



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

RETARDACE POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ PROTI HOŘENÍ

FLAME RETARDERS OF POLYMERIC MATERIALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

David Winkler

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1617/2020 Akademický rok: 2020/21
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **David Winkler**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Retardace polymerních materiálů proti hoření

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše – retardéry hoření polymerních materiálů
Experimentální část – aplikace retardérů do polymerních materiálů a testování hořlavosti materiálů
Shrnutí výsledků a závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 7.8.2021:

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

David Winkler
student(ka)

Mgr. František Kučera, 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

Bakalářská práce se zabývá zkoumáním expandovaného grafitu jakožto retardéru hoření přidaného do nízkohustotního polyethylenu a potenciálním synergickým efektem s polyfosforečnanem amonným. Aditivované a neaditivované vzorky ve tvaru dog-bone byly připraveny kompaudací a vstřikováním. Krystalizace, tání a tepelný rozklad vzorků byly sledovány metodami termické analýzy TGA a DSC. Vliv koncentrace expandovaného grafitu na mechanické vlastnosti materiálu byl sledován tahovou zkouškou. Efekt expandovaného grafitu jakožto retardéru hoření i jeho synergický efekt s polyfosforečnanem amonným byl potvrzen zkouškou hoření ve vodorovné poloze vzorku.

Abstract

Bachelor thesis focuses on the study of expanded graphite as flame retardant added to low density polyethylene and its potential synergistic effect with ammonium polyphosphate. Additive and non-additive dog-bone samples were prepared by compounding and injection. Crystalization, melting point and thermal decomposition of the samples were monitored by TGA and DSC thermal analysis methods. The effect of expanded graphite on the mechanical properties of the material was monitored by a tensile test. The effect of expanded graphite as a flame retardant and its synergistic effect with ammonium polyphosphate was confirmed by a flame test in the horizontal position of the sample.

Klíčová slova

Polyethylen, retardace hoření, expandovaný grafit, zkoušky hořlavosti, synergický efekt

Keywords

Polyethylene, flame retardacy, expanded graphite, flame test, synergistic effect

WINKLER, David. *Retardace polymerních materiálů proti hoření*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132019>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce František Kučera.

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

Rád bych poděkoval vedoucímu bakalářské práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za věnovaný čas, cenné rady a konzultace. Dále děkuji Bc. Michalu Šimonkovi za pomoc při přípravě vzorků, Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. za proškolení obsluhy měřícího zařízení pro tahové testy a Ing. Josefu Petrušovi, Ph.D. za pomoc při měření u metod termické analýzy.

Obsah

Úvod	7
1 Teoretická část	8
1.1 Retardéry hoření	8
1.1.1 Mechanismus retardace hoření	8
1.1.2 Halogenované retardéry	10
1.1.3 Anorganická plniva	14
1.1.4 Retardéry na bázi fosforu	16
1.1.5 Retardéry na bázi dusíku	22
1.1.6 Intumescentní retardéry hoření	23
1.2 Expandovaný grafit (EG)	25
1.2.1 Mechanismus expanze grafitu	26
1.2.2 Struktura a tepelná vodivost EG	27
1.2.3. Ovlivnění mechanických vlastností přídavkem EG	28
1.2.4 Vliv EG na krystalizaci a tepelnou stabilitu polymeru	30
2 Cíle práce	32
3 Experimentální část	33
3.1 Použité chemikálie a materiály	33
3.2 Použité přístroje	33
3.3 Metody přípravy vzorků	34
3.3.1 Příprava granulátu	34
3.3.2 Příprava zkušebních těles ve tvaru dog-bone 1A	35
3.4 Metody analýzy vzorků	37
3.4.1 Využití TGA k sledování tepelné stability polymerního materiálu	37
3.4.2 Charakterizace LDPE z hlediska krystalizace a tání metodou DSC	40
3.4.3 Tahová zkouška	42

3.4.4	Zkouška plamenem při vodorovné a při svislé poloze vzorku.....	43
4	Výsledky a diskuze	48
4.1	Zhodnocení účinnosti EG na retardaci hoření.....	48
4.2	Vliv retardéru jako plniva na krystalizaci LDPE	50
4.3	Vliv retardéru jako plniva na mechanické vlastnosti LDPE	54
5	Závěr	57
6	Seznam zdrojů	58
7	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	61

Úvod

Již při využívání ohně prvními lidmi byla zároveň potřeba materiály před ohněm chránit. Stejně je to i v dnešní době, kdy jsme si o hořlavosti různých běžně používaných materiálů vědomi, a proto používáme látky, které hoření zmírňují, nebo zastavují úplně. Používání retardérů hoření získalo oblibu v 19. století, kdy byly objeveny nové polymerní materiály, které v té době nahradily běžně používané materiály, jako např. kovy nebo dřevo. Polymery byly oblíbené díky své pružnosti, pevnosti, mechanické odolnosti i vůči chemickým látkám a snadnému zpracování. Ve dvacátém století se nejdříve ujaly bromované retardéry používané pro výrobu armádních stanů. V dnešní době je portfolio výrobků z polymerních materiálů vykazujících vyšší odolnost proti ohni velmi široké. Běžně používané polymerní materiály vykazují vysokou hořlavost a bez retardérů hoření představují požární nebezpečí. Výrobci proto modifikují výrobky a aditiva tak, aby si zachovaly žádané vlastnosti a zároveň bylo bezpečné s nimi pracovat a používat je. U prvně používaných retardérů hoření na halogenové bázi bylo ovšem rychle zjištěno, že při hoření může docházet ke vzniku toxických plynů, proto se časem začali vyvíjet retardéry na bázi boru, křemíku, fosforu, uhlíku a anorganických plniv, za účelem kvalitní retardace hoření a větší šetrnosti jak k životnímu prostředí, tak k lidskému zdraví. Práce je proto zaměřena na přípravu neaditivovaných a aditivovaných vzorků LDPE obsahující expandovaný grafit a polyfosforečnan amonný, retardéry hoření šetrné k životnímu prostředí. Přípravou vzorků o různých koncentracích lze sledovat efektivitu expandovaného grafitu jakožto retardéru hoření a jeho možného synergického efektu s polyfosforečnanem amonným. Zkouškami hoření, termickou analýzou a tahovou zkouškou je v této práci zjištěno, zda je možné připravit nový materiál, nacházející praktické využití v běžném životě.

1 Teoretická část

1.1 Retardéry hoření

Retardéry hoření jsou látky, které zpomalují nebo zabraňují hoření, tzn. zlepšují tepelnou odolnost materiálu. Pojem retardér hoření se označuje široká škála organických i anorganických látek, založených primárně na bromu, chloru, fosforu, boru, grafitu a oxidech a hydroxidech kovů alkalických zemin. Jelikož simulovat požár je v laboratorních podmínkách skoro nemožné, jako retardér hoření je tedy komerčně nazývaná látka, která projde řadou testů, zkoumajících těchto hlavních 7 faktorů, kterými lze popsat chování materiálu při hoření:

- Snadnost zapalování (náchylnost materiálu k zapálení)
- Šíření plamene (jak rychle se oheň šíří po povrchu)
- Požární odolnost (jak rychle oheň prorazí stěnu nebo bariéru)
- Rychlost uvolňování tepla (kolik tepla je uvolněno a jak rychle)
- Snadnost zániku plamene
- Vývoj kouře (rychlost vývoje, množství a složení kouře během hoření)
- Vývoj toxických plynů (rychlost vývoje, množství a složení toxických plynů během hoření)

Existují různé metodiky popisující charakterizaci materiálů z hlediska výše vyčtených faktorů, které se mohou lišit různých zemích. Je běžné, že v některé zemi může být materiál povolen, v jiné nikoliv. Nejběžněji se tyto restrikce týkají halogenovaných retardérů z důvodu toxicity. Polymer může být více odolnější proti zapálení než jeho monomer nebo jiný polymer, ale stále mít nedostatečné vlastnosti pro použití v praxi [1].

1.1.1 Mechanismus retardace hoření

Hoření je proces rozdělený do 5 kroků: ohřev, termický rozklad, vzplanutí, hoření a propagace, za retardaci hoření se dá považovat přerušení hoření v některém z výše zmíněných kroků. Retardace hoření probíhá na základě chemických a fyzikálních procesů, kdy plamen může být pouze zmírněn, nebo uhašen úplně. Když je překročena mez termické stability polymerního materiálu, dojde ke štěpení organických sloučenin a reakci s kyslíkem za vzniku plynných látek [2].

Fyzikální způsob retardace hoření

Existuje několik možností, kterými může být proces hoření fyzikálním způsobem retardován:

- Chlazení (např. endotermická reakce)
- Vytvoření ochranné vrstvy (zabránění přísunu tepla a kyslíku k polymeru a zabránění přístupu paliva do plynné fáze)
- Ředění (uvolnění vodní páry nebo oxidu uhličitého může snížit koncentraci volných radikálů v plamenu)

Jako nejlepší příklad lze uvést hydroxid hlinitý, který funguje na všech třech principech. Endotermicky se rozkládá za vzniku vodní páry, která snižuje koncentraci radikálů účastnících se reakcí v plamenu a vzniklý oxid hlinitý tvoří ochrannou vrstvu, která brání přístupu kyslíku, čímž podporuje tvorbu zuhelnatělé vrstvy chovající se jako bariéra oproti těkavým hořlavým plynům vzniklých rozkladem polymeru [3].

Chemický způsob retardace hoření

Mechanismus retardace hoření v pevné fázi:

Retardér ovlivňuje rozklad polymeru takovým způsobem, že podporuje rozpouštění polymeru, který jako kapalina může téct mimo plamen. I když tento mechanismus dovolí materiálu projít některé testy bezpečnosti, z důvodu vzniku hořlavých kapek není dostatečný.

Více efektivní retardéry jsou takové látky, které jsou schopny vytvořit uhlíkatou vrstvu na povrchu polymeru. Vytváření vrstvy může nastat při odstranění postranních řetězců polymeru za vzniku dvojných vazeb, vedoucí ke vzniku aromatických kruhů. Vytvářením aromatických kruhů vzniká právě uhlíkatá vrstva, která redukuje vznik kouře a dalších produktů při neúplném spalování.

Kvůli lepší izolaci pod ochrannou vrstvou se používá nadouvadel, která způsobují zvýšení porozity povrchové vrstvy, podobně jako u nátěrů pro dřevěné budovy a kovové konstrukce.

Mechanismus retardace hoření v plynné fázi:

Když polymer hoří, vznikají volné radikály, které reagují s atmosférickým kyslíkem a tím proces hoření podporují, radikálové reakce mohou být ovšem narušeny retardérem hoření, který sníží koncentraci radikálů pod kritickou hodnotu. Snížení koncentrace pod kritickou hodnotu zastaví vývin tepla a nevedou k dalšímu ohřevu materiálu. Mechanismus v plynné fázi je často doprovázen vznikem toxických plynů jako oxid uhelnatý nebo halogenovodík. Například z bromovaných retardantů se dehydrogenací uvolňuje bromovodík nebo volný radikál bromu, které reagují s radikály v plameni, čímž inhibují hoření [3,4].

