné vrstvy a jsou používány i v intumescenčních systémech (kap. 1.1.2). V hojně míře se jako retardér používá rovněž červený fosfor. Jedná se o polymerní formu fosforu, která není toxická a na rozdíl od bílého fosforu není samovznětlivá. Komerčně se používá v elektronických součástkách z nylonu 66 nebo při výrobě drátů a kabelů. Pro epoxidové pryskyřice vykazují výborné vlastnosti organické sloučeniny, například fosfonáty, organické soli a heterocyklické sloučeniny obsahující fosfor. Jejich hlavními výhodami jsou nízká toxicita, šetrnost k životnímu prostředí a nízká emise kouře. Retardéry na bázi fosforu obecně snižují množství kouře uvolněného při hoření. V minulých letech byly u některých sloučenin objeveny nepříznivé účinky na životní prostředí a jejich toxicita, což vedlo k zákazu jejich používání. Protože je použití halogenovaných retardérů neustále omezováno, jsou stále častěji nahrazovány sloučeninami s fosforem. [5], [7], [8], [19]

2.1.2.4 Zelené retardéry hoření

Šetrnost retardérů hoření vůči lidskému zdraví a životnímu prostředí se stává stále více diskutovaným tématem a toxicita látek je stále přísněji sledována, což v minulých letech opakovaně vedlo k omezení či úplnému zákazu používání a výroby některých sloučenin. Pod pojmem zelené retardéry hoření můžeme v širším smyslu rozumět takové sloučeniny, které se řídí základními předpoklady zelené chemie. V užším smyslu jsou takto nejčastěji uváděny netoxické látky, u nichž nedochází k bioakumulaci a jejichž struktura často vychází z přírodních sloučenin.

Cyklodextrinové nanohouby

Intumescentní systémy se ukázaly jako dobrá možnost nahrazení halogenovaných omezovačů hoření vzhledem k jejich dobré efektivitě a větší šetrnosti, díky čemuž nachází uplatnění mimo jiné v některých moderních řešeních, mezi která patří i cyklodextrinové nanohouby. Cyklodextrin je cyklický oligosacharid, jehož strukturu tvoří 6 až 8 molekul glukosy, které jsou vzájemně spojeny glykosidickými vazbami. Jeho reakcí s dalšími organickými sloučeninami (např. s difenylkarbonátem) dochází k zesíťování a vzniklá struktura obsahuje malé (vnitřní) jamky v jednotlivých molekulách a velké (vnější) jamky vzniklé spojením těchto molekul.



Obr. 4: Struktura cyklodextrinu [20]

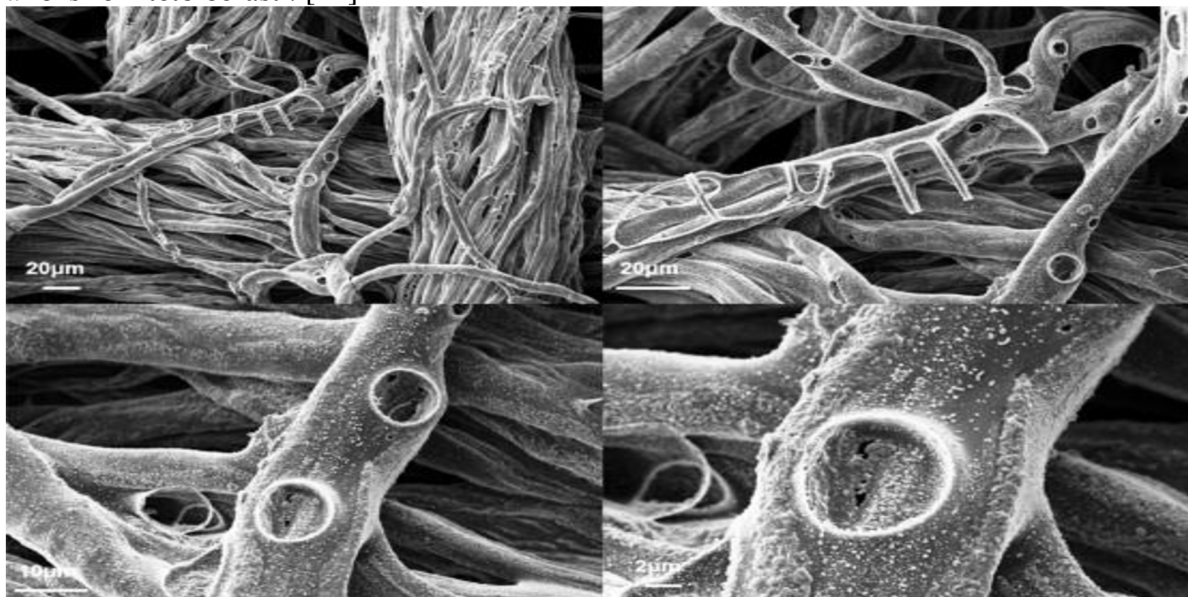
Tyto jamky jsou velmi důležité, protože se do nich zachycují složky klíčové pro funkčnost systému, a to látky na bázi fosforu, které při zahřívání vytváří kyselinu fosforečnou in situ, což je velkou výhodou. Zbytek struktury se přímo podílí na tvorbě ochranné vrstvy a zároveň způsobuje nabobtnání. [20], [21]

Biomakromolekuly

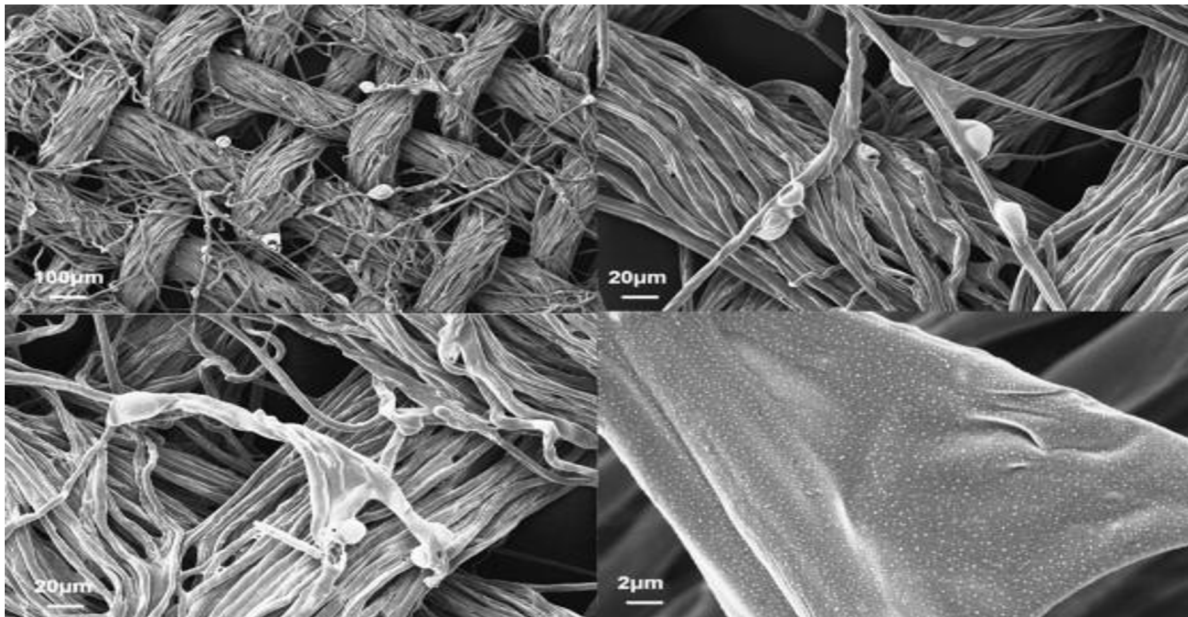
Deoxyribonukleová kyselina je nositelka genetické informace u drtivé většiny organismů, ale díky své struktuře ukazuje pro některé materiály potenciál i v oblasti retardérů hoření. Jednotky deoxyribózy slouží jako donor uhlíku, fosfátové skupiny tvoří kyselinu fosforečnou

a dusíkaté báze společně s polysacharidem uvolněným při zahřívání způsobují nabobtnání; DNA tedy účinkuje jako intumescentní systém „vše v jednom“. Tento účinek není ovlivněn ani faktem, že k aplikaci dochází za zvýšené teploty a její struktura tedy podléhá denaturaci. Způsob aplikace se liší pro jednotlivé materiály, pro bavlnu se může jednat například o impregnování namáčením v roztoku DNA, ale také metodu „layer by layer“, která spočívá v nanášení opačně nabitých ochranných vrstev. Studie ukazuje velký potenciál použití i v hojně komerčně používaném nízkohustotním polyethylen, kde je vznikající polymer smáčen v roztoku přímo při extruzi. Hlavní nevýhodou je potřeba vysoce čisté DNA a tedy vysoká cena, která ovšem kvůli nově uplatňovaným metodám extrakce neustále klesá. [22], [23]

Další látky patřící do této skupiny jsou kaseiny a hydrofobiny. Kasein je jakožto hlavní mléčný protein důležitý nutriční produkt, ale díky obsahu fosfátových skupin vykazuje dobré vlastnosti také jako retardér hoření. Hydrofobiny jsou skupina proteinů obsahující vysoké množství cysteinu a jejich účinnost je dána nejen přítomností dusíku ve struktuře, ale také disulfidickými můstky, které primárně slouží ke stabilizaci terciární struktury. Obě tyto skupiny podporují místo depolymerace celulózy její dehydrataci, což vede ke vzniku popela. Ze snímku pořízených skenovacím elektronovým mikroskopem jsou však patrné jisté odlišnosti struktur po provedení testů hořlavosti. Zatímco kaseiny tvoří kulaté bubliny, které při hoření praskají, u hydrofobinů jsou některé z těchto bublin zachované, jak je patrné z obrázků 6 a 7. Celkově je účinnost těchto systémů velmi dobrá a v budoucnu proto lze očekávat další výzkum a rozšíření této oblasti. [24]



Obr. 5: SEM snímek vzorku s kaseiny [24]

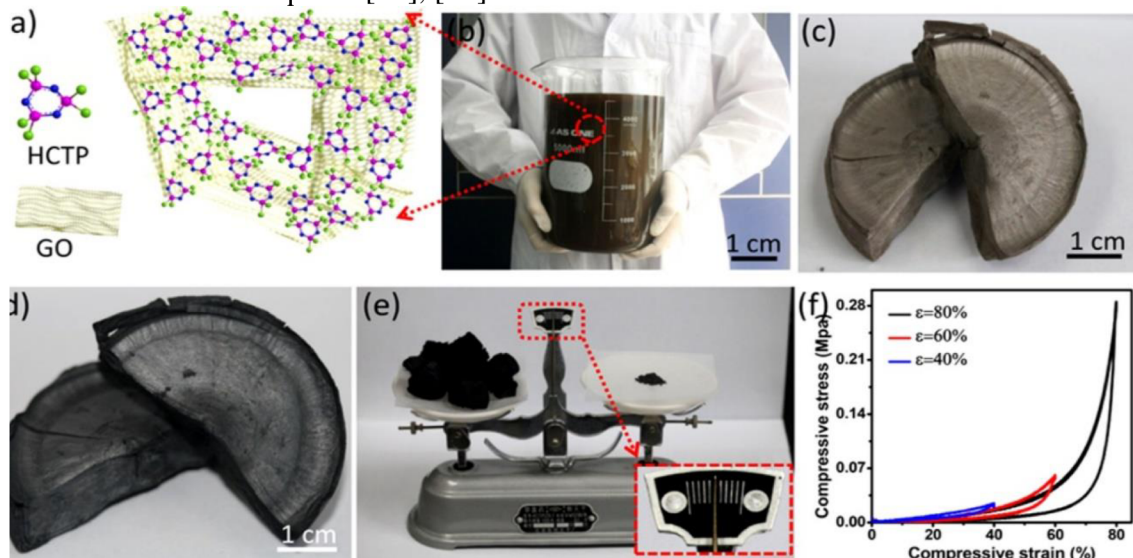


Obr. 6: SEM snímek vzorku s hydrofobiny [24]

2.1.2.5 Ostatní

Grafen

Grafen je právem považován za materiál budoucnosti kvůli svým vynikajícím vlastnostem, především kvůli své tepelné stabilitě a elektrické vodivosti, pevnosti, vysoké hodnotě Youngova modulu a dalším. Jeho strukturu tvoří jednovrstvá rovinná síť tvořená atomy uhlíků, které jsou vzájemně propojeny a uspořádány do tvaru šestiúhelníků. Nové výzkumy ukazují možnost použití grafenu a sloučenin na jeho bázi jako retardérů hoření. Jednou z těchto možností je směs oxidu grafenu (GO) s hexachlorcyklotrifosfazenem (HCTP), která je mrazem vysušena na ultralehkou pěnu. [25], [26]



Obr. 7: a) Schéma roztoku HCTP v GO, b) Fotografie roztoku, c) Ultralehká pěna před hořením, d) Ultralehká pěna po hoření, e) Stejná váha pěny (vlevo) a grafitového prášku (vpravo), f) Křivky závislosti tlaku na protažení [25]

Dalším způsobem je příprava 3D aerogelu z jednotlivých vrstev grafenu. Tento aerogel je připraven redukcí oxidu grafenu v deionizované vodě za přítomnosti redukčního činidla. Reakce je prováděna za atmosférického tlaku a při poměrně nízké teplotě (cca 80 °C) a roste při ní hydrofobní charakter oxidu, čímž jsou posíleny π - π interakce mezi jednotlivými vrstvami. Připravený aerogel je vysušen mrazem a žihán, výsledný produkt disponuje vysokou tepelnou stabilitou a schopností zachycovat vlny elektromagnetického záření o různé délce, kterou lze regulovat jeho mechanickým stlačením. Tento účinek může najít zajímavé využití v elektronice, například pro absorpci nežádoucího záření. [27]

Expandovaný a expandovatelný grafit

Základem struktury grafitu je stejná síť jako v případě grafenu, rozdíl je v počtu vrstev, kterých je zde několik vzájemně uspořádaných nad sebou. Mezi jednotlivými vrstvami působí pouze slabé Van der Waalsovy síly, což umožňuje mnoha atomům interkalaci (vmezeření) do této struktury, čímž vznikají grafitové interkalační sloučeniny, známé pod názvem expandovaný grafit. Jedná se o jednu z látek nové generace retardérů hoření s nízkou cenou a vysokou účinností, jež nachází využití v intumescentních systémech jako donor uhlíku a činidlo pro nabobtnání. Velmi často se využívá v synergickém efektu s jinou sloučeninou, čímž je zlepšení tepelné stability ještě výraznější. [28], [29]