Synergický efekt

Retardéry hoření se většinou používají jako systémy skládající se z několika komponent. Zvláště se zohledňují výhody synergických účinků. Synergismus znamená, že celkový účinek zpomalení hoření je vyšší než součet účinků jednotlivých složek. Klasickým příkladem je synergie oxidu antimonitého s bromovanými nebo chlorovanými sloučeninami. Samotný oxid antimonitý nemá žádný účinek zpomalující hoření; u sloučenin Br / Cl je však vyšší než součet jednotlivých účinků. V posledních letech bylo vyvinuto mnoho synergických systémů na bázi fosforu a dusíku, hydroxidů kovů a solí. Příkladem je synergie mezi fosfáty kovů a melaminpolyfosfátem, stejně jako hydrátu oxidu hlinitého (boehmit) nebo melaminpolymetalových fosfátů [5].

1.1.2 Halogenované retardéry

V současnosti jsou nejeftivnější retardéry hoření na bázi halogenů, ze kterých hrají nejvýznamnější roli bromované a chlorované retardéry, z důvodu stability vazby halogen-uhlík, kdy teplotní stabilita vazby jod-uhlík je pro komerční polymery moc slabá, zatímco stabilita vazby fluor-uhlík je natolik vysoká, že v praxi není použitelná. Sloučeniny s fluorem se ovšem používají jako příměs k docílení synergického efektu, tzn. zvýšení efektivity jiného retardéru [6].

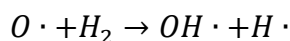
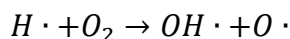
Mechanismus:

Typicky jsou bromované a chlorované sloučeniny přidány k polymeru jako aditiva, nebo jsou přímo navázány kopolymerací do struktury polymeru. Halogenované retardéry se při hoření rozkládají na HX, který reaguje s volnými radikály vznikajícími v polymeru,

zároveň se jako vedlejší produkt vytváří vodní pára, která zmírňuje koncentraci hořlavých plynů a pokrývá povrch polymeru, čímž ho ochlazuje [6,7,8].

Vznik radikálů a vody popisují následující rovnice:

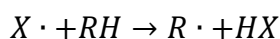
Při rozkladu plastů vznikají vysoce reaktivní radikály:



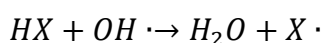
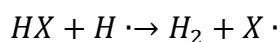
Pro odstranění těchto radikálů se halogenovaný retardant nejdříve rozpadne:



A halogenový radikál vytvoří halogenovodík:

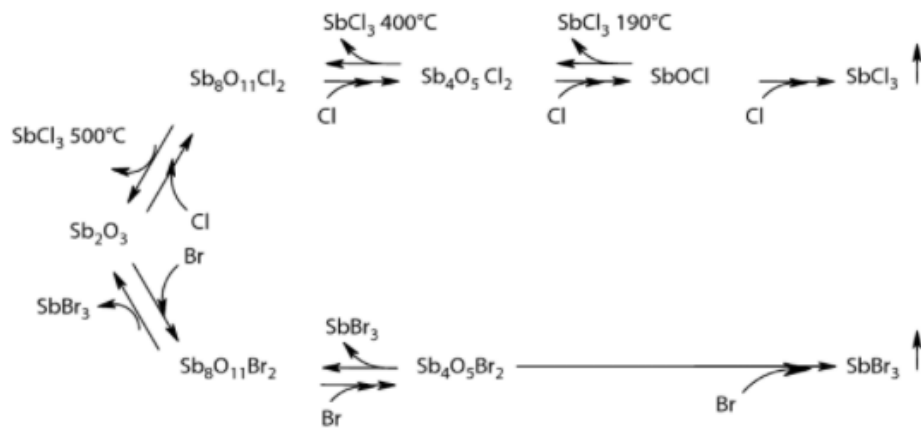


Halogenovodík následně reaguje s volnými radikály:



Vysoce reaktivní radikály $OH \cdot$ a $H \cdot$ jsou tedy odstraněny a nahrazeny méně reaktivními $X \cdot$ radikály.

Jelikož jsou halogenované retardéry regenerativní, je možné použít mnohem menší množství retardéru do materiálu, pouze okolo 10 %, Na rozdíl od halogenovaných retardérů, hydroxidy kovů alkalických zemin je potřeba přidávat okolo 50 % celkové hmotnosti materiálu. Obecně jsou více efektivní bromované než chlorované retardéry, příčina leží v menším rozmezí teplotou varu uvolňované efektivní látky, což vede k větší koncentraci retardéru v plamenu. Pro zvýšení efektivity halogenovaného retardéru se používají oxidy kovů, například oxid antimonitý, který sám o sobě nevykazuje dobré retardační vlastnosti, ale v kombinaci s halogenovanými retardéry vytváří antimonité trihalogenidy, které jsou efektivnější ve vychytávání volných radikálů oproti halogenovodíkům. Schématické znázornění výše uvedeného synergického efektu znázorňuje obrázek 1 [6,9].

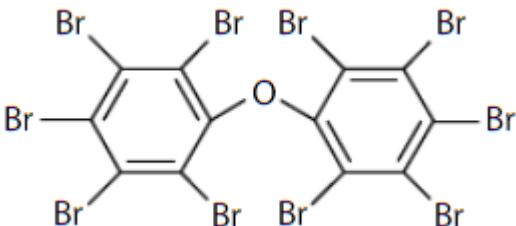


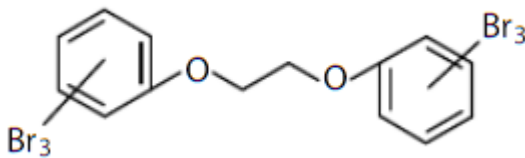
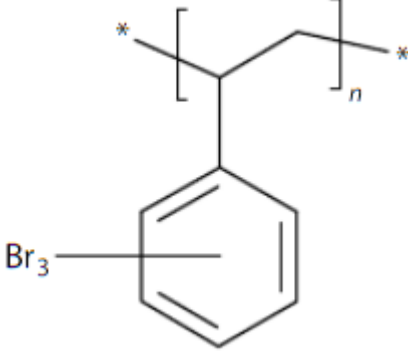
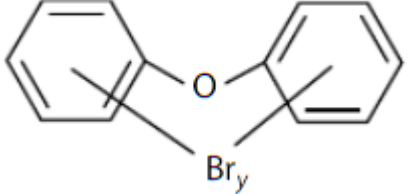
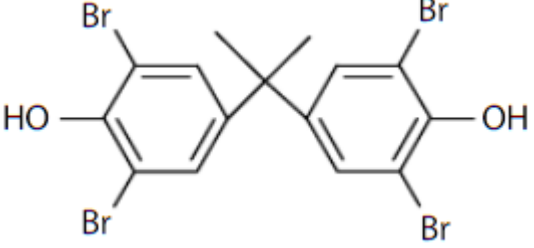
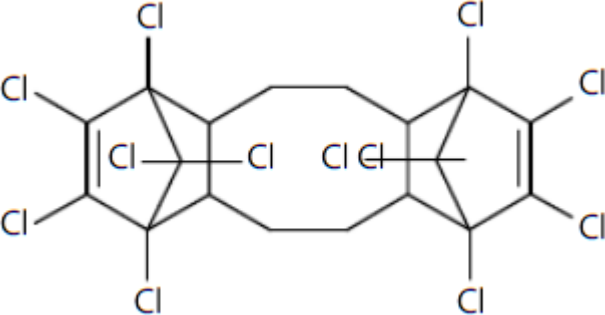
Obrázek 1 - Reakční schéma mezi oxidy antimonu a halogeny [6]

Hlavní skupiny polymerů využívající halogenované retardéry, jejichž výčet je uveden v tabulce 1:

- Styrenové homopolymery a kopolymery
- Aromatické polyestery
- Polykarbonáty
- Polyamidy
- Polyolefiny
- Polyvinylchloridy
- Teplem vytvrditelné pryskyřice
- Polyuretany

Tabulka 1 - Průmyslově používané halogenované retardéry

Název	Vzorec	Teplota tání [°C]/ Použití
Dekabromdifenylyl ether		304-309 PP, PE, PBT

Bis(tribromfenoxy) ethan		223-228 ABS
Bromovaný polystyren		113-127 PET, PBT PA
Oktabromdifenyl ether		70-150 ABS
Tetrabrombisfenol-A		179-181 ABS, epoxidové pryskyřice
Dodekachloropentacyklooktadeka-7,15-dien		350 PA, PBT

Nejpoužívanější bromovaný retardér hoření je v současné době tetrabrombisfenol-A (TBBPA), který se vyrábí bromací bisfenolu A a není toxický pro člověka, nicméně jiné retardéry na bázi bromu, např. polybromované difenylethery (PBDE) se mohou uvolňovat

do životního prostředí při výrobě, používání i recyklaci daného výrobku a jsou toxické, způsobují neplodnost a negativně ovlivňují hormonální rovnováhu organismu, proto bylo ve Stockholmské úmluvě omezeno jejich používání. Dalšími bromovanými retardéry mohou být hexabrombifenyl, nebo hexabromcyklododekan. Využití nalézají v elektrotechnice, textilním průmyslu a dopravním průmyslu [10].

1.1.3 Anorganická plniva

Většina retardérů hoření na bázi anorganických plniv založené na tepelném rozkladu a jsou vhodnou alternativou oproti halogenovaným retardérům, díky své nízké toxicitě, odolnosti proti korozi, nízké emisi kouře při hoření a nízké ceně oproti retardérům na bázi halogenů, antimonu a fosforu. Přítomnost těchto látek v polymerech významně ovlivňuje jejich spalování, včetně odolnosti proti hořlavosti, rozsah a povahu kouře a emisí. Navíc mohou změnit tepelnou kapacitu, tepelnou vodivost a emisivitu polymeru, takže způsobí zvýšení rychlosti přenosu tepla nebo tepelné odrazivosti, což přispívá zpomalení hoření. Anorganická plniva se rozkládají endotermně a uvolňují vodu, která ochlazuje materiál, nejvíce se proto používají pro zpomalení procesu pyrolýzy, nebo v některých případech (polyamidy) ke snížení tendence polymeru kapat. Hlavní nevýhodou průmyslového použití těchto retardérů je vysoká koncentrace retardéru potřebná k zajištění adekvátní retardace ve většině polymerních materiálů, což může nepříznivě ovlivnit zpracovatelnost a reologii taveniny a při použití v nosných situacích přítomnost anorganického retardéru obecně vede ke zhoršení pevnosti a houževnatosti kompozitu. Obě omezení lze zlepšit uvážlivou formulací pomocí povrchových úprav [2,4,6].

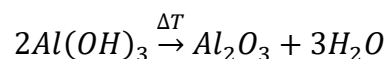
Tabulka 2 - Průmyslově používané anorganické retardéry

Název	Vzorec	Rozklad [°C]
Hydroxid hlinitý	Al(OH)_3	180-200
Hydroxid hořečnatý	Mg(OH)_2	300-320
Trihydrát uhličitanu hořečnatého	$\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	70-100
Hydromagnezit	$4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	220-240
Hydroxid vápenatý	Ca(OH)_2	430-450
Sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	60-130
Dawsonit	$\text{NaAl(OH)}_2\text{CO}_3$	240-260

Všechny retardéry uvedené v tabulce 2 splňují následující kritéria:

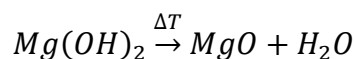
- Endotermický rozklad v rozmezí 100°C - 300°C
- Uvolnění nejméně 25 % hm. vody/oxidu uhličitého (podle typu polymeru)
- Jednoduchá dostupnost a nízká cena
- Dostupné v malých částicích s definovanou morfologií
- Vysoká čistota a malá rozpustnost
- Bezbarvost a nízká toxicita

Hydroxid hlinitý:



Hydroxid hlinitý je nejvíce používaný retardér s 90% produkcí ze všech anorganických plniv, používaný pro svoji šetrnost k životnímu prostředí a nízké ceně. Jedná se o příklad retardéru, který musí být do polymeru přidán ve velké koncentraci, aby byl účinný, což výrazně ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu, proto se používá v kombinaci s jinými retardéry neobsahujícími halogeny. K hydroxidu hlinitému se přidávají retardéry na bázi fosforu. Díky synergickému efektu fosforu a hliníku je umožněno použít menší koncentraci retardéru a více snížit celkovou emisi kouře. Komerčně je hydroxid hlinitý dostupný v široké škále velikostí a tvarů, s různými povrchovými úpravami. Při vhodném povrchovém ošetření mohou být účinky použití vysokých objemových náplní na mechanické vlastnosti sníženy a nežádoucí zvýšení viskozity lze minimalizovat vhodnými přísadami a technikami míchání k optimalizaci disperze. Reakcí hydroxidu hlinitého s kyselinou šťavelovou lze vyrobit oxalát, který je tepelně stabilní na 330 °C a při teplotě nad 450 °C ztrácí při rozkladu 51 % hmotnosti. Šťavelan hlinitý má podobné účinky jako hydroxid hlinitý, ale kvůli větší teplotní stabilitě je používán pouze pro polyamidy a polyestery, u kterých na rozdíl od hydroxidu hořečnatého nezpůsobuje hydrolytickou degradaci [6,11].

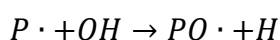
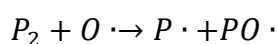
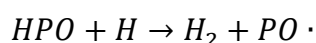
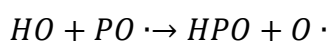
Hydroxid hořečnatý:



Hydroxid hořečnatý je méně používaný než hydroxid hlinitý z důvodu vyšší ceny, je ovšem používaný při procesech, kde je používána vyšší teplota, protože se rozkládá při 300 – 320 °C, zatímco hydroxid hlinitý při 180 – 200 °C. Hydroxid hořečnatý má řadu různých původů. Zaprvé existuje omezené použití mletého přírodního produktu (známého jako brucit) o menší chemické čistotě a menší tepelné stabilitě než upravený hydroxid hořečnatý, což je vhodné pro aplikace, kde jsou nízké náklady prioritou a barevnost a tepelná stabilita nikoliv. Druhou metodou získávání hydroxidu hořečnatého je srážení vápnem z mořské vody a solanky s vysokým obsahem hořčíku. Hořčík se vysráží jako hydroxid pomocí hašeného vápna nebo dolomitu. Mořská voda je předem upravena kyselinou sírovou, aby se odstranily hydrogenuhličitanové soli. Sraženina se promyje, filtruje a suší. Produkty mají tendenci obsahovat malé agregáty krystalitů poskytujících velké povrchové plochy [6,9].

1.1.4 Retardéry na bázi fosforu

Retardéry na bázi fosforu představují další možnost nahrazení halogenovaných retardérů. Patří mezi ně organické a anorganické fosforečnany, fosfináty, fosfonáty a červený fosfor, které pokrývají širokou škálu obsahu fosforu v retardéru od 100 % (červený fosfor) po cca 10 % (fosforečnany), což poukazuje na různé mechanismy jejich fungování oproti halogenovaným retardérům. Účinnost retardérů na bázi fosforu závisí na chemickém složení použitého polymeru, jsou obzvláště efektivní v materiálech obsahující kyslík, například polyestery, polyuretany, nebo epoxidy, naopak jsou málo efektivní při retardaci styrenových pryskyřic a polyolefinů. Mohou působit v pevné fázi, kde tvorbou kyseliny fosforečné je podpořen vznik ochranné sklovité vrstvy a popela, tak v plynné fázi, kde odchytávají reaktivní volné radikály [12].



Anorganické retardéry na bázi fosforu

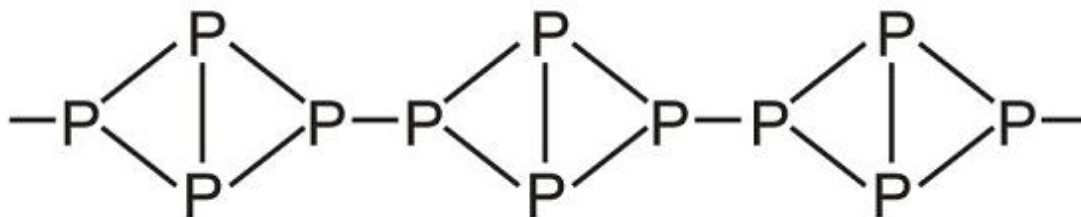
Mohou být buďto:

- přidány k polymerům jako aditiva, čehož se využívá u technických plastů a polyolefinů
- přímo navázány do kostry polymeru při polymeraci, čehož se využívá u polyethylenů, polyuretanových pěn a pryskyřic

Díky zmíněným možnostem je časté, že se retardant formuluje individuálně pro každý polymerní systém, aby se dosáhlo jak retardace v plamenu, tak vytvoření ochranné vrstvy. Častější je v dnešní době přidávání aditiv ve velkých dávkách (až 30% hmotnosti materiálu), což vede k zhoršení mechanických vlastností materiálu, nicméně je jednodušší s retardéry na bázi fosforu pracovat a jsou levnější. Z komerčních důvodů je nejběžnější kombinace retardérů hoření, protože v mnoha případech mohou mít směsi lepší vlastnosti a zároveň být levnější. Synergický efekt fosfor-dusík a fosfor-halogen jsou odzkoušené a nejpopulárnější směsi [6,12,13].

Červený fosfor:

Na rozdíl od bílého fosforu není červená alotropní forma fosforu samozápalná, její struktura je znázorněna na obrázku 2. Jde o polymerní amorfní formu fosforu, teplotně stálou do 450 °C, která krystalizuje při zahřívání. Červený fosfor je efektivní retardér hoření hlavně pro polymery obsahující v řetězcích kyslík, hlavně polykarbonáty a PET, ovšem u těchto sloučenin působí pouze v plynné fázi odchyťváním volných radikálů. V pevné i plynné fázi může působit pro polymery obsahující kyslík i dusík, obzvláště účinný je pro polyamid 6,6 plněný sklem, kdy vysoká teplota okolo 280 °C vylučuje použití ostatních sloučenin fosforu. Fosfor se oxiduje na oxid fosforečný, který hydrolyzuje na kyselinu fosforečnou, jenž vytváří ochrannou sklovitou vrstvu. Problém je ovšem při reakci se vzdušnou vlhkostí, kdy je tvořen toxický fosfin, který může vznítit na vzduchu, což je opatřeno zapouzdřením do odpovídající polymerní matrice, ale jelikož je stále potřeba použít velké množství fosforu (až 50% hmotnosti), jsou nejen ovlivněny mechanické vlastnosti, ale také barva materiálu, což vysoce omezuje používání červeného fosforu jako retardéru [4,6,14].



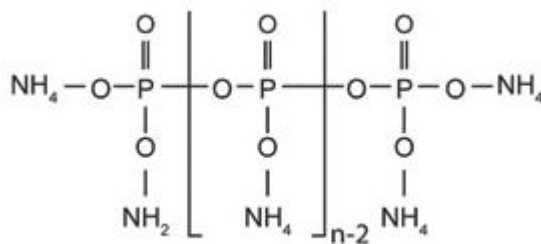
Obrázek 2 - Znázornění struktury červeného fosforu [13]

Fosforečnan amonný:

Díky své nízké ceně jsou mono a di-fosforečnany amonné hojně používané pro retardaci plamene v celulóзовých materiálech, hlavně papír, bavlna a dřevo. Nicméně formulace retardéru hoření založené na těchto solích jsou obecně neodolné, protože jsou rozpustné ve vodě a tím snadno náchylné k opuštění matrice materiálu [6].

Polyfosforečnan amonný:

Jde o nejpoužívanější retardér na bázi fosforu, který je na rozdíl od fosforečnanu amonného méně rozpustný ve vodě. Existuje více krystalických forem a komerční produkty se liší molekulovou hmotností, velikostí částic a rozpustností. Jeho vlastnosti závisí na počtu monomerů v každé molekule a struktuře polymerního řetězce, jejíž příklad je znázorněn na obrázku 3. Kratší řetězce jsou více hygroskopické, více rozpustné a méně teplotně stálé. Příprava polymerních materiálů s polyfosforečnanem amonným použití je omezené teplotou do 250 °C. Připravuje se reakcí koncentrované kyseliny fosforečné s amoniakem a na tyto látky se při hoření opět rozkládá. Kyselina fosforečná pak funguje jako katalyzátor při dehydrataci uhlíkové vrstvy, dále reaguje s alkoholy za tvorby esterů, které jsou teplotně nestálé a rozkládají se za vzniku oxidu uhličitého, který je nehořlavý a zmenšuje koncentraci kyslíku okolo hořícího polymeru. Je používán v nátěrech, povlacích, kabelech, dřevě a polyolefinech [6,12].



Obrázek 3 - obecný vzorec polyfosforečnanu amonného [15]

Organické retardéry na bázi fosforu

Fosfáty a fosfonáty:

Existuje několik tříd komerčně dostupných aminofosfátů, používajících se jako retardéry hoření pro přírodní i syntetické polymery. Typický příklad jsou tři variace melamin fosfátu, ze kterých nejpoužívanější je melamin pyrofosfát, jehož struktura je uvedena v tabulce 3, který je nejméně rozpustný a nejvíce teplotně stálý. Všechny variace jsou dostupné jako pevné látky a používané pro nátěry a jako příměsi termoplastů i reaktoplastů.

Estery fosfátů jsou skupinou obsahující mnoho látek používaných jako retardéry hoření:

- Triethylfosfát s obsahem fosforu 17 %, je používán jako aditivum do polyesterových pryskyřic, kde kromě retardace hoření také snižuje viskozitu, jeho struktura je uvedena v tabulce 3.
- Trioktilfosfát je speciální aditivum ke kompozitům z polyvinylchloridu, kde působí kromě retardace hoření také jako změkčovadlo, protože u těchto látek je nutná flexibilita při nízké teplotě
- Arylfosfáty, používané pro výrobu kabelů, konektorů, automobilových interiérů, čalounění nábytku a polyvinylchlorid forem

Mezi fosfonáty patří dimethylmethylfosfonát, který je rozpustný ve vodě a používá se v tuhých polyuretanových pěnách, polyesterových pryskyřicích plněných hydroxidem hlinitým a syntetických pryžích [6].

Tabulka 3 - Průmyslově používané organické retardéry na bázi fosforu

Název	Vzorec	Použití
melamin pyrofosfát		PP, PE
triethylfosfát	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ $\quad \quad \quad $ $\quad \quad \quad \text{OCH}_2\text{CH}_3$	polyesterové pryskyřice

Halogenované fosfáty a fosfonáty:

Halogeny obecně snižují tlak par a rozpustnost ve vodě, což napomáhá zadržování těchto aditiv v materiálu. Nejvíce používané retardéry z této skupiny jsou Tris(2-chloroethyl)fosfát, tri(1-chloroethyl)fosfát, 1,3-dichloro-2-propanolfosfát, jehož struktura je uvedena v tabulce 4 a bis(2-chloroethyl) 2-chloroethylfosfonát. Tyto látky mají rozdílnou viskozitu, rozpustnost a teplotu varu, jejich účinnost tedy závisí na struktuře a na poměru fosfor-halogen. Nejvíce jsou používány v polyuretanových pěnách, reaktoplastech a dřevem plněných pryskyřicích [6].