Jako expandovatelný grafit je nejčastěji označován materiál, kde je do struktury elektrochemicky nebo chemicky vmezeřena kyselina sírová. Při zahřání tohoto systému dochází k jeho expanzi a na povrchu polymeru se vytváří izolační vrstva. Míra zvětšení závisí především na velikosti částic grafitu. Díky těmto vlastnostem nachází stejně jako expandovaný grafit využití v intumescentních systémech nebo při synergickém působení s dalšími sloučeninami. Čím větší je použité množství, tím lepší bývá tepelná stabilita a ohnivzdornost, ale může docházet ke zhoršení mechanických vlastností. [28], [30]

Metaboritan sodný

V posledních letech je stále silnější trend nahrazovat tradiční dřevěné produkty jejich moderními alternativami, tedy kompozity tvořenými dřevěnými vlákny a polymery. Zároveň dochází k neustálému zvětšování bezpečnostních nároků, které jsou v tomto případě úzce spojeny s odolností vůči ohni. Oxid grafenu je kvůli svým výborným vlastnostem perspektivní volbou v moderních systémech retardérů hoření a jeho redukováná forma ve směsi s hydráty metaboritanu sodného představuje efektivní řešení požadavků pro výše zmíněné materiály. Díky synergickému efektu složek tohoto kompozitního retardéru hoření působí hned několika mechanismy. Krystalická voda obsažená ve struktuře po svém uvolnění absorbuje značnou část energie v plynné fázi, zatímco tvorba popela na povrchu zajišťuje ochranu materiálu, zamezuje úniku těkavých látek a zabraňuje dalšímu přístupu kyslíku, čímž podporuje samozhášení materiálu. Z hlediska způsobu aplikace patří grafeno-boritanový systém mezi aditivní, z čehož plyne, že k impregnovanému materiálu není vázán pevnou chemickou vazbou. Tento kompozit představuje do budoucna dobrou náhradu komerčních halogenovaných retardérů. [31], [32]

2.2 Zkoušky hořlavosti

Požadavky požární bezpečnosti v České republice udávají zákony, vyhlášky a technické normy. V minulých letech převládala v oblasti normalizace byrokracie, tento trend se však postupně

mění a aktuálně normy neudávají přesnou podobu jednotlivých postupů, pouze jistý minimální standard, který musí být splněn. Vstup ČR do Evropské unie je spojen s přizpůsobením se evropskému právnímu systému, což přímo souvisí i s bezpečnostními požadavky, a proto velké množství norem aktuálně platných na našem území vychází ze zahraničních standardů. Tato práce zahrnuje kromě významných předpisů z oblasti hořlavosti materiálů platných v ČR také ty, jež úzce souvisí s oblastí jejího zájmu a rovněž nejvýznamnější zahraniční zkušební standardy. [33]

2.2.1 Zkoušky definované českými normami

2.2.1.1 Stanovení kyslíkového čísla

Kyslíkové číslo (v zahraničních textech nejčastěji uváděno jako LOI – limiting oxygen index) patří mezi mezinárodně nejpoužívanější metody díky nenáročnosti testovacího zařízení a díky možnosti testovat široké množství materiálů. Jeho hodnota udává hraniční koncentraci kyslíku ve směsi s dusíkem, při níž za definovaných podmínek již nedojde k uhasnutí zkoušeného vzorku. Vzorek je umístěn ve skleněném válci, do kterého je zespod přiváděna regulovaná směs plynu a z vrchní strany je zapálen hořákem. Pokud po 30 vteřinách nedojde ke vzplanutí, je zvýšena koncentrace kyslíku ve směsi. Pokud celý vzorek shoří do 3 minut od odebrání hořáku, je jeho koncentrace naopak snížena a pokus je opakován. U rychle hořících materiálů se místo této doby sleduje vzdálenost překonána zónou hoření a výsledek je vyhodnocen statisticky. Čím vyšší je hodnota LOI, tím větší je odolnost materiálu proti vznícení. Od roku 2017 je stanovení kyslíkového čísla popsáno v ČSN EN ISO 4589-2. Ve stejném roce vešla v platnost ČSN EN ISO 4589-3, která popisuje stanovení teplotního indexu a kyslíkového čísla za zvýšené teploty. [33], [34]

2.2.1.2 Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku

Tato metoda slouží ke stanovení hořlavosti plastů a dalších nekovových materiálů, jejichž objemová hmotnost překračuje $250 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a je v podstatě totožná s testem UL-94, což je jedna z nejběžněji používaných standardizovaných zahraničních metod stanovení hořlavosti plastů. Zkušební vzorky o délce 125 mm, šířce 13 mm a maximální tloušťce 13 mm jsou zapalovány hořákem o průměru 9,5 mm, přičemž palivem je methan. Při vodorovné poloze vzorku je sledována délka poškození a čas hoření a z těchto hodnot je vypočítána lineární rychlost hoření, zatímco při svislé poloze je mimo času hoření a případného času žhnutí rovněž pozorováno, zda dojde k zapálení celulózového tamponu odkapávajícími kousky zkoušeného materiálu. V obou případech je vzorek vystaven plamenu dvakrát po dobu 10 vteřin a pokaždé je zaznamenána doba od oddálení plamene až do vyhasnutí. Následně je postup opakován pro druhou sérii kondiciovanou při $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Podle výsledků jsou materiály rozděleny do kategorií V-0, V-1 a V-2, jejichž kritéria jsou uvedeny v tabulce. Pro kategorii V-0 a V-1 nesmí dojít k zapálení tamponu, zatímco pro V-3 je tato skutečnost tolerována. Pokud výsledky neodpovídají žádné z uvedených podmínek, musí být materiál hodnocen horizontálním testem, který definuje 2 kategorie, a to HB 40 a HB 75. Pro splnění přísnější kategorie HB 40 nesmí materiál hořet plamenem, nebo čelo plamene nesmí dosáhnout značky 10 cm od zapalovaného okraje, nebo tuto značku překročí, ale s nižší lineární rychlostí hoření než $40 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Pokud

není splněno žádné z těchto kritérií, ale lineární rychlost hoření je menší než $75 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$, je materiál klasifikován jako HB 75. Tato zkouška včetně veškerých podrobností je definována normou ČSN EN 60695-11-10. [33], [35]

Tabulka 1: Kritéria hodnocení testu plamenem o výkonu 50 W ve svislé poloze vzorku

Kritérium	Kategorie		
	V-0	V-1	V-2
Doba hoření zkušební tělesa	$\leq 10 \text{ s}$	$\leq 30 \text{ s}$	$\leq 30 \text{ s}$
Celková doba hoření pro obě série	$\leq 50 \text{ s}$	$\leq 250 \text{ s}$	$\leq 250 \text{ s}$
Součet dob hoření po první a druhé aplikaci plamene	$\leq 30 \text{ s}$	$\leq 60 \text{ s}$	$\leq 60 \text{ s}$

2.2.1.3 Setchkinův test

Široce používaná metoda pro stanovení zapalitelnosti tuhých materiálů umožňuje stanovení třech důležitých parametrů, jimiž jsou teplota vzplanutí, teplota vznícení a teplota žhnutí. První ze jmenovaných znamená teplotu, při které dojde k uvolnění takového množství hořlavých zplodin, které je ve směsi s proudícím vzduchem možno zapálit pomocí vnějšího zdroje. Definice teploty vznícení je podobná s tím rozdílem, že zde vzniklé zplodiny jsou samozápalné a k jejich hoření dochází bez použití vnějšího zdroje. Žhnutí je definované jako hoření bez přítomnosti plamene a jeho teplota je stanovována v případě, že do $750 \text{ }^\circ\text{C}$ nedochází ke vzplanutí ani vznícení materiálu. Zkouška je prováděna v elektricky vyhřívané peci. Metodu popisuje norma ČSN 64 0149 vycházející z ISO 871, která ale prošla několika revizemi a v současné době je chystána její nová podoba ISO/DIS 871. [33], [36]

2.2.1.4 Test hořlavosti fólií

Tento test je prováděn v ocelové komoře se čtvercovou základnou a volným přístupem vzduchu způsobeným nasávacími otvory u základny. Vzorek, tedy fólie o délce 450 mm, šířce 75 mm a tloušťce v rozmezí 0,5 mm a 2 mm, je umístěn v držáku, jenž má ve vzdálenosti 75 mm od horního i dolního konce umístěné kovové dráty vyznačující pozorovanou délku vzorku. Hořák s definovaným průměrem a výškou plamene je umístěn pod vzorkem a po zapálení je sklopen. Samotné měření není založeno na pozorování plamene, nýbrž zóny uhelnatění a je zahájeno v momentě, kdy zóna dosáhne spodní značky a ukončeno po jejím přesunu k horní značce. Na základě výsledků jsou materiály rozděleny do třech tříd, přičemž u dvou z nich jsou doplněny další informace o průběhu zkoušky. Značnou nevýhodou tohoto postupu je obtížné pozorování zóny uhelnatění, neboť některé materiály (především plasty) neuhelnatí a další jsou tmavé barvy, a proto je pro obsluhu těžké přesnou hranici určit. Dalším problémem je smršťování některých termoplastických fólií, čímž často dochází k úniku materiálu z držáku nebo k jeho vytavení a nedochází tak vůbec k hoření. Rovněž může docházet k odpadávání částí materiálu a hoření se tak mění v nerovnoměrné. Norma ČSN 64 0757 popisující tuto metodu

vychází z ISO/R 1326, v platnost vešla v roce 1978 a doposud zůstala nezměněna, zatímco ISO/R 1326 byla nahrazena normou ISO 9773, která v roce 2020 prošla revizí. [33], [37]

Tabulka 2: Kritéria hodnocení testu hořlavosti fólií

Číslo třídy	Podmínka	Doplňkové informace
1.	Hoření se rozšíří na celou délku materiálu	Rychlost hoření
2.	Hoření se přeruší mezi značkami	Délka vyhořelé části, doba hoření
3.	Hoření nepřekročí spodní značku, nebo do 15 s nedojde k zapálení	–

2.2.1.5 Zjednodušená metoda stanovení vývinu tepla

Rychlost uvolňování tepla (v anglických textech HRR – Heat Release Rate, nebo RHR – Rate of Heat Release) je jednou z klíčových charakteristik v oblasti požární bezpečnosti a není proto divu, že se objevuje v drtivé většině studií zkoumajících retardéry hoření. Jednoduchý způsob stanovení této charakteristiky popisuje norma ČSN EN ISO 13927. Zkušební zařízení tvoří kónický zářič, komín, ve kterém je umístěna termobaterie tvořená čtyřmi termočlánky, vážní systém a zapalovací obvod. Před samotným měřením je pro každou hustotu tepelného toku nutno přístroj kalibrovat, což se provádí spalováním methanu v kalibračním hořáku. Na vzorek čtvercového tvaru s délkou strany 10 cm a maximální tloušťkou 5 cm působí teplo produkované zářičem, čímž dochází k uvolnění těkavých látek a jejich zapálení jiskrou ze zapalovacího obvodu. Výstupem termobaterie je napětí adekvátní tepla uvolněnému při hoření materiálu, z něhož je následně pomocí kalibračního grafu vytvořena závislost množství uvolněného tepla na čase. Jako další výstupní parametry jsou uváděny čas do zapálení, úbytek hmotnosti vzorku a délka trvání testu. Měření je pro každou hustotu tepelného toku opakováno třikrát. [38]

2.2.1.6 Jednokomorový a dvoukomorový test

Jednokomorová zkouška slouží ke stanovení optické hustoty kouře u plastů. Na vzorek se čtvercovou plochou 75×75 mm umístěný v komoře působí tepelný radiátor zajišťující konstantní tepelný tok, přičemž dochází k uvolnění kouře, jehož množství je vyhodnoceno fotometricky jako zeslabení intenzity světelného toku. Měří se 2 série tří vzorků; první při hustotě tepelného toku $25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ a druhá při dvojnásobné hodnotě. Provedení může být realizováno s nebo bez pomoci zapalovacího plamínku. V systému českých norem je metoda uvedena jako ČSN EN ISO 5659-2 a je použitelná i pro jiné než plastové materiály. [39]

Jak vyplývá z názvu, zkušební zařízení pro dvoukomorový test se skládá ze dvou komor. První je dekompoziční komora obsahující stejný radiátor jako zařízení v jednokomorovém testu, z níž je uvolněný kouř odváděn trubkou do druhé, měřicí komory. Tento odvod je způsoben přirozeným tepelným prouděním za současné asistence ventilátoru umístěného mezi komorami. Dalším rozdílem je rozměr vzorků, které mají tvar čtverce se stranou 16,5 cm a maximální šířkou 70 mm a jsou navíc zabaleny do hliníkové fólie s kruhovým otvorem. Rozdíl je rovněž ve způsobu měření, zde je aplikováno 5 různých intenzit tepelného toku po dobu 20 minut od vložení vzorku. Výstupem jsou optické hustoty kouře (průměrná a maximální) pro jednotlivé

intenzity, dále informace o čase, ve kterém bylo dosaženo maximum a pokud v průběhu došlo k hoření, je uveden čas zapálení. [33]

2.2.1.7 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) je jednou z metod termické analýzy a společně s diferenciální snímací kalorimetrií patří k základním a nejběžněji používaným metodám pro stanovení termálních charakteristik polymerů a ostatních materiálů. Jejím principem je sledování změny hmotnosti materiálu v závislosti na teplotě, kdy je vzorek vystavován konstantně rostoucímu teplu; takový způsob je označován jako dynamický. Druhou variantou označovanou také jako izotermickou je nastavení konstantní teploty a sledování změny hmotnosti v závislosti na čase. Výstupem jsou termografické křivky těchto závislostí nesoucí informace o termální a oxidační stabilitě, ale také o obsahu vlhkosti v materiálu, o jeho odhadované životnosti a další. Vzorky mohou být v kapalném skupenství nebo jako pevné látky ve formě prášku, granulí, pelet nebo ústřížků a jejich hmotnost má být v rozmezí 10 mg až 0,1 g. Variabilita je také ve volbě atmosféry, ve které je metoda prováděna a většina zařízení rovněž umožňuje střídání několika nosných plynů v průběhu sledování, což umožňuje oddělení fáze dekompozice v inertní atmosféře a oxidační degradace. Aparatura obsahuje pec s možností konstantního ohřevu a chlazení, váhy s velkou přesností, nosič vzorků, zařízení pro měření teploty a času a registračního zařízení. Podobu termografické křivky ovlivňuje mnoho faktorů, například složení, tvar a hmotnost materiálu, vlastnosti nosného plynu, rychlost nárůstu teploty nebo parametry aparatury. V českých normách je výše popsaná metoda definována v ČSN EN ISO 11358-1. [40], [41], [42]