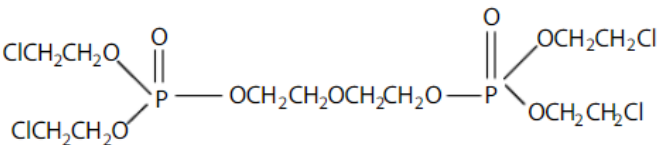
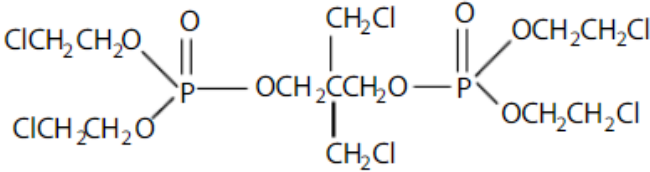
Tabulka 4 - Průmyslově používaný chlorovaný fosfát

Název	Vzorec	Použití
1,3-dichloro-2-propanolfosfát	$\text{O}=\text{P}-\text{O}-\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{(OCH}_3\text{)} \\ \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$	PS, PU

Dimery, oligomery a cyklické struktury fosfátů a fosfonátů:

Méně používaná skupina retardérů, obecně jde o málo těkavé látky s dobrou teplotní stabilitou, z toho důvodu nalézají využití v izolačních pěnách s otevřenými buňkami, u kterých je požadavek zvýšené odolnosti proti opotřebení v suchém i mokřém prostředí. Komerčně dostupné jsou tetrakis(2-chloroethyl) ethylenedifosfát a tetrakis(2-chloroethyl) ethyleneoxyethylendifosfát, jejichž struktury jsou znázorněné v tabulce 5 [6].

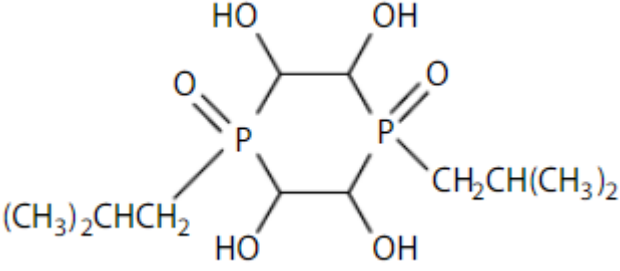
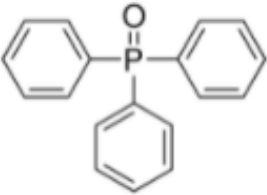
Tabulka 5 - Průmyslově používané dimery fosfátů

Název	Vzorec	Použití
tetrakis(2-chloroethyl) ethylenedifosfát		PE, PP
tetrakis(2-chloroethyl) ethyleneoxyethylendifosfát		pěny, pryskyřice

Fosfinové oxidy:

Mají hydrolyticky stabilní vazbu P-C oproti fosfátovým esterům, kde vazba P-O-C hydrolyzuje snadno. Mají větší obsah fosforu, což je činí účinnějšími retardéry. Trifenylfosfinoxid je v mnoha patentech popsán jako retardér hoření a může a může být omezeně používán jako inhibitor plamene v plynné fázi. Pro použití v polypropyleny byl navržen fosfinoxid obsahující hydroxylové skupiny, jehož struktura je znázorněna v tabulce 6. I přes vysoký obsah hydroxylových skupin je relativně stabilní pevná látka s vysokou teplotou tání [6].

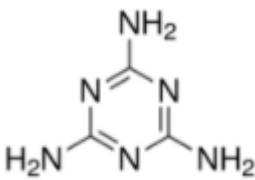
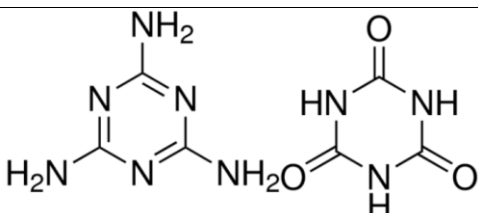
Tabulka 6 - Průmyslově používané oxidy fosfinu

Název	Vzorec	Použití
Fosfinoxid		PP
trifenylfosfinoxid		kompozity

1.1.5 Retardéry na bázi dusíku

Skupina retardérů na založených na dusíku je používána pro svoji šetrnost k životnímu prostředí, nízkou cenu a výborný synergický efekt zejména s retardéry na bázi fosforu. Z důvodu vysoké teploty rozkladu jsou dobře recyklovatelné, což je v dnešní době, kdy je většina plastů recyklována, velká výhoda. Šetrné k životnímu prostředí jsou proto, protože do polyuretanů, nylonů a ABS, ve kterých jsou používány, nepřidávají žádný prvek, který by se v těchto sloučeninách už nevyskytoval. Jsou efektivnější a méně ovlivňují mechanické vlastnosti než hydroxidy kovů alkalických zemin a jsou málo toxické. Fungují na principu uvolňování inertních plynů do plamene, čímž zmenší koncentraci kyslíku, nebo kondenzačními reakcemi v pevné fázi. V dnešní době je nejvíce používaný organický retardér na bázi dusíku melamin, společně s deriváty melaminu, jejichž struktury jsou znázorněny v tabulce 7 [16,17].

Tabulka 7 - Nejběžněji používané retardéry na bázi dusíku

Název	Vzorec	Použití
Melamin		PU pěny
Melamin kyanurát		PA6, PA66

1.1.6 Intumescentní retardéry hoření

Intumescence je děj, který probíhá při dosažení kritické teploty, jde o vznik porézní vrstvy a zvětšení objemu materiálu, za vzniku napěněné buněčné uhlíkaté vrstvy na povrchu, která chrání materiál před působením tepelného toku a plamene. Intumescentní systémy přerušují samovolné spalování polymeru v jeho nejranějším stadiu (tepelná degradace s vývojem plynů). Proces lze popsat jako kombinaci uhlíkatění a pění na povrchu materiálu. Výsledná vrstva, jejíž hustota se snižuje v závislosti na teplotě působí jako fyzická bariéra, která zpomaluje přenos tepla a hmoty mezi plynnou a kondenzovanou fází. Typicky je k intumescenci potřeba anorganická kyselina (fosforečná, sírová), zdroj uhlíku k vytvoření uhlíkové vrstvy (škrob, melamin, nanokompozity) a nadouvadlo, což je složka, která se rozkládá v pravý čas, aby byl možný vznik porézní struktury v systému (močovina, močovino-formaldehydové pryskyřice, melamin). Pokud systém obsahuje všechny složky, probíhá intumescence následujícím způsobem:

- Anorganická kyselina se uvolňuje mezi 150-250 °C (podle zdroje a komponentů)
- Kyselina esterifikuje složky bohaté na uhlík při mírně vyšších teplotách, než je teplota uvolňování kyseliny
- Směs materiálů se taví před, nebo během esterifikace
- Ester se rozkládá dehydratací, což vede k tvorbě uhlíkatého anorganického zbytku

- Uvolněné plyny z výše uvedených reakcí a produkty rozkladu (zejména ty, které vznikají rozkladem nadouvadla) způsobují pění karbonizujícího materiálu
- Jakmile je reakce téměř u konce, dochází ke gelování a konečnému tužení, vzniklá pevná látka je ve formě mnohobuněčné pěny

Systémy založené na organických látkách

Jde o systémy založené hlavně na fosforu nebo dusíku, jako látky tvořící uhlíkovou vrstvu byly použity polyalkoholy (pentaerytritol), které byly ovšem rozpustné ve vodě a nebyly kompatibilní s polymerní matricí, což vedlo ke špatným mechanickým vlastnostem materiálu. Tento problém může být vyřešen vytvořením aditiva obsahující všechny 3 složky intumescentního materiálu, což bylo cílem vědců již od roku 1980. Vzniklý materiál melaminová sůl od bis(1-oxo-2,6,7-trioxa-1-fosfobicyclo[2.2.2]oktan-4-ylmethanol)fosfátu) s názvem Melabis byl syntetizován z pentaerytritolu, melaminu a trichloridu fosforu. Bylo dokonce ověřeno, že tyto látky jsou pro polypropylen lepší retardéry hoření, než standardně používané halogenované retardéry s antimonem.

Expandovatelný grafit jako retardér hoření:

Bylo vyzkoušeno, že přidání expandovatelného grafitu je velice efektivní, jde totiž jak o složku, která tvoří uhlíkatou vrstvu, tak o nadouvadlo. Zvyšuje tepelnou odolnost mnoha materiálů, nejvíce účinný je v polyuretanových pěnach. Vezmeme-li v úvahu grafit, relativně stabilní látku při teplotě okolního prostředí, její schopnost se rozpínat je významně důležitá pro návrh složení retardéru hoření. Když se expandovatelný grafit používá jako retardér, jeho tepelná stabilita a tažnost jsou důležité parametry, podle kterých můžeme expandovatelný grafit rozdělit na tři druhy:

- Pro nízké teploty (mezi 80 °C a 150 °C)
- Pro střední teploty (mezi 180 °C a 240 °C)
- Pro vysoké teploty (mezi 250 °C a 300 °C)

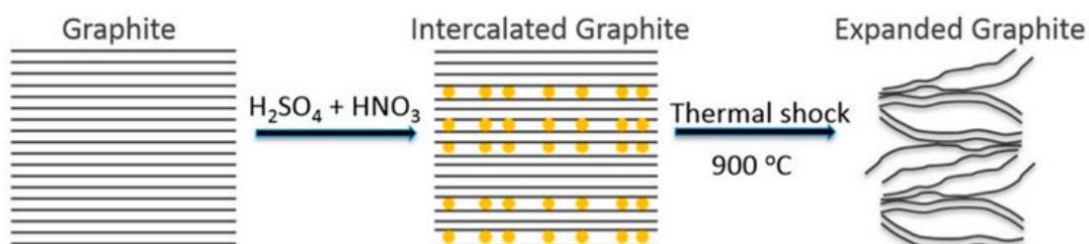
Při dosažení kritické teploty vytvoří expandovatelný grafit porézní fyzickou bariéru mezi materiálem a plamenem, kromě toho se při vzniku bariéry tvoří prázdné prostory umožňující proudění vzduchu, které ochlazuje prostředí kolem začínajícího plamene a zvyšuje tím dobu vznícení materiálu. Účinnost těchto retardérů hoření závisí na tepelném rozkladu organických složek a tvorby uhlíkové vrstvy, který izoluje podklad od zdroje

tepla, vzhledem k tomu, že je zapotřebí intenzivnější řešení pro náročnější a různorodější aplikace, je vyžadován nový přístup, který zajistí lepší výkon oproti konvenčnímu systému. Vločkový expandovatelný grafit je další intumescentní aditivní látka, která jako nadouvadlo expanduje za vytvoření tlustší vrstvy než u většiny intumescentních retardérů hoření až na 100násobek původní tloušťky. Na rozdíl od uhlíkaté vrstvy, klasicky vytvořené při intumescenci, vrstva na bázi vločkového expandovatelného grafitu si zachovává extrémní tepelnou odolnost oproti ostatním intumescentním retardérům. Kromě toho je vločkový expandovatelný grafit jedinou napěňující látkou, která se rozpíná s dostatečnou silou, aby umožnila její použití v rigidních systémech, jako systémy využívající vytvrzené fenolové pryskyřice [18,19,20].

1.2 Expandovaný grafit (EG)

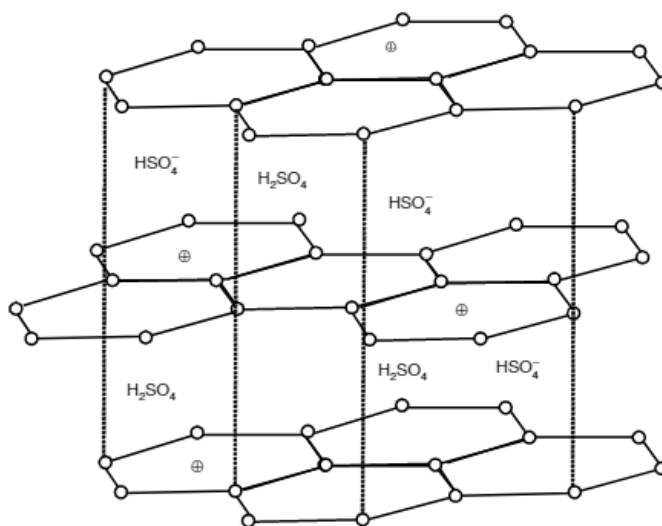
Grafit a různé kompozitní materiály na bázi grafitu, včetně interkalovaných sloučenin, jsou široce používány v různých odvětvích vědy, technologie a průmyslu. Některé interkalované sloučeniny obsahující kyseliny a soli se používají k výrobě EG, který má pěnovou uhlíkovou strukturu a je používán pro přípravu nízkohustotních uhlíkových materiálů. Podobně jako grafit je EG chemicky inertní a tepelně odolný. Jeho tepelná a elektrická vodivost je určena porézní strukturou materiálu a může se lišit. Důležitá odlišnost EG od ostatních práškových uhlíkových materiálů je jeho schopnost vytvářet uhlíkové výrobky bez jakéhokoli pojiva. Díky jedinečné kombinaci vlastností materiálu a možnosti jejich účelové úpravy jsou kompozity obsahující EG používány k výrobě těsnění, vyzdívek, katalyzátorů, adsorbentů, ohnivzdorných materiálů a flexibilních ohříváčů. Vysoká chemická i tepelná stabilita v kombinaci s kontrolovatelnou elektrickou vodivostí, porozitou a teplotní vodivostí vytváří předpoklady pro vývoj multifunkčních materiálů [21].

1.2.1 Mechanismus expanze grafitu



Obrázek 4 - Mechanismus expanze grafitu [18]

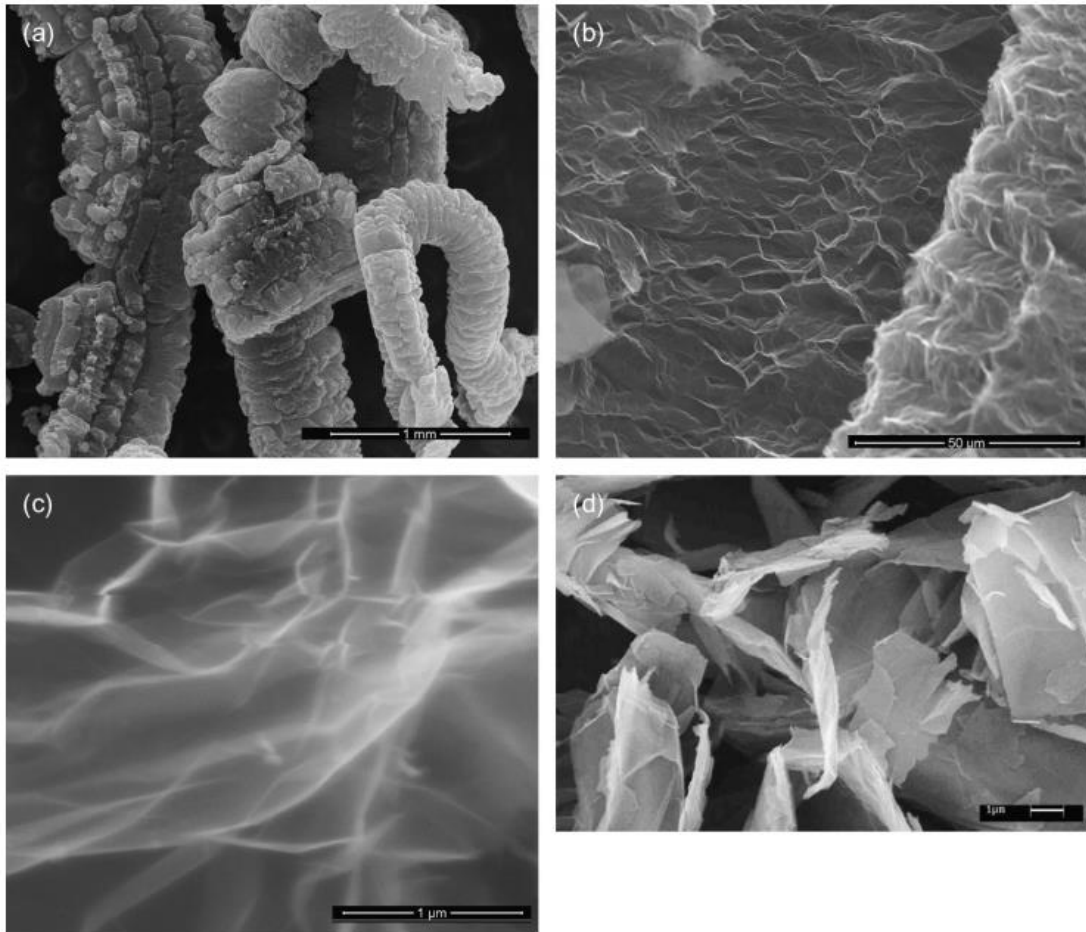
Schematicky si expanzi grafitu můžeme představit podle **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Grafít reaguje s kyselinou sírovou za přítomnosti kyseliny dusičné jako oxidačního činidla za vzniku interkalátu. Interkalát je pevná, nebo kapalná fáze, která je fixovaná mezi grafitovými vrstvami, příkladem takto vzniklého interkalátu může být systém kyselina sírová-grafiz z **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** Zahřívání takto upraveného grafitu vede k přeměně interkalátu z kapalně nebo pevné fáze na plynnou fázi, což vede ke zvýšení objemu interkalátu (přibližně 100x). Tlak, který je vyvolaný tímto nárůstem objemu nutí oddělení sousedních grafitových vrstev a tím vzniká expandovaný grafit. Příčinou expanze grafitu je tedy nárůst objemu a výsledného tlaku zahřátím interkalátu. Jako oxidační činidla jsou kromě kyseliny dusičné používány: oxid chromitý, dichroman draselný, manganistan draselný, peroxid vodíku a ozon. [18]



Obrázek 5 - Struktura expandovatelného grafitu interkalovaného kyselinou sírovou [20]

1.2.2 Struktura a tepelná vodivost EG

Zahřívání expandovatelného grafitu v rozmezí teplot 700-1000 °C vede k vytvoření vermikulární struktury s tloušťkou vrstev 20-100 nm a průměrem vloček 1-30 μm, kterou můžeme sledovat na obrázku 6. Kromě zahřívání interkalované sloučeniny lze struktury expandovaného grafitu dosáhnout mletím nebo ultrazvukovým mícháním [22].



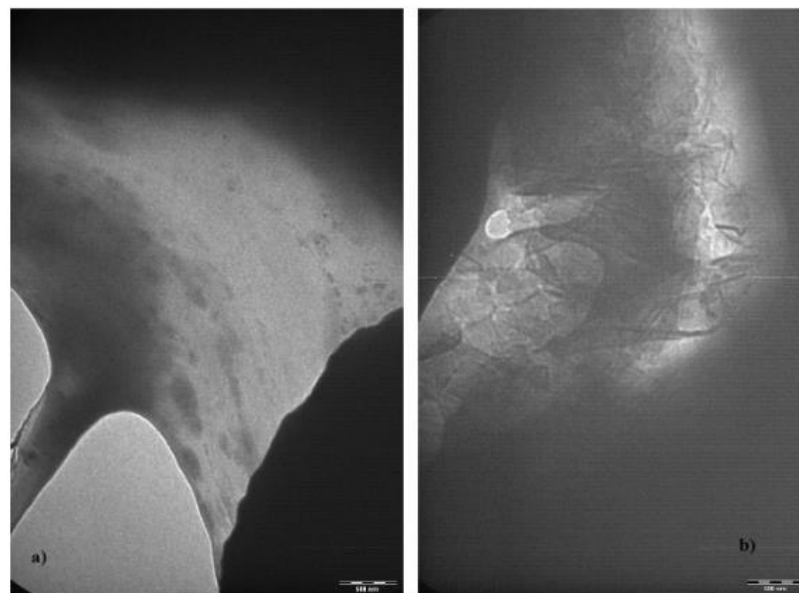
Obrázek 6 Struktura expandovaného grafitu v různém zvětšení [22]

Tepelně vodivé polymerní kompozity jsou obvykle charakterizovány přechodem izolátor-vodič při určitém kritickém obsahu vodivého plniva, označovaného jako perkolační práh. Pod tímto prahem jsou částice vodivého plniva odděleny izolačními polymerními vrstvami. V této fázi je tepelná vodivost polymerního kompozitu velmi blízká tomu, který se nachází u izolační polymerní matrice. Nad perkolačním prahem je pozorováno zvýšení tepelné vodivosti v důsledku tvorby kontinuální sítě vodivých

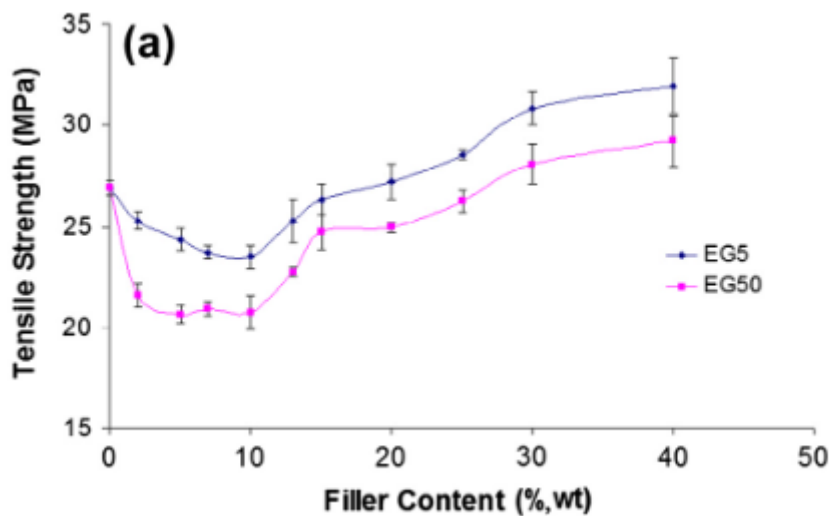
výplní. Vlastnosti tepelně vodivých polymerních kompozitů silně závisí na morfologii a kompatibilitě mezi izolační polymerní maticí a vodivými plnivými. Vnitřní vlastnosti složek kompozitů, charakteristiky plniv včetně tvaru částic, orientace, distribuce a úroveň disperze do polymerní matrice, mají silný vliv na elektrické a mechanické vlastnosti výsledného polymerního kompozitu. Kromě toho morfologie a perkolační práh kompozitního systému zahrnuje několik parametrů, jako je mezifázové napětí mezi vodivou a izolační fází, reologické vlastnosti směsi a způsoby zpracování používané k získání kompozitu. Vylepšením kompatibility mezi vodivými a izolačními fázemi by se mohly podstatně zvýšit tepelné vlastnosti polymerního kompozitu. Vývoj tepelně vodivých kompozitů na bázi polymerů s co nejnižší možnou koncentrací vodivého plniva by tedy měl minimalizovat problémy se zpracováním, vyčerpání mechanických vlastností hostitelského polymeru a ztráta tepelné vodivosti [22].