2.2.1.8 Diferenciální snímací kalorimetrie

Technika diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) patří mezi další známé a hojně používané metody termické analýzy a její podstatou je stanovení uvolněného nebo přijatého tepla při fyzikální nebo chemické přeměně zkoumané látky. Stejně jako je tomu v případě termogravimetrické analýzy lze i tuto techniku provádět dvěma způsoby. U prvního způsobu, DSC tepelného toku, jsou zkoumaný a referenční vzorek zahřívány zároveň v jedné peci a vzhledem k jejich rozdílným tepelným kapacitám dojde k rozdílným změnám jejich teplot. Z tohoto rozdílu je vyjádřena změna tepelného toku, která je v grafu vynesena v závislosti na teplotě referenčního vzorku, nebo na čase. V druhém případě jsou zkoumaný a referenční vzorek umístěny ve dvou oddělených pecích a rovněž u nich dochází k teplotnímu rozdílu, ale místo něj je zde zaznamenávána změna energie ve formě příkonu, nutná ke kompenzaci teplotní změny. Takový způsob je označován jako DSC s vyrovnáváním příkonu. Vzorky mohou být stejně jako v případě TGA v kapalném i pevném skupenství, jejich typická hmotnost se však pohybuje mezi 2 mg a 40 mg. Technika DSC umožňuje zkoumání mnoha vlastností polymerních sloučenin, jako jsou teploty tání, krystalizace a skelného přechodu, ale rovněž probíhající jevy, kterými jsou například síťování nebo vytvrzování pryskyřic a elastomerů. Mezi faktory ovlivňující měření patří hmotnost vzorku, počáteční a koncová teplota, způsob přípravy vzorku, materiál referenčního vzorku a stejně jako v případě TGA i nosný plyn a jeho průtok. Principy DSC pro zkoumání plastů jsou v ČR popsány normou ČSN EN ISO 11357-1, její použití je však běžné i pro další materiály. [43], [44]

2.2.2 Zkoušky definované zahraničními normami

2.2.2.1 Zapalitelnost stavebních hmot pomocí zdroje sálavého tepla

Mimo testování stavebních hmot lze podle následujícího standardu testovat také kompozitní materiály a složené vrstevnaté hmoty, tloušťka vzorku žádného ze zmíněných však nesmí být větší než 70 mm. Na povrch vzorku umístěného horizontálně působí sálavé teplo, čímž dochází k rozkladu materiálu a uvolnění hořlavých sloučenin, a proto je nad jeho povrch každých 5 s sklápěn zapalovací plamínek až do kritického momentu, kdy dojde k zapálení. Logicky je patrné, že čím vyšší budou hodnoty tepelného toku, tím rychleji bude docházet k zapálení. Výstupem této metody tedy není konkrétní hodnota, ale spíše závislost mezi tepelnou expozicí materiálu a dobou do zapálení. Norma ISO 5657 popisující uvedený test byla ve formě STN ISO 5657 platná v letech 1996–2009 na Slovensku. Do České soustavy ČSN doposud zařazena nebyla. [33], [45]

2.2.2.2 Tunelové testy

Test ve Steinerově tunelu

Metoda určená pro stanovení rychlosti šíření plamene po povrchu materiálu a hustoty kouře. Testovací tunel dlouhý 7,62 m je opatřen fotometrickou celou a na jednom konci jsou umístěny dva hořáky poháněny zemním plynem nebo methanem zajišťující hoření vzorku dlouhého 7,32 m. Zkouška trvá 10 minut, během nichž se v pravidelných intervalech zaznamenává výstup fotometrické cely a růst plamene po povrchu vzorku. Po jejím skončení se zaznamená množství spotřebovaného plynu a jeho tlak. Zkouška může být předčasně ukončena v případě, že dojde ke shoření celého vzorku. Z naměřených hodnot se vypočte index šíření plamene (FSI – flame spread index). Tunel nese název po Albertu Steinerovi, který se významně podílel na vývoji tohoto a mnoha dalších testů v oblasti požární bezpečnosti. Test je popsán v normě ASTM E84 platné ve Spojených státech. [33], [46]

Test ve dvoustopovém tunelu

Jedná se o zmenšenou podobu ASTM E84 s tím rozdílem, že testovací zařízení v tomto případě neobsahuje fotometrickou celu a metoda tak není určena ke stanovení hustoty kouře. Název vychází z délky testovacího tunelu, který měří 2 stopy, tedy 61 cm. Podobně jako v případě Steinerova tunelu je i zde na jednom konci umístěn hořák poháněný methanem (případně jiným plynem). Během zkoušky je po dobu 4 minut každých 15 vteřin zaznamenávána poloha plamene při zapnutém hořáku a po jeho vypnutí se ještě minutu pozoruje chování materiálu. Stanovení musí být minimálně pětkrát opakováno. Hlavním výstupem je největší průměr tří po sobě jdoucích hodnot růstu plamene, ale jako další parametry lze uvádět dobu hoření po vypnutí hořáku, dobu žhnutí vzorku, úbytek hmotnosti, výšku pěny vytvořené intumescenčním efektem nebo rozměry vytvořeného popela. Toto stanovení je popsáno americkou ASTM D3806 a přesto, že v Česku není normováno, vlastní zkušební zařízení mnoho laboratoří. [33], [47]

2.2.2.3 Kónický kalorimetr

Test v kónickém kalorimetru po svém zavedení rychle získal na popularitě nejen pro výzkumné účely, ale rovněž pro standardizaci a sledování požární bezpečnosti. Jedná se o zkušební zařízení střední velikosti, jehož klíčovými částmi jsou zdroj sálavého tepla, iniciační zařízení a analyzátor zplodin. Princip zkoušky je podobný jako v případě ISO 5657; na vzorek s rozměry 100×100 mm o tloušťce 500 mm působí sálavé teplo produkované topným komolým kuzelem a uvolněné těkavé látky jsou zapáleny elektrickou jistou. Rychlost uvolňování tepla se spočte z hodnoty spotřeby kyslíku, zároveň je však měřen čas do zapálení, úbytek váhy vzorku v průběhu hoření, teplota proudícího vzduchu a při instalaci dalších plynových analyzátorů se rovněž mohou zaznamenávat hodnoty uvolněného oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a dalších plynů. Testování kónickým kalorimetrem umožňuje stanovení mnoha údajů o průběhu hoření a do mezinárodních standardů bylo zařazeno v ISO 5660. Mezi nevýhody testovacího zařízení lze zařadit jeho velikost, vysokou cenu a nutnost opakované přesné kalibrace. V ČR zatím obdobný standard zařazen není, ale přesto je na našem území v provozu kónický kalorimetr Technického ústavu požární ochrany v Praze. [48]

2.3 Komerční využití retardérů hoření v reaktoplastech

2.3.1 Nenasycené polyesterové pryskyřice

Nenasycené polyesterové pryskyřice jsou díky své nízké ceně a jednoduché zpracovatelnosti nejpoužívanější matricí v kompozitních materiálech. Při hoření je pro ně typickou vlastností uvolňování černého kouře, což je většinou způsobeno přítomností styrenu ve struktuře. Tyto pryskyřice nachází hlavní uplatnění v papírenském průmyslu, ve veřejné dopravě, v součástech letadel, pro konstrukci potrubí, při výrobě lodí a další, přičemž ve většině z těchto případů se jedná o materiály vyztužené skelnými a uhlíkovými vlákny. Pro svůj synergický efekt bývá do nenasycených polyesterových a vinylesterových pryskyřic přidáván hydroxid hlinitý v maximálním tolerovaném množství, aniž by došlo k překročení možné viskozity. [49]

Historie používání halogenovaných retardérů hoření (především chlorovaných a bromovaných) pro polyesterové pryskyřice sahá do poloviny minulého století. Původní pryskyřice Hetron[®] používaly kyselinu HET[®], která vzniká adicí maleinanhydridu na hexachlorocyklopentadien, přičemž některé takto upravené pryskyřice společnosti Ashland jsou stále komerčně dostupné a rovněž disponují výbornou chemickou odolností. Společnost AOC vyvinula pryskyřici na stejném principu s přídavkem 3 % oxidu antimonitého s takovou odolností vůči korozi, že je možné její použití i v prostředí kyseliny dusičné a chlorovodíkové. Komerčně je nabízená například Firepel[®] K130 splňující kritéria pro třídu I testu ASTM E 84 bez nutnosti dalších synergických plnidel; společnost však nabízí i varianty neobsahující halogeny, například Firepel[®] K320 nebo Firepel[®] K133, jež jsou určeny pro smíšení s hydroxidem hlinitým a využívají jeho synergismu. Bromované retardéry jsou obecně dražší a v minulých letech byla snaha najít levnější způsob zapojení bromu do struktury nenasycených polyesterů. Jedním z nich byla přímá adice elementárního bromu na dvojnou vazbu polyesterové pryskyřice tvořené anhydridem kyseliny tetrahydroftalové nebo maleinové. Zmíněnou nízkonákladovou metodu používala firma Reichhold, ale kvůli problémům s rozpouštědlem při reakci tento typ produktu zrušila. Mezi bromované produkty společnosti

patří pryskyřice Dion[®] FR7704, FR7767 a FR 6900, ale v nabídce jsou i varianty používající chlorované látky, nebo zcela bezhalogenová řešení. Další možností, jak zakomponovat brom do struktury je použití 2,2-bis(brommethyl)propan-1,3-diolu, z něž vychází rovněž jedna z pryskyřic Ashlandu – Hetron[®] FR 1440. Uvedený diol vyrábí pod názvem FR-522 izraelská ICL IP. [49]

Další komerčně rozšířenou skupinou omezovačů hoření jsou sloučeniny na bázi fosforu. Mezi první používané patřily látky jako triethylfosfát, tris(2-chlorethyl)fosfát nebo tris(2-chlorisopropyl)fosfát, které jakožto aditiva ve formě nízkoviskózní kapaliny umožňovaly velké množství plnění, což by u jiných látek znesnadňovalo manipulaci právě kvůli vysoké viskozitě. Jednou z nežádoucích vlastností fosfátů a fosfonátů je, že mají tendenci vytvářet komplexní sloučeniny s urychlovači obsahujícími kobalt, ale tento problém je možno odstranit několika způsoby, například přidáním většího množství katalyzátoru nebo zvýšením teploty. Hojně se používá také stabilizovaný červený fosfor a polyfosfát amonný, oba často v kombinaci s menším množstvím hydroxidu hlinitého (ATH), jako je tomu u systémů společnosti Clariant Exolit[®] APP 422 nebo dříve prodávaného Exolit[®] RP 654. Pro použití bez přidaného ATH je dostupné množství řešení, například dimethylpropylfosfonát od Lanxessu pod registrovanou značkou Levagard[®] nebo Firepel[®] K120-MTA. Aplikace reaktivních retardérů je značně omezená z několika důvodů, především proto, že u kyseliny fosforečné kromě esterifikace dochází téměř nevyhnutelně k vedlejší reakci, etherifikaci a značná část kyseliny odolává reakci a zůstává nezměněná, což způsobuje další hydrolytickou nestabilitu. Několik společností již registrovalo patenty využívající reaktivní přístup, mezi ně patří Schill & Seilacher a jejich prepolymer tvořený reakcí 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfofenantren-10-oxid (DOPO) s itakonátem, anhydridem kyseliny maleinové a s dioly nebo Clariant s patentovaným způsobem esterifikace kyseliny obsahující fosfor a s patentovaným reaktivním fosfinátem. Jako produkt obsahující fosfor přímo v řetězci lze uvést nenasycenou polyesterovou pryskyřici Luvogard HF 70 R (6,4 % P). [49]

2.3.2 Vinylesterové a fenolické pryskyřice

Vinylesterové pryskyřice dříve byly obecně dražší než nenasycené polyesterové a celkově byly preferovány pro takové aplikace, u kterých byly důležité dobré mechanické vlastnosti a vysoká chemická odolnost. Dříve bylo jejich produkované množství oproti PE pryskyřicím výrazně nižší, ale s poklesem ceny prekurzoru tetrabrombisfenolu A došlo k jeho vzrůstu. TBBPA nachází v termosetech několik uplatnění, hlavní je pro epoxidové pryskyřice a bude popsáno v další kapitole. Pro vinylestery jsou důležité z něj vyráběné diepoxidy (například diglycidylether), neboť ty vznikají otevřením kruhů pomocí kyseliny akrylové nebo methakrylové. Jejich vytvrzování je ve značném množství realizováno pomocí styrenu stejně jako v případě polyesterů, výsledné produkty však vykazují lepší nárazovou a tepelnou odolnost a díky své odolnosti vůči korozi jsou vhodné pro kyselá a zásaditá prostředí. Další ze způsobů zapojení bromu do struktury spočívá v použití dibromostyrenu jakožto součásti zesíťovacího monomeru. Takový způsob byl patentován firmou Glasteel pro určitou skupinu laminátových produktů. Tyto pryskyřice se vyskytují v nabídkách dříve uvedených společností, z nichž lze zmínit například Dion[®] FR 9300 a 9301 od Reichholdu, Vipel[®] K022 a K010-TB od AOC nebo Hetron[®] FR992Sb s již obsaženým antimonem. [49]

Fenolické pryskyřice jsou nejstarší známou syntetickou skupinou pryskyřic. Fenolické pěny byly zpočátku náhradou balsového dřeva, postupně však ztrácely na popularitě a vystřídal je materiály s menší křehkostí, například polystyrenové, polyuretanové nebo PVC pěny. Kromě toho mají díky své struktuře slibné ohnivzdorné chování i bez aplikace retardérů hoření, uvolňují malé množství kouře a mají přirozený sklon k tvorbě pórovité popelové vrstvy, která slouží jako ochranná bariéra. Moderní kompozity vyztužené především skelnými a uhlíkovými vlákny překonaly nepříznivé mechanické vlastnosti těchto látek a díky jejich přirozené odolnosti vůči ohni jsou jako matrice používány pro konstrukci vlaků (interiér i exteriér), části letadel a pro některé vesmírné aplikace. Příkladem těchto pryskyřic jsou systémy CellobondTM a EponolTM společnosti Hexion, ArofoneTM od Ashlandu, nebo CYCOM[®] od skupiny Solvay. V případě extrémních nároků na bezpečnost (například v zábavních parcích) mohou být přidávány aditivní retardéry, například polyfosfát amonný. Příkladem komerčních systémů pro pryskyřice jsou Exolit[®] OP 550 na bázi glykolu obsahujícího fosfor od Clariantu nebo ALC-HP-51 od Asheville Lubricants. [49]

2.3.3 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou díky svým vlastnostem, mezi které patří například výborná mechanická pevnost, dobrá adheze, nízké smrštění při vytvrzování a dobrá odolnost vůči vodě a organickým rozpouštědlům, velmi široce používanou skupinou termosetů. Hlavní nevýhodou omezující aplikaci těchto polymerů v několika dalších oblastech (například oblast elektroniky) je jejich vysoká hořlavost. Problém hořlavosti je často řešen přidávkou aditivních retardérů nebo zakomponováním ohnivzdorných prvků přímo do struktury. Aditivní způsob provází několik komplikací, například obtížná disperze a snadná sedimentace rozptýlené látky, ale jedná se o levnější a jednodušší proces. Produkty reaktivního přístupu mají lepší mechanické vlastnosti a jsou lépe zpracovatelné, celkově je však proces komplikovanější a finančně náročnější, což je promítnuto i v ceně výsledných pryskyřic. [50]

Nejpoužívanější sloučeninou v elektronice je tetrabrombisfenol A (TBBPA) dostupný od mnoha společností (ICL FR-1524, Chemtura BA-59P a další). Zapojení této látky do řetězce je zprostředkováno reakcí s diglycidyl etherem bisfenolu A takovým způsobem, že výsledná molekula stále obsahuje epoxidové skupiny. Jedná se v podstatě o prodloužení řetězce, pro které jsou využívány speciální katalyzátory, především soli trifenylofosfanu a ethyltrifenylofosfonia. Dále jsou typicky používané hydroxidy kovů a jiná anorganická aditiva jako červený fosfor, přestože musí být často aplikovány ve velkém množství, aby splnily některé bezpečnostní požadavky. Aditivní látky na bázi fosforu jsou pro epoxidy komerčně dostupné od mnoha společností, jako intumescenční systémy Exolit AP 750 a AP 755 od Clariantu, arylfosfáty PX-200 od Daihachi nebo kombinace s hydroxidem hlinitým ADK STAB[®] F-500 a další. Problémem zmíněných sloučenin může být jejich vyšší polarita, hydrolytická nestabilita a ovlivnění termomechanických vlastností pryskyřic. Určité uplatnění nachází rovněž reaktivní systémy s fosforem. V mnoha průmyslových i akademických pracích je zmiňován 9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfofenantren-10-oxid (DOPO), což je produkt reakce 2-fenylfenolu a chloridu fosforitého, původně vyvinutý pro polyesterová textilní vlákna, který po uvedení na trh našel uplatnění v několika dalších oblastech. DOPO byl původně do struktury zakomponován při vytvrzování, ale postupně bylo zjištěno, že výsledné vlastnosti pryskyřice

jsou lepší, pokud je reakce provedena před vytvrzením. Protože funguje pouze v plynné fázi, může být kombinován s hydroxidem hlinitým nebo jemně mletým oxidem křemičitým. Velké množství patentů využívá produkty reakce DOPO s benzochinonem nebo naftochinonem, které jsou poté převedeny na dioly, nebo další reakcí s epichlorhydrinem na ethery. Na tomto principu jsou založeny dioly HCA-HQ a HCA-NQ společnosti Sanko. Vysoký obsah fosforu (17,5 %) má oligomer Fyrol[®] PMP od ICL, jež je možné použít jako vytvrzovadlo epoxidů. Reakce v tomto případě probíhá nejen na krajních hydroxylových skupinách, ale také na esterových vazbách v řetězci, díky čemuž je pryskyřice hustě zesíťovaná a má vyšší teplotu skelného přechodu a velmi dobrou tepelnou stabilitu. Firma BASF si patentovala použití tohoto oligomeru s melamin kyanurátem v laminátech na bázi epoxidu z bisfenolu A. [49]

2.3.4 Polyuretany

Tuhé polyuretanové pěny jsou běžně používány jako tepelná izolace dopravních prostředků (vlakové vagony, vozidla s chladičím prostorem) a budov, a proto musí splňovat bezpečnostní standardy v oblastech hořlavosti a emisí kouře. Často jsou uspořádány do sendvičových nebo laminátových struktur a v této podobě bývají používány jako panely, poličky, dveře a další strukturální prvky. [49]

Pro tuhé pěny je využíváno především aplikace aditivních látek, ale pro speciální případy je příležitostně využíváno i reaktivních retardérů hoření. Nejrozšířenější ze skupiny aditivních sloučenin je tris(2-chlor-1-methylethyl)fosfát (TCPP), což je kapalina s poměrně nízkou viskozitou a její těkavost v tomto případě není problematická. Komerčně je prodávána pod názvy Fyrol[®] PCF, PhireGuard TCPP nebo Levagard[®] PP. Účinek látek na bázi TCPP lze výrazně podpořit přidáním podobného množství expandovatelného grafitu, který snižuje produkci kouře, ale jeho značnou nevýhodou je zhoršení tepelně izolačních schopností materiálu. Příkladem dříve používaného nehalogenovaného aditiva na bázi fosforu je dimethylmethylfosfonát (DMMP), který obsahuje velké množství fosforu a je efektivní už při nízké koncentraci. Kvůli mutagennímu označení v Evropě je nahrazován sloučeninami s lepším statutem, jako jsou diethylethylfosfonát nebo triethylfosfát. Společnost Lanxess nabízí triethylfosfát ve směsi s trifenylfosfátem pod názvem Levagard[®] TPP. Další významný zástupce bez obsahu halogenu, polyfosfát amonný (APP), účinkuje v kondenzované fázi buď samostatně a podporuje tvorbu vrstvy popela nebo je často využíván jako jedna ze složek intumescenčních systémů. Samostatný APP je dostupný například od Clariantu pod názvem Exolit[®] AP 422 nebo FR CROS[®] 484 od Budenheim Iberica, zatímco pro intumescenční systémy je běžně používán Exolit[®] AP 750. Nevýhodou disperzí APP může být jejich vysoká viskozita, která může způsobit zhoršené aplikování, proto k nim mohou být přidávány kapaliny pro snížení viskozity, jako například triethylfosfát. Jisté využití v Evropě nachází také stabilizovaný červený fosfor, jehož výhodou je, že dokáže vyhovět přísným standardům hořlavosti při nízké hmotnostní koncentraci (již pod 10 %). Může být dispergován v ricinovém oleji, v polyolu nebo v TCPP. Příkladem takových disperzí jsou Exolit[®] RP 6520 a Exolit[®] RP 6580. [49]

Během několika dekád bylo velké úsilí věnováno vývoji diolů nebo polyolů obsahujících fosfor a halogeny jakožto způsobu zapojení retardérů přímo do struktury polyuretanu pomocí chemické reakce. Obecně bývá reaktivní přístup považován za výhodnější a efektivnější,

ale praktické hledisko ukazuje několik nevýhod, jako je obtížnost opakovaně produkovat tuhé pěny se stejnou hustotou a správnou otevřeností pórů. Přesto jsou některé produkty komerčně dostupné a nové jsou stále vyvíjeny. Jeden z prvních reaktivních diolů byl na trhu dostupný pod názvy Vircol[®] 82, Antiblaze[®] PR82 a Amgard[®] 82; dnes je tato sloučenina prodávána jako Fyrol[®] 6 společností ICL a Levagard[®] 4090N od Lanxessu. Výrazně rozšířené je používání sloučenin s obsahem aromatických kruhů, neboť ty při hoření podporují tvorbu popela. Mezi ně se řadí skupina levných látek Terate[®] na bázi vedlejších produktů vznikajících při výrobě tereftalátů a vysoce aromatický Terol[®] 708. [49]

Flexibilní pěny jsou v celosvětovém měřítku oproti tuhým připravovány ve větším množství a uplatňují se především pro výrobu matrací a polstrování pro nábytek, textilie, automobilové koberce a další. [51]

Stejně jako v předchozí skupině, i zde patří mezi nejpoužívanější halogenované sloučeniny, především již zmiňovaný TCPP a tris(1,3-dichlor-2-propyl)fosfát (TDCP), který je ve starší literatuře často chybně označován jako tris(2,3-dichlor-1-propyl)fosfát a vzhledem ke svým nepříznivým toxikologickým vlastnostem bylo jeho používání omezeno. Z alternativ bez obsahu halogenu jsou značně oblíbené především látky na bázi fosforu, jako je Fyrol[®] PNX (ethylethenfosfát) od ICL s obsahem fosforu 19 %, díky němuž je jeho účinnost vysoká již při nízkých koncentracích. Jako novější varianty byly uvedeny kapaliny s nízkou a vyšší viskozitou Fyrol HF-9 a Fyrol HF-10. Využití nachází také skupina triarylfosfátů často kombinovaná s bromovanými aditivami, například nízkoviskózní Rheofos[®] NHP od Chemtury, Fyrol[®] A710 a Fyrol[®] HF-4 od ICL nebo Disflammol[®] DPK od Lanxessu. Pro pěny na bázi polyesterů a polyolů je účinný polyfosfát amonný s vysokou molekulovou hmotností, například Exolit[®] AP 462 ve formě jemného prášku. Pokud je žádoucí minimalizovat interakce s dalšími složkami pěny, může být použita také dražší varianta Exolit[®] AP 462. [49]

Reaktivní dioly používané v tuhých pěnách, jako je Fyrol[®] 6, kvůli své vysoké koncentraci hydroxylových skupin (OH číslo) nachází využití pouze v malých koncentracích. Dioly a polyoly na bázi fosforu byly rozsáhle studovány, ale kvůli vysoké ceně a hydrofílnímu charakteru se komerčně téměř neujaly. Mezi výjimky patří diol Exolit[®] OP 550 pro tuhé i flexibilní pěny, jemu podobný Exolit[®] OP 560 s vyšším OH číslem doporučený pro minimální emise a Exolit[®] OP 514 s obsahem chloru. [49]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité materiály

- Letoxit PR 102 M – Modifikovaná epoxidová pryskyřice dianového typu, 5M s.r.o.
- Letoxit EM 420 – Tvrdidlo, 5M s.r.o.
- MAGNIFIN H7 – Hydroxid hořečnatý, MAGNIFIN Magnesiaprodukte GmbH & Co KG
- Lukopren N 1522 + Katalyzátor N – Zalévací dvousložková kaučuková pasta, Lučební závody a.s. Kolín
- SORBETIN – Expandovaný grafit, Vecomas

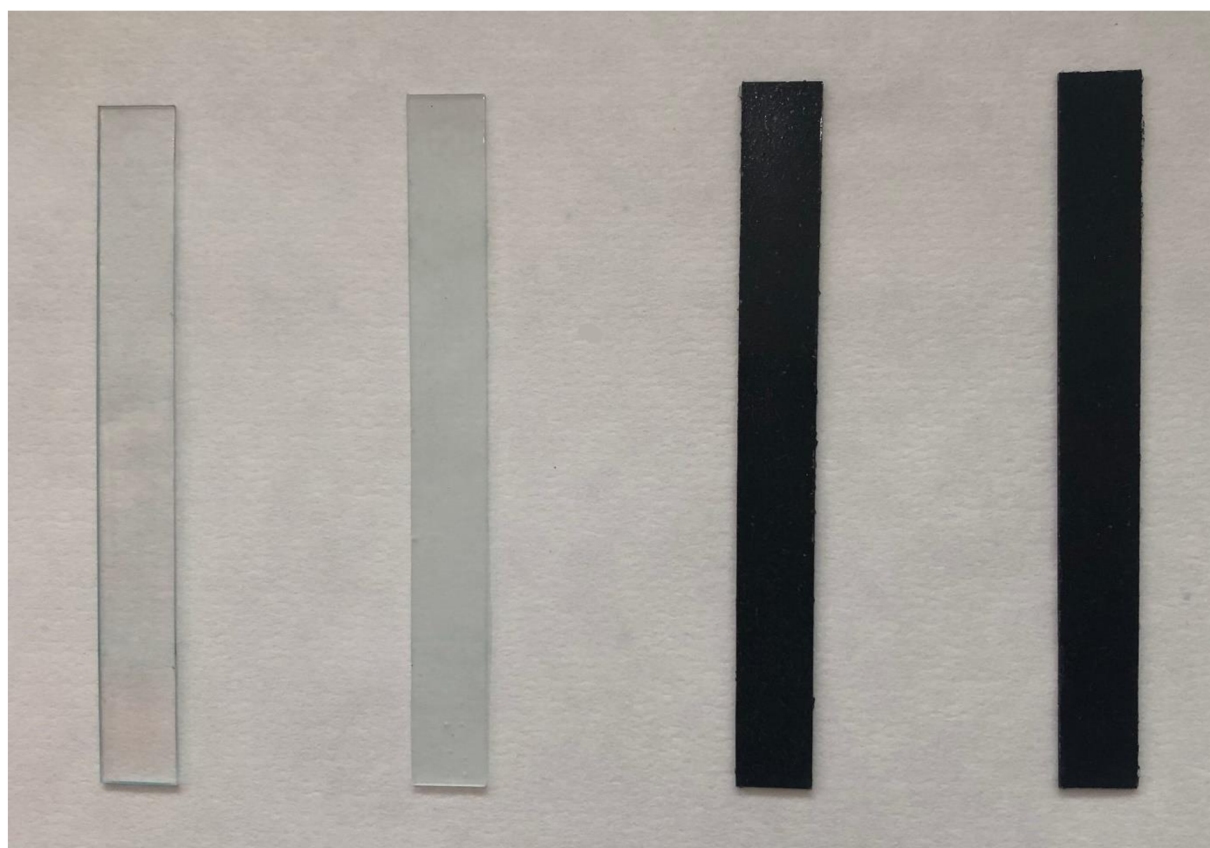
3.2 Příprava vzorků

Pro základní zkoušku plamenem byly připraveny tyčové vzorky čtyř typů materiálu. Vzorky byly dlouhé 125 mm, široké 13 mm a jejich tloušťka činila 0,75 mm. Čistá matrice byla připravena spojením pryskyřice a tvrdidla v plastovém kelímku v hmotnostním poměru 100:37, následně byla směs míchána tyčinkou do dosažení jednotné transparentní barvy. Z takto připravené směsi byly za pomoci rotační vývěvy odstraněny vzduchové bubliny, poté byla směs přenesena do připravených forem z Lukoprenu, přikryta fólií a formy byly zatíženy skleněnými deskami a závažími a ponechány na vytvrzení při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin. Pro přípravu dalších typů materiálů se vždy v novém kelímku připravila stejná směs jako v prvním případě a k ní byla přidávána aditiva. K přípravě druhého typu byl na laboratorních vahách navážen hydroxid sodný v množství 40 % hmotnosti čisté matrice a toto množství bylo pomocí tyčinky rozmícháno v pryskyřici s tvrdidlem. Analogicky byl připraven další materiál, pro který byly na analytických vahách naváženy 2 % hmotnosti expandovaného grafitu. Pro poslední typ bylo naváženo 40 % hmotnosti hydroxidu hořečnatého a 2 % hmotnosti expandovaného grafitu a ve směsi byl nejprve tyčinkou rozmíchán hydroxid a poté grafit. Použitá plniva nebyla před aplikací vysušena. Ze všech výsledných kompozitních směsí byl před nalitím do forem a zatížením vývěvou odstraněn vzduch. Každá sada byla vždy po 24 hodinách vyjmuta z formy, přebytečný materiál byl odstraněn a hrany vzorků byly zabroušeny. Identicky byly připraveny vzorky typu „dog bone“ pro tahovou zkoušku. Žádné z připravených vzorků nebyly po prvním vytvrzení a vyjmutí z forem dotvrzovány. V tabulce 3 je uvedeno značení jednotlivých typů včetně obsahu plniv.