1.2.3. Ovlivnění mechanických vlastností přídavkem EG

Sever K. ve své práci zkoumal vliv přídavku EG na mechanické a elektrické vlastnosti vysokohustotního polyethylenu. Do HDPE byl přidáván EG o velikosti částic 5-7 μm (EG5) a 40-55 μm (EG50) s rozmezím obsahu EG 0-40 hm. %, jejichž struktury můžeme sledovat na obrázku 7 [23].



Obrázek 7 Porovnání struktury HDPE aditivovaného EG5 (vlevo) a EG50 (vpravo) na elektronovém mikroskopu [23]



Obrázek 8 Závislost maximální pevnosti na obsahu EG [23]

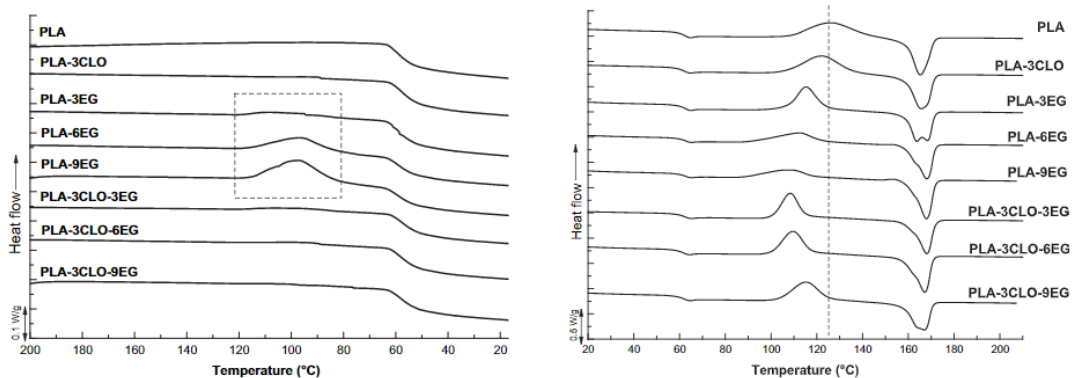
Na obrázku 8 lze sledovat závislost pevnosti na obsahu EG v HDPE. Bylo zjištěno, že se zvyšujícím obsahem EG nejdříve pevnosti HDPE klesají do 10 hm.%, což je způsobeno slabými mezifázovými vazbami na grafitových a maticových rozhraních, agregáty grafitových nanočástic a nano až mikro defekty způsobené procesem přípravy. Začlenění grafitových nanočástic pozoruhodně bránilo pohybu polymerních řetězců, protože nemohly účinně rozptýlit externí aplikovanou mechanickou energii z důvodu slabé mezifázové interakce mezi grafitovými nanočásticemi a polymerovou pryskyřicí. Přídavkem grafitu z 10 hm. % na 40 hm. % se pevnosti v tahu EG5-HDPE a EG50-HDPE zvýšily na 31,97 MPa, respektive 29,23 MPa. Hlavními důvody dobrých mechanických vlastností kompozitů byla dobrá disperze a silná adheze rozhraní grafitových nanočástic v celé polymerní matici. Oba kompozity EG-HDPE vykazují vyšší Youngův modul než HDPE matice a hodnoty Youngova modulu pro EG5-HDPE a EG50-HDPE se kontinuálně zvyšují se zvýšeným obsahem plniva. Bylo také pozorováno, že s nárůstem velikosti částic se Youngův modul kompozitu zvýšil. Totiž s přídavkem 40% hmotnostních částic EG do matrice bylo zvýšení Youngova modulu pro kompozity EG5-HDPE a EG50-HDPE přibližně 413% a 455%, v porovnání s HDPE maticí. Grafit/epoxidový kompozit vykazoval zlepšený tahový modul se zvyšujícím se obsahem plniva díky účinnému míchání plniv v matici. Youngův modul je však více závislý na

modulech a objemové frakci kompozitních složek než na mezifázové adhezi. Zlepšení Youngova modulu kompozitu může být způsobeno vyšším modulem grafitu. Protože Youngův modul grafenu a grafitu je asi 1 TPa. Přítomnost tuhých grafitových částic zvyšuje Youngův modul polymerní matrice. Díky zvýšené koncentraci grafitových částic je kompozit křehčí a snižuje se jeho kmen selhání [23].

1.2.4 Vliv EG na krystalizaci a tepelnou stabilitu polymeru

Fukushima ve své práci sledoval efekt expandovaného grafitu na tepelnou stabilitu metodami termické analýzy TGA a DSC u kyseliny polymléčné (PLA). Připravil vzorky s 0-9 hm. % EG a vzorky s 0-9 hm. % EG a 3 hm. % jílu [24].

Výsledky DSC analýzy ukazují, že PLA při chlazení nevykazuje žádnou krystalizaci a krystalizace není ovlivněna přidávkem jílu. To je potvrzeno nevýznamnými změnami teploty skelného přechodu (T_g) a nepřítomností exotermní krystalizace. Na druhou stranu je zajímavé, že při zvyšování koncentrace EG byla sledována podpora krystalizace, EG se tedy v PLA chová jako nukleační činidlo a přidavek 3 hm. % jílu tento efekt ruší. Je možné, že přítomnost jílu v těchto posledních systémech může mít za následek omezené segmentální pohyby na organicko-anorganickém rozhraní, čímž se zamezí krystalizaci PLA, nicméně žádné relevantní rozdíly v hodnotách T_g nebyly naměřeny [24].



Obrázek 9 DSC křivky prvního cyklu chlazení (vlevo) a druhého cyklu zahřívání (vpravo) [24]

DSC křivka druhého ohřevu na **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** ukazuje, že přidání 3% jílu do matrice PLA zřetelně neovlivňuje krystalizaci při zahřívání PLA, je

pozorováno pouze mírné snížení teploty krystalizace za studena. Naopak přidání EG do matice PLA vede ke značnému snížení krystalizace za studena, asi o 12-19 °C. Zajímavé je, že všechny vzorky obsahující grafít se vyznačují vyšší úrovní krystalinity. PLA vykazuje nízkou krystalinitu (2%), zatímco s přidavkem 6 a 9 hm. % EG krystalinita dosáhne hodnot 13-23 %. Bylo tedy potvrzeno, že EG funguje jako nukleační činidlo jak při ohřevu, tak při chlazení pro PLA a jíl zamezuje krystalizaci při chlazení i nukleaci při ohřevu [24].

Tepelná stabilita PLA pod dusíkem nebo vzduchem je zlepšena přítomností obou nanoplňiv, zejména jílu, který potvrzuje, že i při nízkém množství (3%) je jeho stabilizační účinek v této polyesterové matrici významný. Toto chování je obecně přičítáno bariérovému účinku vrstev částic vůči ablaci produktů rozkladu polymeru, čímž se zvyšuje maximální dosažená teplota. To by také vysvětlovalo dodatečné zvýšení teploty degradace v ternárních systémech, kde se částice používají společně. Degradace matrice PLA je ovlivněna přítomností kyslíku (ze vzduchu) jen zřídka, protože degradační teploty pod dusík a vzduch spadají do stejného rozmezí teplot. Nanokompozity na bázi PLA vykazují podobné zvýšení maximální dosažené teploty v obou atmosférách.

2 Cíle práce

Cílem bakalářské práce je připravit vzorky LDPE, obsahující 0-7,5 hm. % EG, 0-7,5 hm. % polyfosforečnanu amonného a 0-7,5 hm. % kombinace expandovaného grafitu s polyfosforečnanem amonným. Hlavní zkouškou této práce je zkouška hořlavosti ve vodorovné poloze vzorku dle normy ČSN EN 60695-11-10, sledující efekt EG jako retardéru hoření v porovnání s komerčně běžným fosforečnanem amonným a zároveň zkoumat možný synergický efekt EG a polyfosforečnanem amonným. Metodami termické analýzy TGA a DSC sledovat tepelný rozklad a tahovou zkouškou ověřit praktické využití vzorků.

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie a materiály

Polyethylen Bralen RB 03-23 – nízkohustotní polyethylen bez aditiv, granulát

Výrobce: SLOVNAFT, a.s.

Index toku (190 °C/2,16 kg): 0,35 g · 10 min⁻¹

Polyethylen Bralen FB 2-17 – nízkohustotní polyethylen bez aditiv, granulát

Výrobce: SLOVNAFT, a.s.

Index toku (190 °C/2,16 kg): 2 g · 10 min⁻¹

Exolit® AP 750 – polyfosforečnan amonný

Výrobce: Clariant

Teplota rozkladu: > 250 °C

Sorbetin – Expandovaný grafit

Výrobce: Vecomas a.s.

Lapač toxických látek na bázi MgO/Al(OH)₃

3.2 Použité přístroje

Tabulka 8 Výčet přístrojů použitých k přípravě a analýze vzorků

Přístroj	Model	Výrobce
Dvoušnekový kompaundační extrudér	25 DSE L/D 34	Brabender
Granulovací mlýn	SGS 25 E4	Scheer
Sušárna VENTICELL	VC 111 ECO	BMT Medical Technology
Vstříkolis	Allrounder 320 C	ARBURG

Diferenční kompenzační kalorimetr	Discovery DSC	TA Instruments
TGA analyzátor	Discovery TGA	TA Instruments
Univerzální měřicí zařízení v tahu a tlaku	Z010	Zwick Roell

3.3 Metody přípravy vzorků

3.3.1 Příprava granulátu

Pro přípravu granulátu byl použit dvoušnekový kompaudační extrudér 25 DSE L/D 34, nejprve byl zapnut přívod vody jako chladicího média do extrudéru, stejný přívod také naplnil vodní lázeň umístěnou hned za hlavou extrudéru pro chlazení extrudované struny, dále byla zapnuta řídicí jednotka a ohřev zón extrudéru, až poté bylo možné na připojeném PC zapnout program pro ovládání extrudéru, na kterém byly nastaveny podmínky extruze, které popisuje tabulka 9.

Tabulka 9 Nastavení dvoušnekového kompaudačního extrudéru 25 DSE

Teplotní zóna	1	2	3	4	5	6	7	8
Teplota [°C]	200	200	200	200	200	180	150	90
Počet otáček/min	80							
Točivý moment [Nm]	130-170							

Vzorky byly připraveny s obsahem retardérů hoření 2,5 hm. %, 5 hm. % a 7,5 hm. %. Do násypky extrudéru byl postupně přisypáván granulát čistého polyethylenu, nebo polyethylenu s přidáním retardérem hoření, v našem případě expandovaný grafit (Sorbetin), nebo polyfosforečnan amonný (Exolit AP 750). Při extruzi polyethylenu s přidávkem expandovaného grafitu byl sledován vznik oxidu siřičitého, z toho důvodu musel být ke všem granulátům obsahujícím grafit přidán v poměru 5:1 také lapač na bázi

MgO/Al(OH)₃ pro odstranění toxických plynů. Čistý polyethylen byl extrudován z důvodu zajištění stejné tepelné historie všech vzorků. Bylo připraveno 4 kg granulátu od každého vzorku k extruzi. Vzorky byly označeny podle obsahu přidaného retardéru hoření, pro přídavek expandovaného grafitu označení EG, pro přídavek polyfosforečnanu amonného označení Exolit a pro přidání obou retardérů označení EG/Exolit vždy s číslem odpovídajícím hmotnostním procentům přidaného retardéru. Čistý polyethylen je označen svým obchodním názvem Bralen RB 03-23, nebo Bralen FB 2-17. Bralen FB 2-17 byl použit pouze pro vzorek EG/Exolit 7,5, z důvodu nedostatku Bralenu RB 03-23.