Tabulka 3: Přehled a označení jednotlivých typů materiálu

Vzorek	Hmotnost vůči pryskyřici s tvrdidlem [%]	
	Hydroxid hořečnatý	Expandovaný grafit
EP	0	0
EPOH	40	0
EPG	0	2
EPGOH	40	2

Tabulka 4: Přehled a označení jednotlivých typů materiálu



Obr. 8: Vzorky pro základní plamenovou zkoušku, zleva: EP, EPOH, EPG, EPGOH

3.3 Metody charakterizace vzorků

3.3.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza byla provedena pro posouzení tepelné stability materiálů. Vzorky o hmotnosti 5-10 mg byly naváženy do platinových pánviček a umístěny do zásobníku přístroje. Měření bylo rozděleno na 2 fáze. První fáze měření probíhala v atmosféře dusíku, kde byly vzorky zahřívány od laboratorní teploty po 700 °C. Po dosažení požadované teploty započala druhá fáze, kde došlo ke změně atmosféry na vzduchovou a vzorky byly při konstantní teplotě ponechány po dobu 7 minut, čímž byly odstraněny zbytky uhlíku. Průtok plynného média byl v obou fázích 25 ml·min⁻¹. Měření probíhala na přístroji DiscoveryTGA od společnosti TA Instruments a data byla analyzována jejich softwarem TRIOS.

3.3.2 Tahová zkouška

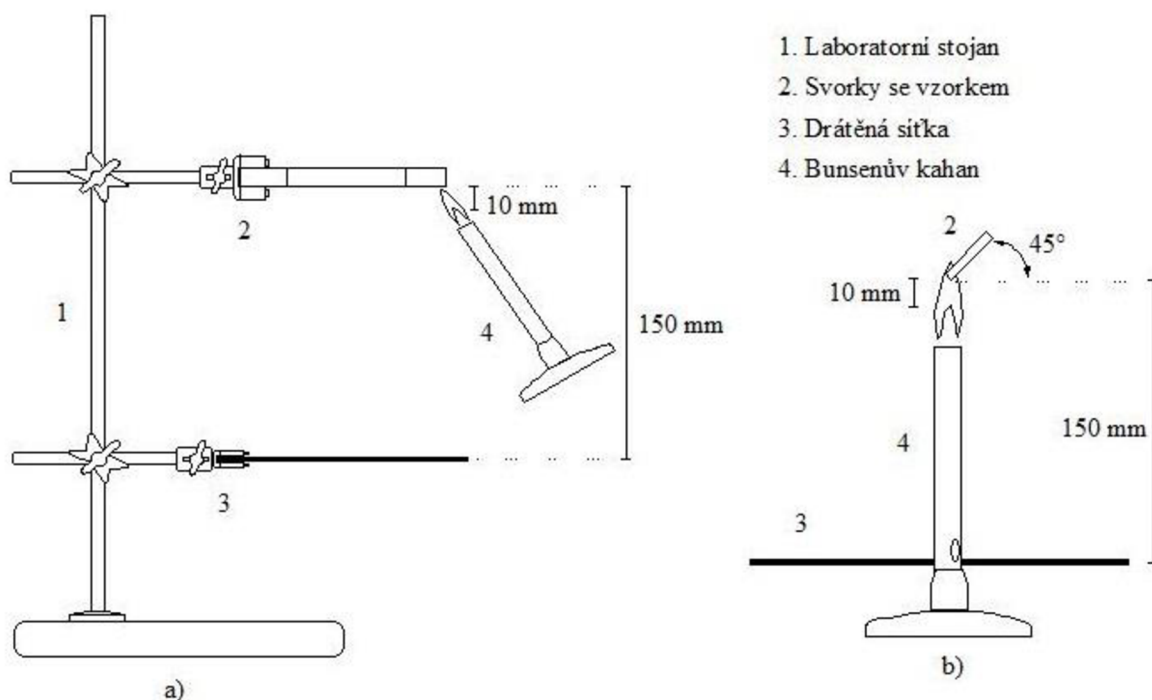
Tahové vlastnosti materiálů byly stanoveny podle normy ISO 527 na přístroji Z010 TE od společnosti Zwick/Roell. Použita byla siloměrná hlava s kapacitou 1 kN s pneumatickými čelistmi. Zkušební rychlost byla zvolena 2 mm·min⁻¹. Pro všechny materiály byla zkoušena jedna sada pěti vzorků. U každého tělesa byla před samotnou zkouškou pomocí digitálního posuvného měřítka zjištěna šířka a tloušťka zkušební oblasti a tyto informace byly zadávány do nastavení metody.

3.3.3 Základní zkouška plamenem

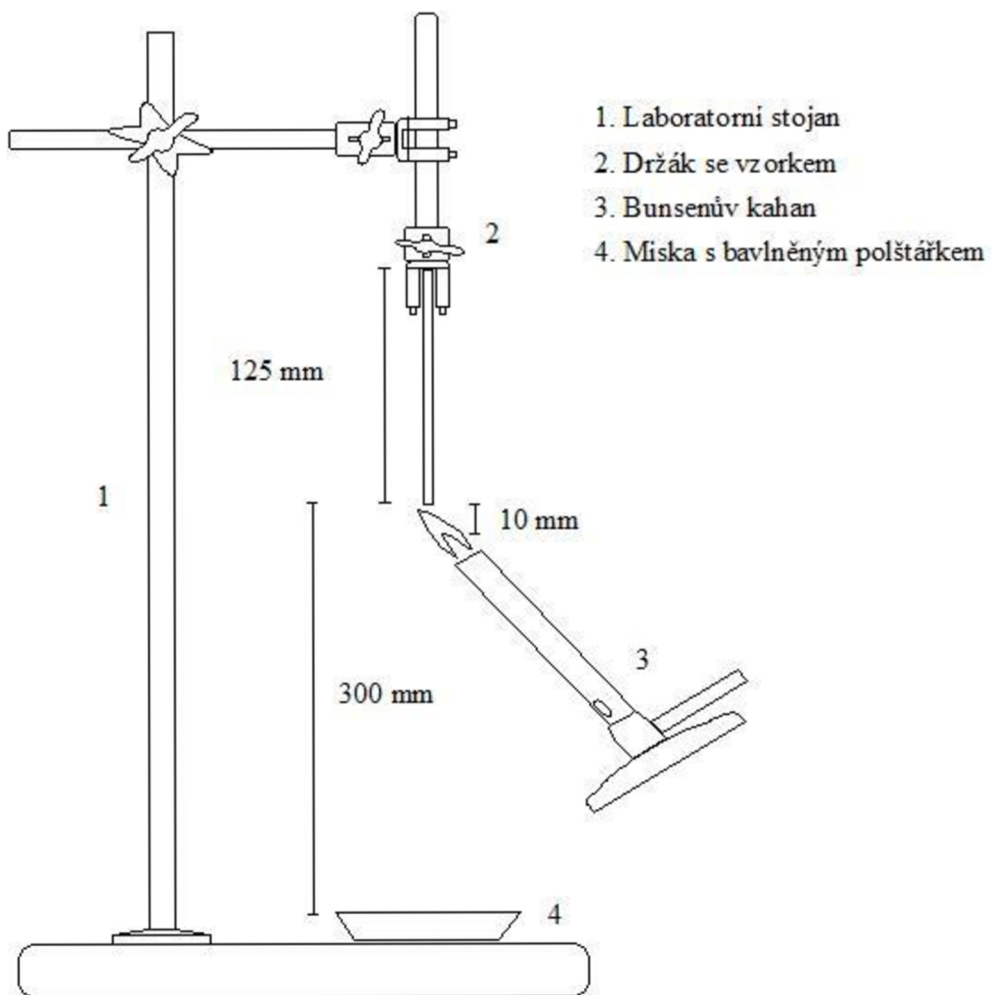
Postup testu vychází z normované zkoušky plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku. Zkušební vzorky pro vodorovnou i svislou zkoušku byly 125 mm dlouhé, 13 mm široké a jejich tloušťka byla 0,75 mm. Všechny vzorky byly kondiciovány při laboratorní teplotě po dobu minimálně 48 hodin. Pro zapálení byl používán Bunsenův kahan, přičemž palivem byl zemní plyn. Obě zkoušky byly prováděny v digestoři.

Při vertikálním testu byly použity bavlněné polštářky ze 100% bavlny, které byly minimálně 24 hodin kondiciovány v exsikátoru. Tyto polštářky byly umístěny v ocelové misce a zkušební vzorky byly uchyceny takovým způsobem, aby vzdálenost mezi spodním koncem vzorku a miskou byla přibližně 300 mm. Hořák byl přikládán po dobu 10 vteřin tak, aby redukční zóna plamene byla ve vzdálenosti přibližně 10 mm od spodní hrany vzorku. Kvůli možnému odpadávání hořících částic byl sklon hořáku cca 45°. Kromě zaznamenávání toho, zda vzorek vyhasl a případně za jakou dobu, bylo pozorováno, zda dochází k odpadávání hořících částic a zapálení bavlněného polštářku. Postup byl pro každý typ materiálu opakován dvakrát.

Vzorky pro horizontální test byly opatřeny dvěma značkami ve vzdálenosti 25 mm a 100 mm od konce, který byl zapalován plamenem a byly uchyceny tak, aby jejich podélná osa byla vodorovná a jejich příčná osa s vodorovnou rovinou svírala úhel přibližně 45°. Ve vzdálenosti přibližně 150 mm od vzorku byla upevněna drátěná síťka, na které byl zachytáván odpadávající ohořelý materiál. Hořák byl přikládán po dobu 30 vteřin, nebo dokud nedosáhlo čelo plamene značky 25 mm a sklon hořáku byl stejně jako při vertikálním testu 45°. Pozorována byla doba, za kterou došlo ke shoření oblasti vymezené značkami, případně pokud došlo k vyhasnutí vzorku, tak poškozená délka a doba hoření. Pro každý typ materiálu byly zkoušeny 3 vzorky.



Obr. 9: Schéma aparatury pro horizontální test; a) Čelní pohled, b) Boční pohled



Obr. 10: Schéma aparatury pro vertikální test

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1.1 Termogravimetrická analýza

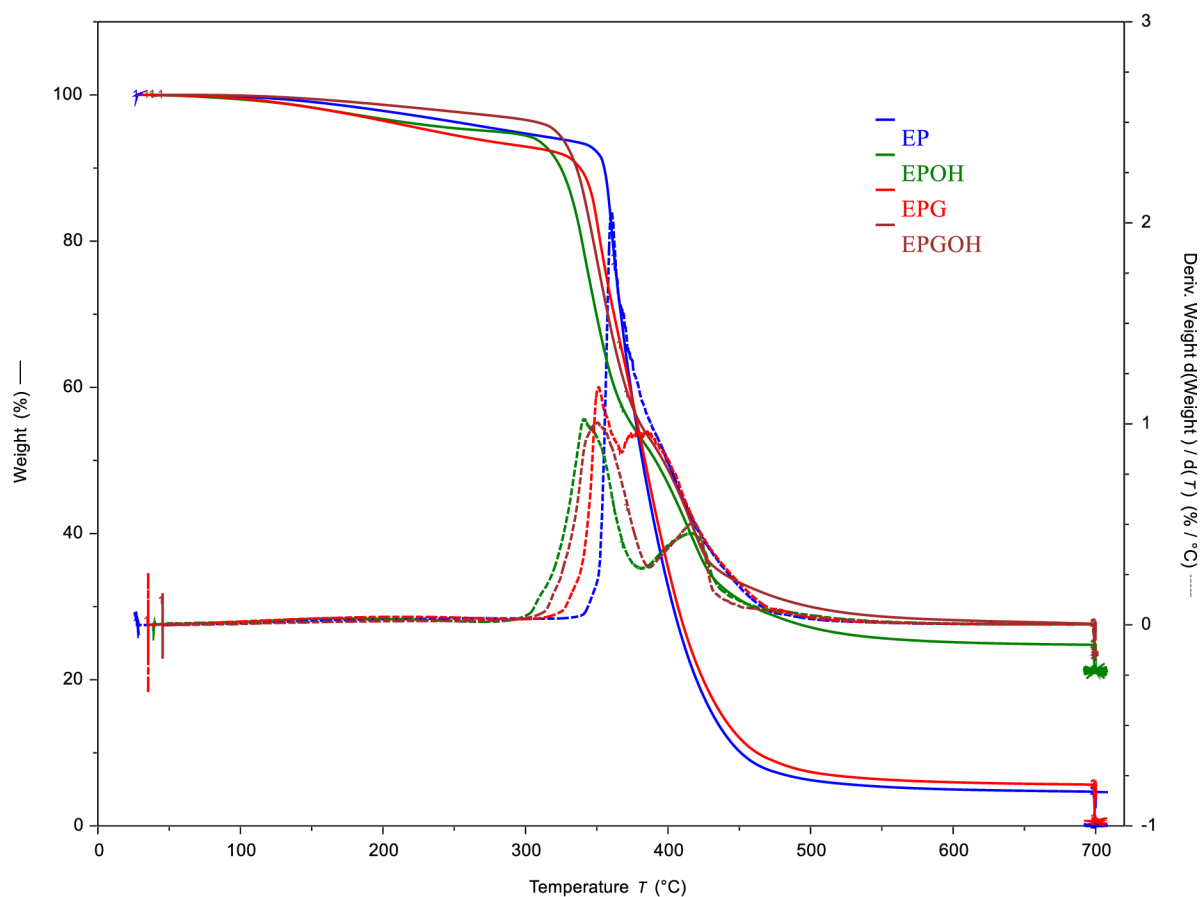
Z grafu je patrné, že se čistá epoxidová pryskyřice začala rozkládat při nejvyšší teplotě a rovněž v jejím případě byla nejvyšší teplota, při které byla maximální rychlost rozkladu. První derivace ukazuje pouze jeden pík změny hmotnosti, materiál se tedy rozložil v jednom kroku. Po ukončení první fáze měření byl zbytek přibližně 4,7 %, po druhé fázi zůstalo asi 0,1 % hmotnosti původního vzorku.

U EPOH byl pozorovatelný rozklad ve dvou krocích. K prvnímu kroku došlo při nižší teplotě než v případě EP, což je způsobeno počátkem rozkladu hydroxidu hořečnatého, při kterém vzniká oxid hořečnatý a voda. Rozklad samotné pryskyřice zřejmě nastal až v druhém kroku přibližně při stejné teplotě, jako u čisté matrice. Maximální rychlost úbytku materiálu při tomto kroku nastala později, což je nejspíš způsobeno právě endotermickým rozkladem hydroxidu. Po přepnutí na vzdušnou atmosféru a uplynutí 7 minut při konstantní teplotě došlo k úbytku dalších 3,6 % hmotnosti. Celkový zbytek je oproti epoxidu mnohem vyšší a je tvořen převážně tepelně odolným oxidem hořečnatým.

Z křivky první derivace je patrné, že přídavek expandovaného grafitu měl za následek rychlejší počátek rozpadu vzorku. Při porovnání s EP byl zbytek nepatrně vyšší, ale po změně atmosféry a skončení druhé fáze opět klesl na minimální hodnotu. Celkově jsou si obě křivky velmi podobné; hlavní rozdíl je v tom, že zde nebyla rychlost rozkladu při žádné teplotě tak velká. Je pozorovatelný náznak dvou fází stejně jako v případě EPOH, nicméně není tak patrný, aby se daly rozlišit a tento efekt tak pravděpodobně lze přisuzovat intumescentnímu chování grafitu.

Křivka pro typ s kombinací obou plniv svým tvarem odpovídá průběhu EPOH a jsou zde také patrné 2 kroky, oproti němu však oba nastaly při mírně vyšších teplotách, s čímž se pojí také vyšší hodnoty teplot, při kterých docházelo k největší změně hmotnosti. Zbytek po první části zkoušky byl nejvyšší a přesto, že při druhém kroku došlo k téměř stejnému úbytku jako u čisté pryskyřice, byl konečný zbytek vyšší než bez přídavku grafitu.

Hmotnost u všech materiálů začala klesat relativně brzy okolo 100 °C, což ukazuje přítomnost vzdušné vlhkosti. Přídavek aditiva ve všech případech způsobil rychlejší rozpad vzorku, menší strmost křivky a větší zbytek po zkoušce. Není překvapením, že jsou tyto zbytky u materiálů s obsahem hydroxidu výrazně vyšší; při jeho rozkladu totiž dochází k tvorbě oxidu hořečnatého a vody, proto se zbytky pohybují kolem 20 až 30 % původního vzorku, přestože bylo použito 40 % hmotnosti pryskyřice. Přídavek grafitu nadále průběh ani zbytek po zkoušce výrazně neovlivnil. Kombinace plniv vykazuje i po druhé fázi nejvyšší zbytek a jeví se tak jako nejúčinnější. Souhrn výsledků termogravimetrické analýzy je uveden v tabulce 4. Teplota maximální rychlosti úbytku hmoty je značena jako T. U EPOH a EPGOH jsou uvedeny tyto teploty u obou kroků. Zajímavé poznatky by jistě přineslo studium složení zbytků po zkoušce pomocí skenovacího elektronového mikroskopu.



Obr. 11: TGA graf závislosti hmotnosti a první derivace hmotnosti na teplotě

Tabulka 5: Souhrn výsledků TGA

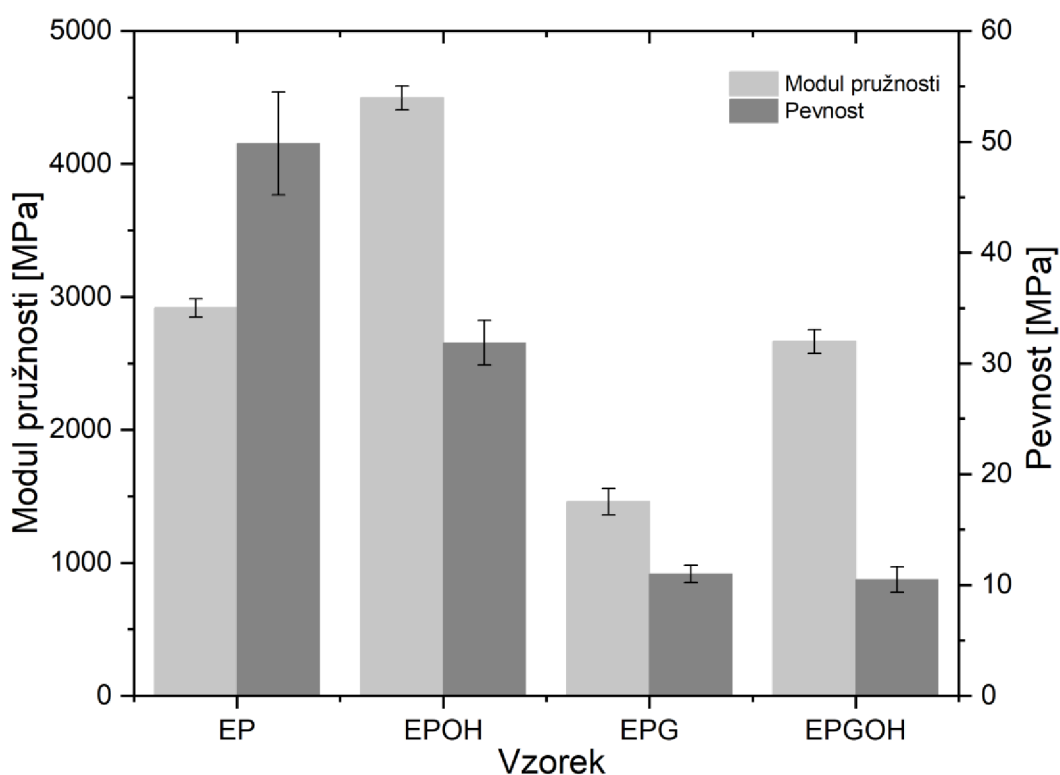
Vzorek	První fáze		Druhá fáze	Celkový úbytek [%]
	T [°C]	Hm. úbytek [%]	Hm. úbytek [%]	
EP	360	95,3	4,6	99,9
EPOH	341, 402	75,2	3,6	78,8
EPG	350	94,4	5,1	99,5
EPGOH	347, 416	72,3	4,4	76,7

4.1.2 Tahová zkouška

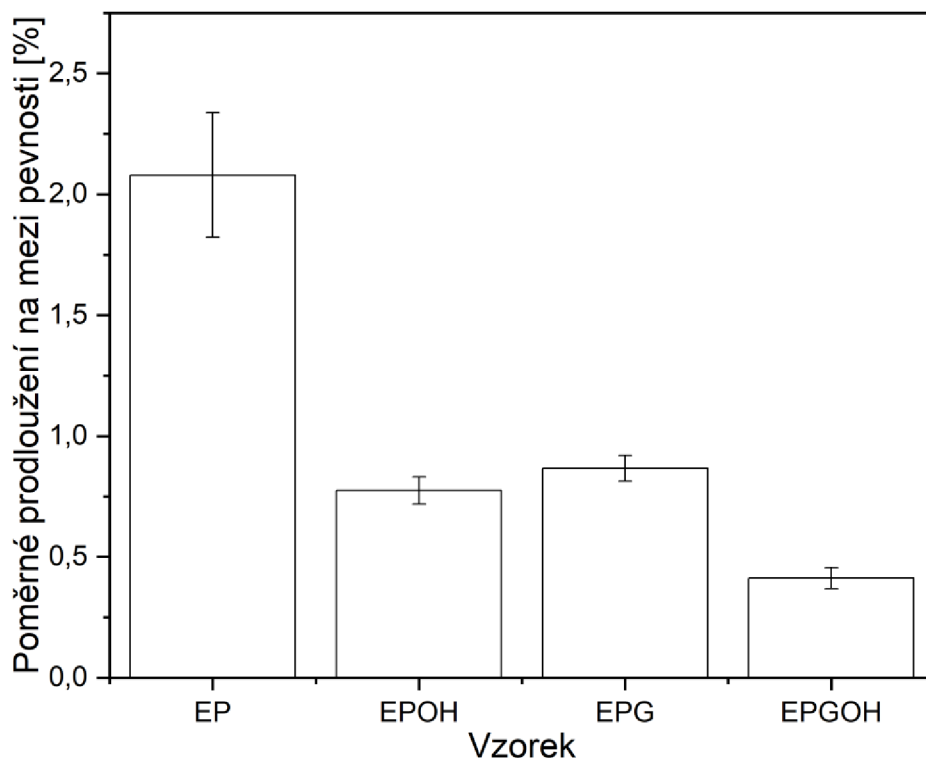
Výsledky tahové zkoušky ukázaly největší pevnost a protažení u čisté pryskyřice. Tvar křivky odpovídal odezvě křehkého materiálu. Průměrná pevnost byla 50 MPa, což je menší než hodnota udávaná výrobcem, ta je však uvedena pro vzorky dotvrzené 15 hodin při teplotě 50–55 °C. Průměrný modul pružnosti byl 2920 MPa a deformace 2 %. Přidavek hydroxidu způsobil snížení pevnosti o více než 30 % a zvýšení modulu pružnosti přibližně o 50 %. Prodloužení bylo výrazně menší. Expandovaný grafit výrazně snížil pevnost, a to až na 11 MPa. Zároveň došlo také k výraznému poklesu Youngova modulu, což je chování opačné oproti EPOH, na druhou stranu byla ale téměř shodná nízká deformace. Kombinace plniv měla na pevnost stejný vliv jako předchozí případ, opačně tomu bylo u prodloužení, které kleslo

na nejnižší hodnotu a u Youngova modulu pružnosti, jenž se pohyboval zhruba ve stejné oblasti, jako čistá matrice.

Přes veškerou snahu při přípravě vzorků a odstranění přebytečného vzduchu před přenosem do forem bylo u EP a EPOH ve zkušebních částech viditelné malé množství vzduchových bublin. Materiály s grafitem měly černou barvu a byly zcela neprůhledné, proto nešlo vizuálně posoudit, zda se v nich nacházely stejné defekty. Přestože jsou odchylky modulu pružnosti poměrně vysoké, udržovaly jednotlivé typy trend hodnot a po provedení Dean-Dixonova testu nebylo třeba žádné z hodnot vyloučit. Otázkou zůstává, do jaké míry mohly být hodnoty měření ovlivněny možnou přítomností defektů nebo charakterem grafitových částic a jejich rozptýlením ve vzorku. Snímky z elektronového mikroskopu by v této oblasti zřejmě přinesly potřebné informace pro její zodpovězení. Výsledky zkoušky jsou uvedeny v tabulce 5.



Obr. 12: Průměrné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti včetně odchylek



Obr. 13: Průměrné hodnoty poměrného prodloužení na mezi pevnosti včetně odchylek

Tabulka 6: Přehled průměrných hodnot výsledků tahové zkoušky včetně jejich odchylek

	E_t [MPa]	σ_m [MPa]	ε_m [%]	σ_b [MPa]	ε_b [%]
EP	2920/70	50/5	2,1/0,3	50/5	2,1/0,3
EPOH	4500/90	32/2	0,8/0,1	32/2	0,8/0,1
EPG	1460/100	11/1	0,9/0,1	11/1	0,9/0,1
EPGOH	2670/90	11/1	0,4/0,0	11/1	0,4/0,0

4.1.3 Základní zkouška plamenem

4.1.3.1 Vertikální test

U EP začalo okamžitě po přiložení plamene docházet k výraznému ohýbání spodního konce vzorku a přibližně po 5 vteřinách došlo k jeho vznícení. Hořák byl přiložen po dobu 10 vteřin a krátce po jeho oddálení se vzorek opět narovnal do své původní polohy a plamen se rychle rozrostl po celém jeho povrchu. Okamžitě po rozšíření plamene bylo pozorováno prskání materiálu v oblasti čela plamene a intenzivní odpadávání menších hořících částic, které způsobily zapálení bavlněného polštářku. Doba od zapálení po shoření veškerého materiálu až po svorky byla přibližně 37 vteřin. Ve svorkách zůstalo uchyceno pouze minimální množství

spáleného materiálu. U druhého vzorku bylo pozorováno naprosto identické chování a doba hoření byla shodná s prvním případem.

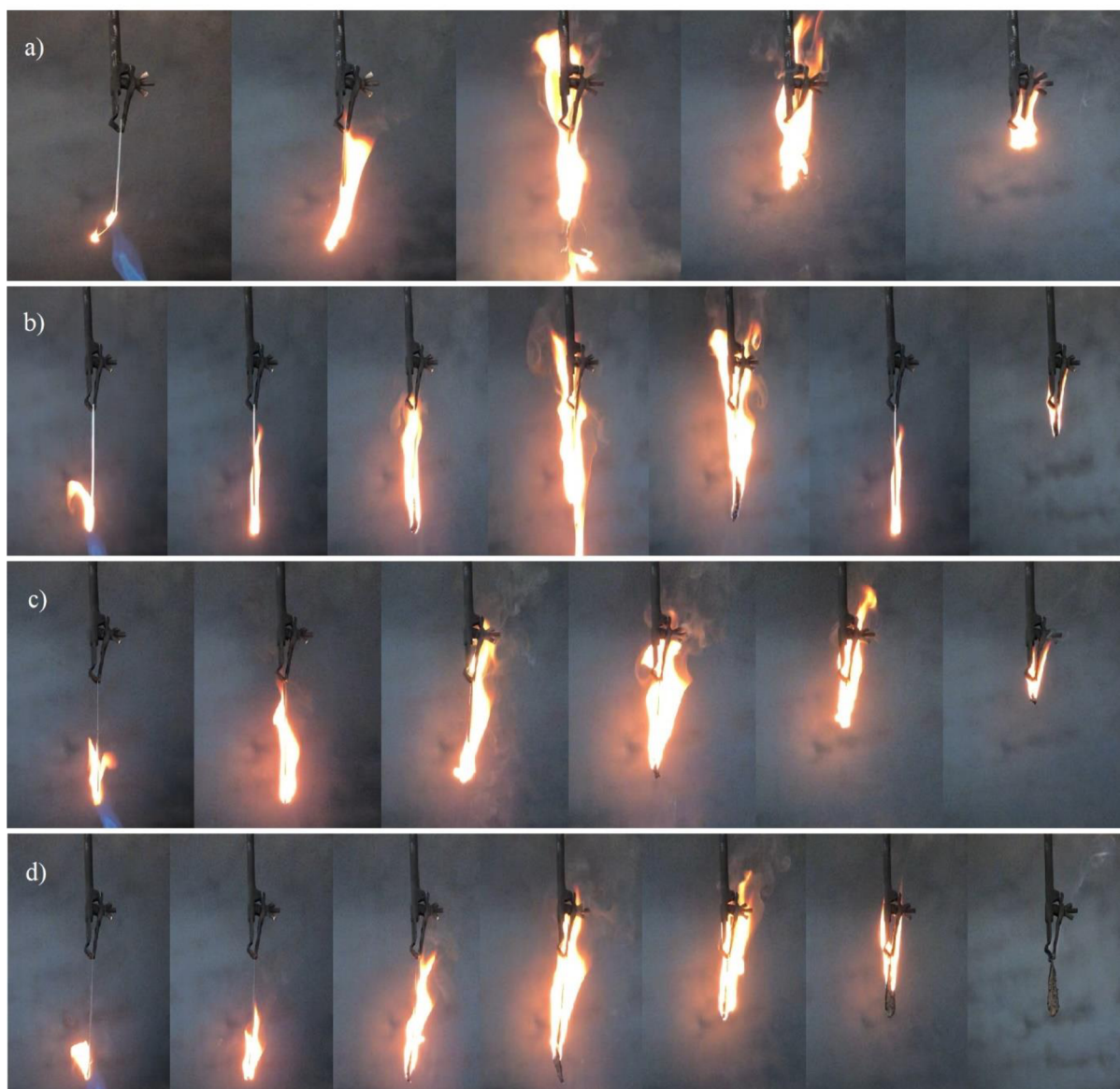
EPOH se oproti EP z počátku ohnul méně a po 4 vteřinách od přiložení hořáku se konec opět narovnal, přičemž došlo k jeho vznícení. Bylo pozorováno zapálení daleko menší plochy než v případě čisté pryskyřice a celková rychlost růstu plamene byla zpočátku menší, ale po několika okamžicích pohltil celý vzorek. Z materiálu nejdříve nekapaly žádné hořící částice, ale po 12 vteřinách bylo pozorováno kroucení ohořelé plochy ve vodorovné ose a krátce poté následovalo postupné odpadnutí 3 velkých částí. Jedna z částí dopadla na okraj misky a neměla kontakt s polštářkem, zatímco zbylé dvě nezpůsobily jeho zapálení. Doba hoření byla srovnatelná s předchozími pokusy. Množství ohořelého materiálu zbylého ve svorkách bylo oproti EP viditelně větší, ovšem pořád malé. Při druhém opakování nedošlo k ohybu vzorku a růst plamene se zdál ještě pomalejší. Zbylý průběh byl totožný s předchozím případem, s výjimkou doby hoření, ta zde činila o 20 vteřin více. Tento rozdíl může být způsoben výskytem drobných vzduchových bublin nebo nerovnoměrnou disperzí hydroxidu hořečnatého.