Tabulka 10 Složení připravovaných vzorků

Vzorek	LDPE [hm. %]	Sorbetin [hm. %]	Exolit AP 750 [hm. %]	lapač [hm. %]
Bralen RB 03-23	100	0	0	0
Bralen FB 2-17	100	0	0	0
EG 2,5	97	2,5	0	0,5
EG 5	94	5	0	1
EG 7,5	91	7,5	0	1,5
Exolit 2,5	97,5	0	2,5	0
Exolit 5	95	0	5	0
Exolit 7,5	92,5	0	7,5	0
EG/Exolit 2,5	97,25	1,25	1,25	0,25
EG/Exolit 5	94,5	2,5	2,5	0,5
EG/Exolit 7,5	91,75	3,75	3,75	0,75

Vytlačovaná struna byla po výstupu z hlavy extrudéru tažena granulovacím mlýnem přes vodní lázeň a granulována na granule o co nejmenší velikosti (2-5 mm), vyšší obsah expandovaného grafitu způsobil častější trhání struny.

3.3.2 Příprava zkušebních těles ve tvaru dog-bone 1A

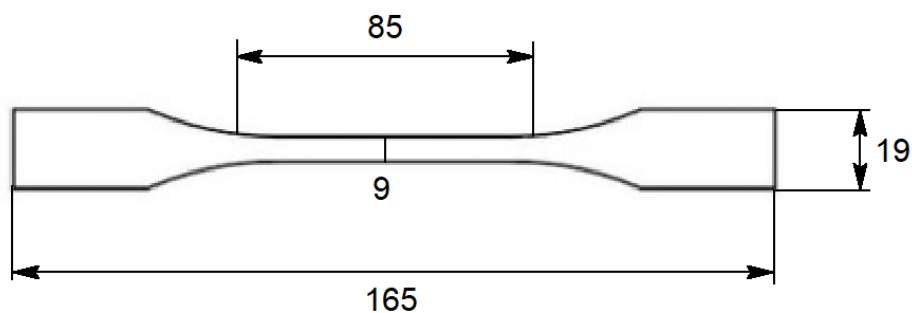
Granule obsahující vyšší množství expandovaného grafitu (EG 7,5 a EG 5) byly z důvodu zakřivení polymerní struny vlhké, při natahování nedošlo ke kompletnímu vysušení, byly

proto vysušeny v sušárně VENTICELL na 70 °C po dobu 2 h. Dog-bone byly vyráběny na vstřikolisu Allrounder 320 C, podmínky a metodiku vstřikování popisuje tabulka 11.

Tabulka 11 Nastavení vstřikolisu Allrounder 320 C

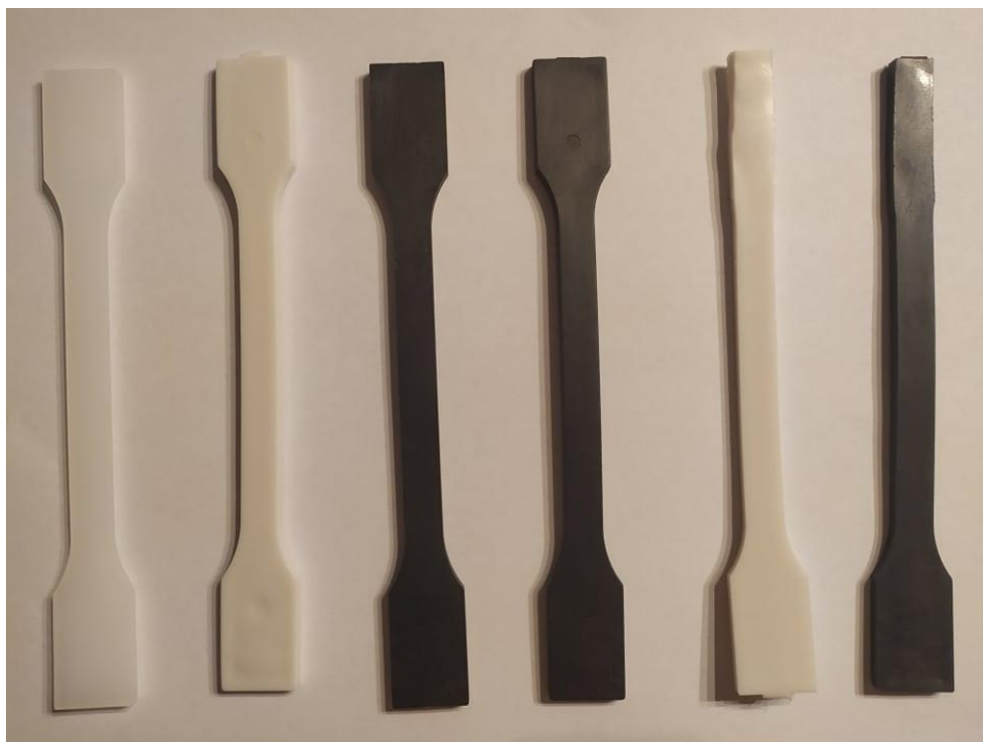
Teplotní zóna	1	2	3	4	5
Teplota [°C]	210	210	195	180	170
Vstřikovací tlak [bar]	900				
Doba chlazení [s]	10				
Teplota formy [°C]	60				
Vstřikovací rychlost [cm³/s]	120				
Dotlak [bar]	150				
Bod přepnutí na dotlak [cm³]	10				

Rozměry připravovaných dog-bone jsou popsány v milimetrech na obrázku 10. Šířka číní 3,85 mm. Takto připravené vzorky byly bez úpravy použity na test mechanických vlastností (tahové zkoušky).



Obrázek 10 Schématické znázornění skutečných rozměrů dog-bone těles pro tahový test

Pro zkoušky hořlavosti byly ovšem nejdříve upraveny seříznutím jedné strany široké části (19 mm) tak, aby byla střední část (9 mm) protažena až na konec jedné strany, znázorněno na obrázku 11, druhá strana byla ponechána, jelikož nijak zkoušky hořlavosti neovlivňovala, naopak zjednodušila uchycení vzorku do držáku. Upravené vzorky byly následně 2 dny kondicionovány v komoře o stálé teplotě 25 °C a relativní vlhkosti 30 %.



Obrázek 11 Připravené dog-bone vzorky pro tahovou zkoušku (vlevo) a pro zkoušky hoření (vpravo)

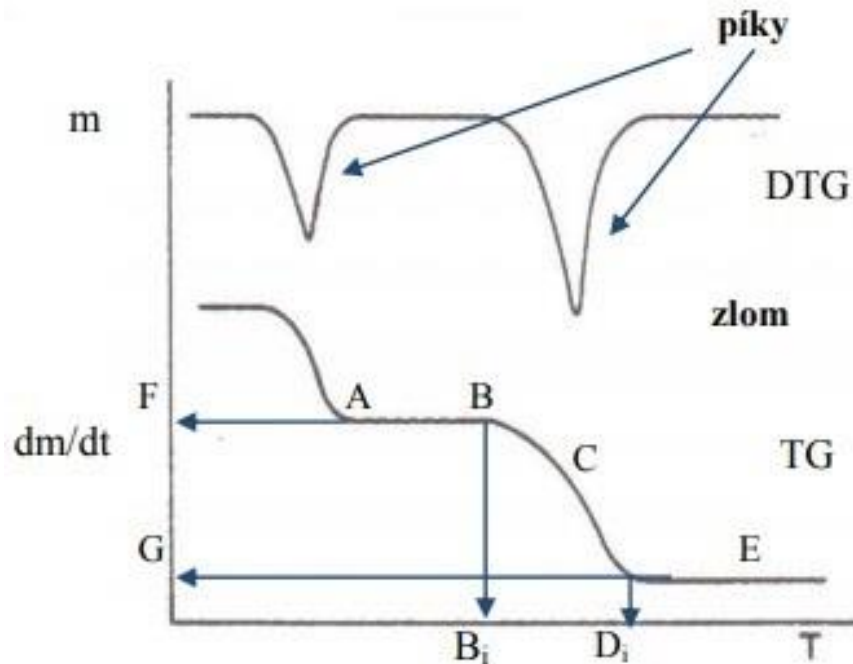
3.4 Metody analýzy vzorků

Pro analýzu retardérů hoření se typicky používají metody termické analýzy, nejčastější jsou termogravimetrická analýza (TGA), dynamická mechanická analýza (DMA), diferenční termická analýza (DTA) a diferenční skenovací kalorimetrie (DSC). Z důvodu očekávaného ovlivnění mechanických vlastností materiálu byla provedena také tahová zkouška a pro účel porovnání chování různých vzorků v plamenu byla zvolena zkouška plamenem při vodorovné a svislé poloze vzorku.

3.4.1 Využití TGA k sledování tepelné stability polymerního materiálu

Jde o základní metodu termické analýzy, která sleduje změnu hmotnosti v měřeném systému v závislosti na teplotě. Při měření je váhou zaznamenávána hmotnost (úbytek či

nárůst) v závislosti na teplotě nebo čase, tento průběh je popsán termogravimetrickou křivkou. Když změny hmotnosti neposkytují zřetelný rozdíl na křivce, byla odvozena metoda derivační termogravimetrie (DTG), u které křivka ukazuje rychlost hmotnostní změny na teplotě. Porovnání křivek těchto dvou metod lze vidět na následujícím obrázku 12 [25,26].

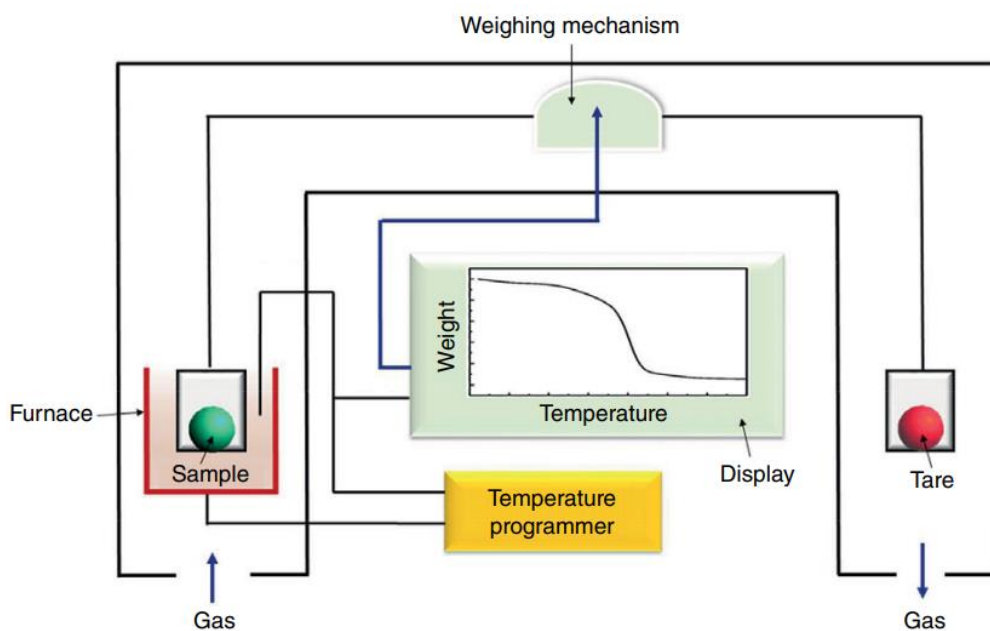


Obrázek 12 Porovnání TGA a DTG křivek [26]

Přístroje

Přístroje pro TGA jsou složeny z pěti hlavních částí, znázorněných na obrázku 13:

- Termováhy pro zaznamenání hmotnosti vzorku
- Elektrická pec dodávající teplo
- Nosič vzorků
- Zařízení pro měření a řízení teploty
- Počítač s programem zaznamenávající průběh měření



Obrázek 13 schéma TGA zařízení [25]

Používají se tři základní typy umístění termovah vůči peci:

- Vertikální se vzorkem položeným na termováh
- Vertikální se vzorkem zavěšeným na termováh
- Horizontální

Vzorek je umístěn stále na stejném místě v kelímku na termočlátku, který snímá teplotu. Nosič vzorku bývá nejčastěji z platiny, korundu, nebo oxidové keramiky [25,26].