Dalším zkoušeným kompozitem byl EPG, při jehož pozorování byla pozorována kombinace chování obou předchozích materiálů. Mezi hlavní znaky podobné EPOH patří to, že při desetivteřinovém zapálení kahanem nedošlo k žádnému vychýlení spodního konce ze svislé osy, růst čela plamene byl opět poměrně pomalý, docházelo ke kroucení vzorku v horizontálním směru a hoření, které v tomto případě trvalo 45 vteřin. Důležitou charakteristikou blízkou se více chování samotné matrice je odpadávání částic, k němuž došlo přibližně 5 vteřin po oddálení plamene. Velikost částic byla několikanásobně větší a intenzita odpadávání menší, než tomu bylo v případě EP a přesto, že v misce docházelo k jejich rychlému vyhasnutí, zapálily bavlněný polštářek. Druhý test toto pozorování potvrdil se změnou ve stavu bavlněného polštářku, jež zůstal nezapálen. Tento fakt s největší pravděpodobností nesouvisí s charakterem částic, nýbrž s kroucením při hoření, což způsobilo dopad na hranu misky nebo mimo ni.

U EPGOH byl pozorován podobný začátek jako u předchozího typu. Během zapálení nedošlo ke kroucení kompozitu ze svislé osy a hořící plocha byla po oddálení kahanu ze všech nejmenší. Stejně tak byl nejpomalejší růst čela plamene. Obdobně jako u EPOH a EPG i zde bylo v průběhu testu pozorováno boční kroucení vzorku. V polovině hoření odpadla asi polovina ohořelé hmoty jakožto jeden velký celek. Celková doba hoření činila 50 vteřin a po jeho skončení zůstal zbylý ohořelý materiál uchycen ve svorkách. Při opakování byla tato doba totožná, rozdíl byl v odpadnutí ohořelé části materiálu, ke kterému došlo přibližně o 10 vteřin později. Odlišné bylo rovněž množství takto odpadlé hmoty, zde činilo přibližně tři pětiny celku. Ostatní chování bylo shodné s prvním pokusem. V obou případech odpadlá část rychle vyhasla a polštářek tedy nebyl zapálen.

Epoxidové pryskyřice jsou svou hořlavostí známé, výsledky u čisté matrice tedy nejsou nijak překvapivé. Přestože je patrné zlepšení odolnosti vůči ohni přidávkou aditiv, u žádného ze čtyř typů nebylo natolik dostatečné, aby materiál splnil alespoň kategorii testu ve svislé poloze s nejméně náročnými podmínkami. U anorganických hydroxidů je dobře známo, že k úspěšnému splnění tohoto testu musí být přidávány ve velkém množství. Vzorky s obsahem 40 % hmotnosti hydroxidu hořečnatého sice vykazovaly větší odolnost, pomalejší hoření a daleko menší odpadávání částic, přesto nakonec shořely zcela bez náznaku ustávání

plamene. Expandovaný grafit způsobil podobné zlepšení jako hydroxid, hlavní rozdíl byl ve velikosti a intenzitě odpadávání částic, která zde byla stále poměrně velká a v jednom případě tím došlo k zapálení polštářku. Nejvýraznější odolnost byla pozorována u EPGOH, kde bylo hoření stejně pomalé jako v případě EPOH a pryskyřice se rozdělila pouze na dvě části. Výsledky mohly být ovlivněny přítomností malého množství drobných vzduchových bublin ve vzorcích, což bylo dobře pozorovatelné především u průhledných vzorků EP a EPOH, nebo faktem, že zápalný kahan neměl normovaný konstantní výkon. Grafit přítomný v EPG a EPGOH způsobil černou barvu a neprůhlednost a přítomnost bublin tak vizuálně nebylo možné posoudit. Důležitou roli zřejmě hrála velmi malá tloušťka vzorků, která umožňovala dobrý růst plamene. Z poznatků tohoto testu nelze odvodit výrazný synergismus hydroxidu a expandovaného grafitu, jejich kombinace však měla zřetelný vliv na kompaktnost shořelého materiálu. Na obrázku 14 jsou fotografie z průběhu testu, první snímek je vždy 5 vteřin po přiložení plamene a druhý po jeho oddálení, ostatní jsou s odstupem 10 vteřin oproti předchozímu.



Obr. 14: Průběh vertikálního testu, a) EP, b) EPOH, c) EPG, d) EPGOH

4.1.3.2 Horizontální test

U čisté epoxidové pryskyřice dosáhlo čelo plamene značky 25 mm již 22 vteřin po přiložení hořáku a bylo pozorováno stejné prskání, jako při vertikální zkoušce. Podobné bylo rovněž odpadávaní hořících částic, jehož intenzita však v tomto případě byla daleko menší. Celá oblast ohraničená značkami 25 mm a 100 mm shořela za 89 vteřin. Druhý a třetí vzorek se lišily v době vzplanutí od přiložení kahanu a celkové délce hoření; chování v průběhu hoření bylo totožné. Průměrná lineární rychlost hoření všech tří vzorků byla 51 mm za minutu. Poškozená délka byla u všech vzorků 75 mm.

Odlišné chování EPOH bylo pozorovatelné už při zapalování, neboť u prvního vzorku dosáhlo čelo plamene první značky až po uplynutí 30 vteřin. Růst ohně byl oproti EP na první pohled výrazně pomalejší. Ohořelá část se postupně kroutila a v průběhu odpadlo několik téměř nebo zcela vyhaslých částic. Plamen byl po celou dobu znatelně menší a nedocházelo k žádnému prskání na povrchu materiálu. Přibližně po 98 vteřinách došlo k úplnému vyhasnutí plamene ve vzdálenosti 177,5 mm před druhou značkou. Druhé opakování bylo téměř identické, rozdíl byl pouze v době hoření a poškozené délce. Při posledním testu musel být hořák oddálen již po 23 vteřinách, neboť byla plamenem dosažena první značka, což mohlo být způsobeno nerovnoměrnou disperzí plniva ve vzorku. Zbylé chování bylo vyjma doby a poškozené délky stejné.

Materiál s přídavkem expandovaného grafitu svým chováním již od počátku připomínal čistou matici tím, že čelo plamene dosáhlo vzdálenosti 25 mm od okraje již po 21 vteřinách, ale k žádnému viditelnému prskání nedošlo. Odpadávající částice zde byly převážně vyhaslé, nebo zcela vyhasly ještě před dopadem na drátěnou síťku, intenzita odpadávaní byla rovněž nižší. Plamen byl po celou dobu přibližně stejně velký jako u EP a značku 100 mm překonal po 98 vteřinách; hodnota lineární rychlosti hoření zde tedy byla nepatrně nižší. Doba spálení vyznačené vzdálenosti byla v obou dalších případech okolo 90 vteřin. Ostatní poznatky pozorované v průběhu zkoušky byly totožné.

Kompozit s kombinací plniv odolával zapálení nejlépe a plamen značky nedosáhl ani po uplynutí 30 vteřin, ale až 2 vteřiny po oddálení hořáku. Velikost plamene byla oproti ostatním typům nejmenší a po povrchu vzorku téměř nepostupoval. Úplné vyhasnutí nastalo již po 71 vteřinách a poškozená vzdálenost byla pouhých 16 mm. Vzhledem k minimální ohořelé vzdálenosti nedošlo k odpadnutí žádného materiálu. Při dalším opakování byla doba hoření přibližně 1 minuta a ohořelá část byla o 1 mm menší. Hoření u třetího testu trvalo ještě o 23 vteřin méně a spálená vrstva byla nejmenší, a to 10 mm. Ani v žádném z těchto případů nedošlo k odpadnutí hmoty.

Stejně jako v případě vertikálního testu, i při horizontálním umístění vzorku byla čistá matrice nejméně odolná a materiál vždy shořel celý. S přídavkem hydroxidu hořečnatého bylo pozorováno výrazné zlepšení; lineární rychlost hoření se snížila téměř o 30 % a doba hoření byla delší. Nejdůležitější změnou je, že u tohoto materiálu nedošlo v žádném ze tří testů k překročení druhé značky plamenem. Vliv grafitu byl oproti testu ve svislé poloze pouze nepatrný. Lineární rychlost hoření tohoto typu je srovnatelná s EP a u doby hoření došlo k malému nárůstu. Hlavní změna se jeví opět u odpadávaní částic, neboť zde byla výrazně snížena intenzita tohoto jevu. Z hlediska zlepšení tepelné stability se jako nejzajímavější jevil EPGOH. U všech vzorků došlo k vyhasnutí plamene ve velmi krátké vzdálenosti za značkou

25 mm, z čehož také plyne více než 3krát nižší hodnota lineární rychlosti hoření oproti pryskyřici bez aditiv. Spojení obou aditiv způsobilo výraznější zlepšení než obě látky samostatně, z těchto výsledků tedy lze tvrdit, že byl pozorován synergický efekt. Výrazná odchylka posledního vzorku od prvních dvou hodnot je pravděpodobně způsobena nerovnoměrným rozptýlením grafitu v matrici. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 6.

Tabulka 7: Průměrné hodnoty výsledků horizontálního testu

	Lineární rychlost hoření v [mm·min ⁻¹]	Doba hoření t [s]	Poškozená délka L [mm]
EP	51	88	75
EPOH	36	98	58
EPG	49	93	75
EPGOH	15	56	14

5 ZÁVĚR

V této práci byly připraveny vzorky pryskyřice a tří částicových kompozitů s retardéry hoření, a kromě hořlavosti a tepelné stability byly pozorovány také změny mechanických vlastností. Hydroxid hořečnatý byl přidán v množství 40 % hmotnosti pryskyřice, zatímco expandovaný grafit činil oproti matrici pouze 2 %. Přestože byly ze všech směsí před jejich litím do forem rotační vývěvou odstraněny vzduchové bublinky, byly ve vzorcích typu dog bone pozorovány defekty v podobě několika bublin, které mohly negativně ovlivnit výsledky zkoušky.

Termogravimetrická analýza ukázala, že přidání aditiva vždy způsobilo změnu průběhu rozkladu materiálu. Z TGA křivky je patrné, že materiál s expandovaným grafitem obsahoval největší množství vlhkosti, zatímco při kombinaci obou plniv byla počáteční vlhkost nejmenší. Při přítomnosti obou retardérů byl zbytek po zkoušce vyšší než u ostatních typů. Při vertikálním testu byly všechny materiály hodnoceny jako odhořelé ke sorce a nesplnily tedy kritéria žádná ze tří kategorií normy, což velmi pravděpodobně souvisí s velmi malou tloušťkou vzorků. Aditiva způsobila delší dobu hoření a měla výrazný vliv na reologické vlastnosti materiálu. Horizontální test potvrdil poznatky pozorované při vertikální poloze. Expandovaný grafit zde na rozdíl od hydroxidu nedokázal zastavit ani výrazně zpomalit hoření před překonáním celé pozorované oblasti a měl vliv především na odkapávající částice. Nejúčinnější byl materiál s kombinací obou retardérů, kde docházelo k vyhasnutí krátce za první značkou. Nej přísnější stupeň HB udává, že lineární rychlost hoření nesmí pro vzorky o tloušťce menší než 3 mm přesáhnout $75 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Toto kritérium splnily všechny materiály. Přestože zkouška vycházela z podmínek definovaných normou, nelze ji z legislativního hlediska považovat za plnohodnotnou, neboť nebyl přesně stanovený a kontrolovaný výkon hořáku. Vědecké publikace uvádí, že expandovaný grafit zvyšuje pevnost a modul pružnosti materiálu na úkor deformace, která s vyšším množstvím grafitu klesá. V této práci byl u pevnosti a Youngova modulu pozorován opačný jev, což je s největší pravděpodobností způsobeno přítomností defektů. Materiál s oběma aditivami se Youngovým modulem téměř vyrovnal čisté matrici, zde tedy nejspíš nedošlo k ovlivnění defekty.

Při širších časových možnostech by bylo vhodné studium, jaká byla homogenita rozptýlení aditiv v matrici a analýza zbytků po TGA pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Dále by bylo možné provést dynamickou mechanickou analýzu jednotlivých materiálů pro stanovení mechanických vlastností jako funkci teploty a diferenciální snímací kalorimetrii, která by poskytla informace o tom, jak aditiva ovlivňují vytvrzování pryskyřice. Tato práce může sloužit jako podklad pro další pokračování, kde mohou být prozkoumány další obsahy expandovaného grafitu a možnost úpravy jeho struktury takovým způsobem, aby bylo dosaženo lepších vlastností výsledné kompozice.

6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] HORROCKS, Richard a Dennis PRICE. *Fire retardant materials*. Florida: CRC Press LLC, 2001. ISBN 0-8493-3883-2.
- [2] MORGAN, Alexander a Charles WILKIE. *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*. New Jersey: Wiley, 2007. ISBN 978-0-471-73426-0.
- [3] WANG, De-Yi. *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*. 1st Edition. Woodhead Publishing, 2016. ISBN 978-0-08-100977-2.
- [4] MA, Chao, Bin YU, Ningning HONG, Yang PAN, Weizhao HU a Yuan HU. *Facile Synthesis of a Highly Efficient, Halogen-Free, and Intumescent Flame Retardant for Epoxy Resins: Thermal Properties, Combustion Behaviors, and Flame-Retardant Mechanisms*. 2016, **55**(41), 10868-10879. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.6b01899
- [5] LIU, Quanyi, Donghui WANG, Zekun LI, Zhifa LI, Xiaoliang PENG, Chuanbang LIU, Yu ZHANG a Penglun ZHENG. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. *Materials*. 2020, **13**(9). ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma13092145
- [6] ZHANG, Tie, Weishi LIU, Meixiao WANG, Ping LIU, Yonghong PAN a Dongfa LIU. Synergistic effect of an aromatic boronic acid derivative and magnesium hydroxide on the flame retardancy of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, **130**, 257-263. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2016.06.011
- [7] DASARI, Aravind, Zhong-Zhen YU, Gui-Peng CAI a Yiu-Wing MAI. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in Polymer Science*. 2013, **38**(9), 1357-1387. ISSN 00796700. Dostupné z: doi:10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006
- [8] WAZARKAR, Kunal, Mukesh KATHALEWAR a Anagha SABNIS. Reactive Modification of Thermoplastic and Thermoset Polymers using Flame Retardants: An Overview. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*. 2015, **55**(1), 71-91. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2015.1038839
- [9] PETROVÁ, Šárka, Petr SOUDEK a Tomáš VANĚK. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické listy*. 2015, **109**(9), 679-686. ISSN 1213-7103.
- [10] WEIL, Edward a Sergei LEVCHIK. *Flame Retardants for Plastics and Textiles: Practical Applications*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2009. ISBN 978-3-446-41652-9.
- [11] RUBAN, L. a G. ZAIKOV. Importance of Intumescence in Polymers Fire Retardancy. *International Journal of Polymeric Materials*. 2001, **48**(3), 295-310. ISSN 0091-4037. Dostupné z: doi:10.1080/00914030108050787
- [12] GRIZARD, Geneviève, Lemlih OUCHCHANE, Héléne RODDIER, Christine ARTONNE, Benoît SION, Marie-Paule VASSON a Laurent JANNY. In vitro alachlor effects on reactive oxygen species generation, motility patterns and apoptosis markers in human spermatozoa. *Reproductive Toxicology*. 2007, **23**(1), 55-62. ISSN 08906238. Dostupné z: doi:10.1016/j.reprotox.2006.08.007

- [13] LINHARTOVA, Pavla, Ievgeniia GAZO, Anna SHALIUTINA-KOLESOVA, Martin HULAK a Vojtech KASPAR. Effects of tetrabrombisphenol A on DNA integrity, oxidative stress, and sterlet (*Acipenser ruthenus*) spermatozoa quality variables. *Environmental Toxicology*. 2015, **30**(7), 735-745. ISSN 15204081. Dostupné z: doi:10.1002/tox.21953
- [14] PITTS, James, Peter SCOTT a Donald POWELL. Thermal Decomposition of Antimony Oxychloride and Mode in Flame Retardancy. *Journal of Cellular Plastics*. 2016, **6**(1), 35-37. ISSN 0021-955X. Dostupné z: doi:10.1177/0021955X7000600103
- [15] GREEN, Joseph. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review. *Journal of Fire Sciences*. 2016, **14**(6), 426-442. ISSN 0734-9041. Dostupné z: doi:10.1177/073490419601400602
- [16] DE BOECK, M. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. 2003, **533**(1-2), 135-152. ISSN 00275107. Dostupné z: doi:10.1016/j.mrfmmm.2003.07.012
- [17] ÇELIKEZEN, Fatih, Hasan TÜRKEZ a Başak TOĞAR. *In vitro* assessment of genotoxic and oxidative effects of zinc borate. 2014, **96**(5), 777-782. ISSN 0277-2248. Dostupné z: doi:10.1080/02772248.2014.983510
- [18] BANN, Bernard a Samuel MILLER. Melamine And Derivatives Of Melamine. *Chemical Reviews*. 1958, **58**(1), 131-172. ISSN 0009-2665. Dostupné z: doi:10.1021/cr50019a004
- [19] LYU, Wenyan, Yihua CUI, Xujie ZHANG, Jingyao YUAN a Wei ZHANG. Thermal stability, flame retardance, and mechanical properties of polyamide 66 modified by a nitrogen-phosphorous reacting flame retardant. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016, **133**(24), -. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.43538
- [20] ALONGI, Jenny, Merima POŠKOVIĆ, Alberto FRACHE a Francesco TROTTA. Novel flame retardants containing cyclodextrin nanospheres and phosphorus compounds to enhance EVA combustion properties. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, **95**(10), 2093-2100. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.06.030
- [21] ALONGI, Jenny, Merima POSKOVIC, Visakh P.M., Alberto FRACHE a Giulio MALUCELLI. Cyclodextrin nanospheres as novel green flame retardants for PP, LLDPE and PA6. *Carbohydrate Polymers*. 2012, **88**(4), 1387-1394. ISSN 01448617. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbpol.2012.02.038
- [22] ISAROV, Sergey, Parker LEE, Jenna TOWSLEE, Kathleen HOFFMAN, Rick DAVIS, João MAIA a Jonathan POKORSKI. DNA as a flame retardant additive for low-density polyethylene. *Polymer*. 2016, **97**, 504-514. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2016.05.060
- [23] CAROSIO, Federico, Alessandro DI BLASIO, Jenny ALONGI a Giulio MALUCELLI. Green DNA-based flame retardant coatings assembled through Layer by Layer. *Polymer*. 2013, **54**(19), 5148-5153. ISSN 00323861. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymer.2013.07.029

- [24] ALONGI, Jenny, Riccardo CARLETTO, Francesca BOSCO et al. Caseins and hydrophobins as novel green flame retardants for cotton fabrics. *Polymer Degradation and Stability*. 2014, **99**, 111-117. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.11.016
- [25] HU, Chuangang, Jiangli XUE, Liye DONG, Yue JIANG, Xiaopeng WANG, Liangti QU a Liming DAI. Scalable Preparation of Multifunctional Fire-Retardant Ultralight Graphene Foams. *ACS Nano*. 2015, **10**(1), 1325-1332. ISSN 1936-0851. Dostupné z: doi:10.1021/acsnano.5b06710
- [26] SUN, Ling. Structure and synthesis of graphene oxide. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2019, **27**(10), 2251-2260. ISSN 10049541. Dostupné z: doi:10.1016/j.cjche.2019.05.003
- [27] WANG, Zicheng, Renbo WEI, Junwei GU et al. Ultralight, highly compressible and fire-retardant graphene aerogel with self-adjustable electromagnetic wave absorption. *Carbon*. 2018, **139**, 1126-1135. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2018.08.014
- [28] UHL, Fawn, Qiang YAO, Hiroyoshi NAKAJIMA, E. MANIAS a Charles WILKIE. Expandable graphite/polyamide-6 nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, **89**(1), 70-84. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.004
- [29] MOCHANE, M. a A. LUYT. Synergistic effect of expanded graphite, diammonium phosphate and Cloisite 15A on flame retardant properties of EVA and EVA/wax phase-change blends. *Journal of Materials Science*. 2015, **50**(9), 3485-3494. ISSN 0022-2461. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-015-8909-0
- [30] MAMANI, Arezoo, Morteza EBRAHIMI a Maryam ATAEEFARD. *A study on mechanical, thermal and flame retardant properties of epoxy/expandable graphite composites*. 2017, **46**(2), 131-138. ISSN 0369-9420. Dostupné z: doi:10.1108/PRT-11-2015-0112
- [31] NINE, Md, Diana TRAN, Tran TUNG, Shervin KABIRI a Dusan LOSIC. *Graphene-Borate as an Efficient Fire Retardant for Cellulosic Materials with Multiple and Synergetic Modes of Action*. 2017, **9**(11), 10160-10168. ISSN 1944-8244. Dostupné z: doi:10.1021/acсами.7b00572
- [32] NINE, Md, Diana TRAN, Ahmed ELMEKAWY a Dusan LOSIC. Interlayer growth of borates for highly adhesive graphene coatings with enhanced abrasion resistance, fire-retardant and antibacterial ability. *Carbon*. 2017, **117**, 252-262. ISSN 00086223. Dostupné z: doi:10.1016/j.carbon.2017.02.064
- [33] FILIPI, Bohdan. *Nauka o materiálu*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003, 124 s. ISBN 80-86634-11-6.
- [34] ČSN EN ISO 4589-2. *Plasty – Stanovení hořlavosti metodou kyslíkového čísla – Část 2: Zkouška při teplotě okolí*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.

- [35] ČSN EN 60695-11-10. *Zkoušení požárního nebezpečí – Část 11-10: Zkoušky plamenem – Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku*. Ed. 2. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [36] ČSN 64 0149. *Stanovení vznětlivosti materiálů*. Praha: Český normalizační institut, 1978.
- [37] ČSN 64 0757. *Zkoušení plastů. Stanovení hořlavosti plastů ve formě fólií*. Praha: Český normalizační institut, 1978.
- [38] ČSN EN ISO 13927. *Plasty – Zjednodušená metoda stanovení vývinu tepla s použitím kónického zdroje sálavého tepla a detekce pomocí termočlánků*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015.
- [39] ČSN EN ISO 5659-2. *Plasty – Vývoj dýmu – Část 2: Stanovení optické hustoty v jednoduché komoře*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [40] SHIONO, Ai, Akihiko HOSAKA, Chuichi WATANABE, Norio TERAMAE, Nobukatsu NEMOTO a Hajime OHTANI. Thermoanalytical characterization of polymers: A comparative study between thermogravimetry and evolved gas analysis using a temperature-programmable pyrolyzer. *Polymer Testing*. 2015, **42**, 54-61. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymeresting.2014.12.011
- [41] MOSESON, Dana, Madison JORDAN, Dishan SHAH, Isaac CORUM, Benedito ALVARENGA JR. a Lynne TAYLOR. Application and limitations of thermogravimetric analysis to delineate the hot melt extrusion chemical stability processing window. *International Journal of Pharmaceutics*. 2020, **590**. ISSN 03785173. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijpharm.2020.119916
- [42] ČSN EN ISO 11358-1. *Plasty – Termogravimetrie (TG) polymerů – Část 1: Obecné principy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2014.
- [43] ČSN EN ISO 11357-1. *Plasty – Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) - Část 1: Základní principy*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017.
- [44] EHRENSTEIN, Gottfried, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. *Thermal Analysis of Plastics - Theory and Practice* [online]. Hanser Publishers, 2004 [cit. 2021-06-11]. ISBN 978-1-62870-193-7. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTAPTP003/thermalanalysis-plastics/thermal-analysis-plastics>
- [45] ISO 5657:1997. *Reaction to fire tests – Ignitability of building products using a radiant heat source*. Geneva: International Organization for Standardization, 1997.
- [46] ASTM E84. *Standard Test Method for Surface Burning Characteristics of Building Materials*. E84-21a. West Conshohocken (Pennsylvania): ASTM International, 2021.
- [47] ASTM D3806. *Standard Test Method of Small-Scale Evaluation of Fire-Retardant Paints (2-Foot Tunnel Method)*. D3806-19a. West Conshohocken (Pennsylvania): ASTM International, 2019.

- [48] ISO 5660-1:2015. *Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate – Part 1: Heat release rate (cone calorimeter method) and smoke production rate (dynamic measurement)*. Geneva: International Organization for Standardization, 2015.
- [49] WEIL, Edward a Sergei LEVCHIK. *Flame Retardants for Plastics and Textiles - Practical Applications* [online]. 2nd Edition. Hanser Publishers, 2016 [cit. 2021-06-12]. ISBN 978-1-5231-0128-3. Dostupné z: <https://app.knovel.com/web/toc.v/cid:kpFRPTPAE1>
- [50] LIAO, Honghui, Yuansen LIU, Jun JIANG, Jiang LI a Yuan LIU. Synergism and antagonism of phosphorus-containing epoxy resin combined with different metal hydroxides. *Journal of Fire Sciences*. 2016, **34**(1), 3-12. ISSN 0734-9041. Dostupné z: doi:10.1177/0734904115611435
- [51] SINGH, Harpal a A. JAIN. Ignition, combustion, toxicity, and fire retardancy of polyurethane foams: A comprehensive review. *Journal of Applied Polymer Science*. 2008, **111**(2), -. ISSN 00218995. Dostupné z: doi:10.1002/app.29131

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PBDE	polybromované difenylethery
TBBPA	tetrabrombisfenol A
PVC	polyvinylchlorid
DNA	deoxyribonukleová kyselina
GO	oxid grafenu
HCTP	hexachlorcyklotrifosfazen
LOI	kyslíkové číslo
TGA	termogravimetrická analýza
DSC	diferenciální snímací kalorimetrie
FSI	index šíření plamene
ATH	hydroxid hlinitý
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-fosfofenantren-10-oxid
TCPP	tris(2-chlor-1-methylethyl)fosfát
DMMP	dimethylmethylfosfonát
APP	polyfosfát amonný
TDCP	tris(1,3-dichlor-2-propyl)fosfát
T	teplota maximální rychlosti úbytku hmoty
E_t	modul pružnosti v tahu
σ_m	mez pevnosti
ε_m	poměrné prodloužení na mezi pevnosti
σ_b	napětí při přetržení
ε_b	poměrné prodloužení při přetržení
v	lineární rychlost hoření
t	doba hoření
L	poškozená délka

8 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: a) Ideální struktura, b) Nedokonalá struktura [1].....	9
Obr. 2: Závislost celkového času hoření polypropylenu na obsahu bromu v alifatickém a aromatickém retardéru hoření (Test UL-94) [1]	11
Obr. 3: Zleva melam, melem, melon.....	14
Obr. 4: Struktura cyklodextrinu [20].....	15
Obr. 5: SEM snímek vzorku s kaseiny [24]	16
Obr. 6: SEM snímek vzorku s hydrofobiny [24].....	17
Obr. 7: a) Schéma roztoku HCTP v GO, b) Fotografie roztoku, c) Ultralehká pěna před hořením, d) Ultralehká pěna po hoření, e) Stejná váha pěny (vlevo) a grafitového prášku (vpravo), f) Křivky závislosti tlaku na protažení [25]	17
Obr. 8: Vzorky pro základní plamenovou zkoušku, zleva: EP, EPOH, EPG, EPGOH.....	30
Obr. 9: Schéma aparatury pro horizontální test; a) Čelní pohled, b) Boční pohled	31
Obr. 10: Schéma aparatury pro vertikální test.....	32
Obr. 11: TGA graf závislosti hmotnosti a první derivace hmotnosti na teplotě	34
Obr. 12: Průměrné hodnoty modulu pružnosti a pevnosti včetně odchylek	35
Obr. 13: Průměrné hodnoty poměrného prodloužení na mezi pevnosti včetně odchylek.....	36
Obr. 14: Průběh vertikálního testu, a) EP, b) EPOH, c) EPG, d) EPGOH	38

9 SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Kritéria hodnocení testu plamenem o výkonu 50 W ve svislé poloze vzorku	20
Tabulka 2: Kritéria hodnocení testu hořlavosti fólií	21
Tabulka 3: Přehled a označení jednotlivých typů materiálu	29
Tabulka 4: Přehled a označení jednotlivých typů materiálu	30
Tabulka 5: Souhrn výsledků TGA	34
Tabulka 6: Přehled průměrných hodnot výsledků tahové zkoušky včetně jejich odchylek.....	36
Tabulka 7: Průměrné hodnoty výsledků horizontálního testu.....	40