Parametry ovlivňující měření

Je zde několik faktorů, které mohou ovlivnit citlivost přístroje a výsledně změnit tvar termogravimetrické křivky. Když se vezmou tyto parametry v potaz, přístroj musí být kalibrován před začátkem měření. Hlavní parametry jsou:

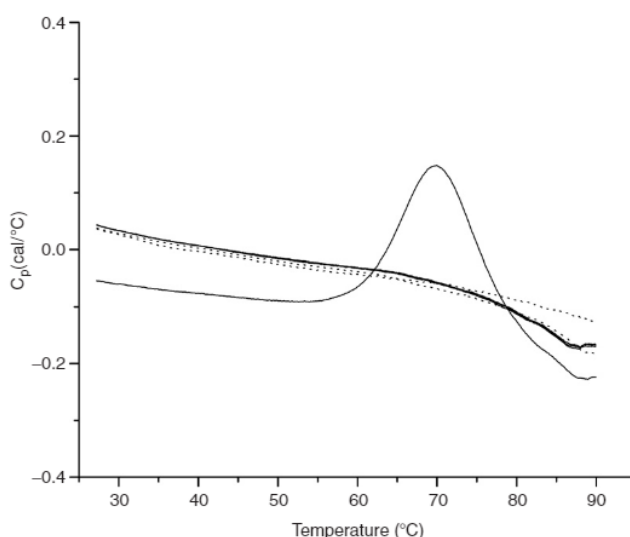
- Chemické složení a příprava vzorku včetně navážky (zdroj, čistota, velikost částic)
- Materiál a velikost nosiče vzorků (musí být velký natolik, aby udržel celý vzorek)
- Atmosféra v peci musí být určena pro každý vzorek, protože může být inertní, nebo oxidativní vůči vzorku
- Teplotní režim, určující rychlost rozkladu vzorku [25,26].

Analýza vzorků

V této práci sloužila termogravimetrická analýza k posouzení tepelné stability používaných látek ve vyrobených vzorcích. Měření bylo prováděno na TGA analyzátoru TGA Discovery od společnosti TA instruments. 5-10 mg vzorku bylo naváženo a vloženo do platinové pánvičky. Měření probíhalo ve dvou atmosférách, pro vzorky RB 03-23; EG 7,5; Exolit 7,5; EG/Exolit 3,75/3,75 byla použita dusíková atmosféra a pro vzorek EG/Exolit 3,75/3,75 byl použit vzduch. Měření probíhalo v rozmezí teplot 30 °C – 650 °C s rychlostí zahřívání 20 °C/min. Pro analýzu dat byl použit program TRIOS od TA instruments a byly vytvořeny grafy závislosti hmotnosti vzorku na teplotě.

3.4.2 Charakterizace LDPE z hlediska krystalizace a tání metodou DSC

Diferenciální skenovací kalorimetrie je metoda, u které je princip udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku, jejichž zahřívání probíhá současně vedle sebe. V praxi se používají dva typy DSC analyzátorů, DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem. Průběh je zaznamenáván pomocí DSC křivek, které zaznamenávají závislost tepelného toku do vzorku na teplotě, příklad DSC křivky je znázorněn na obrázku 14 [26].



Obrázek 14 Příklad výsledku měření DSC, tečkované čáry označují základní čáru pouze z referencí a plná čára označuje výsledek měření [27]

DSC s kompenzací příkonu

Základem metody jsou dvě oddělené měřicí cely s dvěma tepelnými zdroji. Oba vzorky jsou zahřívány stejnou rychlostí a pokud probíhá ve vzorku endotermní děj, je teplotní rozdíl vynulován dodáním energie do měřeného vzorku, naopak pokud probíhá exotermní děj, je energie dodána do referenčního vzorku. Zaznamenávanou veličinou je elektrický příkon, jehož kompenzací zůstává stejná energie v obou vzorcích. Zařízení je složeno z kontrolního a řídicího obvodu. Kontrolní obvod měří průměrnou teplotu vzorků, která lineárně stoupá, protože automaticky vyrovnává tepelný výkon. Řídicí obvod měří teploty měřeného a referenčního vzorku, následně určuje, který vzorek má vyšší teplotu a automaticky doplňuje teplotní rozdíly. Vzorky jsou od sebe izolovány, aby nedošlo k tepelnému toku mezi nimi, každý má svůj nosič s teplotním čidlem a topným tělískem. DSC s kompenzací příkonu zaznamenává velmi citlivé změny teploty a je spíše vhodný pro sledování izotermních dějů [26,27].

DSC s tepelným tokem

Měřený i referenční vzorek jsou umístěny ve společné kalorimetrické cele na samostatných teplotních čidlech. Zde se již neměří elektrický příkon, nýbrž rozdíl teplot těchto dvou vzorků, které jsou spojeny tepelným mostem. Když probíhají endotermní a exotermní děje a mění se teplota, je rozdíl zaznamenán jako tepelný tok od vzorku do vzorku, který je úměrný rozdílu teplot. Lze použít vzorky s velmi malou hmotností (1-100 mg) [26,27].

Zařízení je složeno z:

- Pece a termostatu
- Měřicí hlavy
- Držáku na vzorky
- Zdroje plynů a napětí
- Regulátoru teploty
- Počítače s programem pro zaznamenání hodnot

Parametry ovlivňující měření

Podobně jako u TGA jde o pecní atmosféru (inertní nebo oxidativní prostředí), použité chemické látky, teplotní režimy, navážky, potenciální chemické a teplotní děje [26,27].

Analýza vzorků

Měření bylo prováděno na diferenčním kompenzačním kalorimetru DSC Discovery od firmy TA instruments. Nejdříve bylo naváženo optimální množství vzorku v rozmezí 4-5 mg, které bylo následně slisováno, aby lépe pokrývalo celé dno hliníkové pánvičky, identická hliníková pánvička byla použita jako reference pro měření. Měření probíhalo v dusíkové atmosféře v rozmezí teplot 30-190 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min. Následovalo chlazení zpět na 30 °C, čímž byla vymazána veškerá tepelná historie vzorku a sní spojené zkreslení výsledků měření. Druhé měření probíhalo za stejných podmínek a z dat druhého ohřevu a prvního chlazení byly vytvořeny grafy závislosti tepelného toku na teplotě.

3.4.3 Tahová zkouška

Jedná se o jednu z možných zkoušek mechanických vlastností, pomocí kterých jsou určovány základní mechanické charakteristiky používané k hodnocení materiálů, výpočtům konstrukcí a k posouzení vhodnosti určitých technologických operací a použití určitých materiálů. Zkouška spočívá v deformaci zkušební tyče tahovým zatížením obvykle do přetržení materiálu pro stanovení jedné či více mechanických vlastností [28].



Obrázek 15 Experimentální uspořádání při tahovém testu na univerzálním měřicím zařízení v tahu a tlaku Z010

Zkouška byla prováděna na univerzálním měřicím zařízení v tahu a tlaku Zwick Roell Z010, znázorněným na obrázku 15. Počáteční vzdálenost čelistí byla 170 mm a rychlost deformace činila $100 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. Zkouška byla ukončena po přetržení vzorku a byly vytvořeny grafy závislosti napětí na deformaci vzorku, vždy jako porovnání celé sady LDPE s retardéry hoření o různé koncentraci oproti čistému LDPE.

3.4.4 Zkouška plamenem při vodorovné a při svislé poloze vzorku

Zkouška byla provedena dle normy ČSN EN 60695-11-10, jejímž cílem je zabránění zapálení vzorku, omezení rozsahu vzniklého ohně a minimalizace šíření zplodin hoření pozorováním chování při hoření různých materiálů, a to vystavením svisle nebo

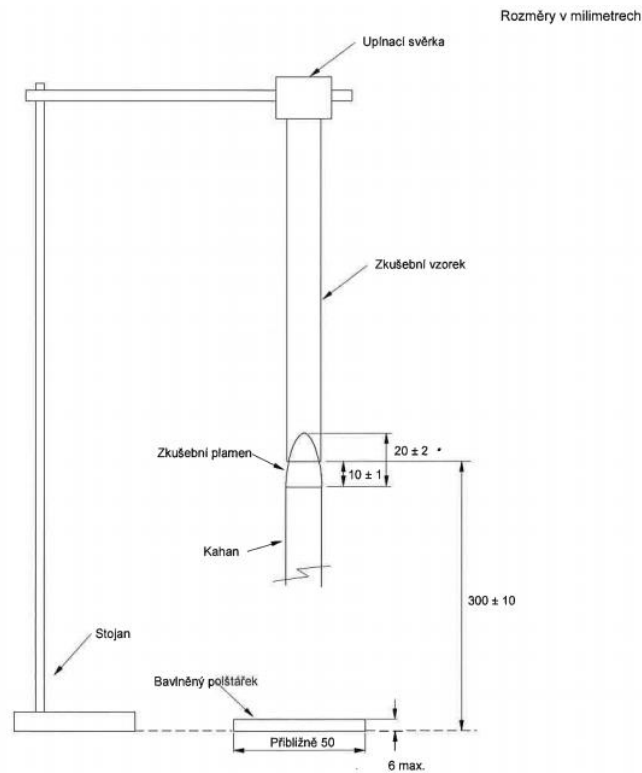
vodorovně umístěných tyčových zkušebních vzorků zdroji zapálení. Těmito metodami lze stanovit buď lineární rychlost hoření, nebo charakteristika samovolného zhášení materiálů [29].

Příprava zařízení

Do laboratorní digestoře, opatřené odsávacím zařízením byl vložen pískem vysypaný obdelníkový rám, na jehož konci byla upevněna černá kovová deska z důvodu usnadnění pozorování zkoušky, do písku byl vložen laboratorní stojan, opatřený držáky pro zkušební vzorky, uspořádání se liší podle použité zkoušky, detailněji je popsáno níže. Jako zdroj zapálení byl použit Bunsenův kahan a použitý plyn byl zemní plyn [29].

Zkouška hoření při svislé poloze

Metoda určená pro charakteristiku samovolného zhášení vzorků. Připravené zkušební vzorky kondiciované 48 h při teplotě 25 °C a při relativní vlhkosti 30 % byly upevněny do držáků na laboratorním stojanu dle obrázku a pod upevněný vzorek byla vložena ocelová miska obsahující bavlněný polštářek, který byl 24 h kondiciovaný v exsikátoru [29].



Obrázek 16 Definovaná geometrie pro plamenovou zkoušku ve svislé poloze [29]

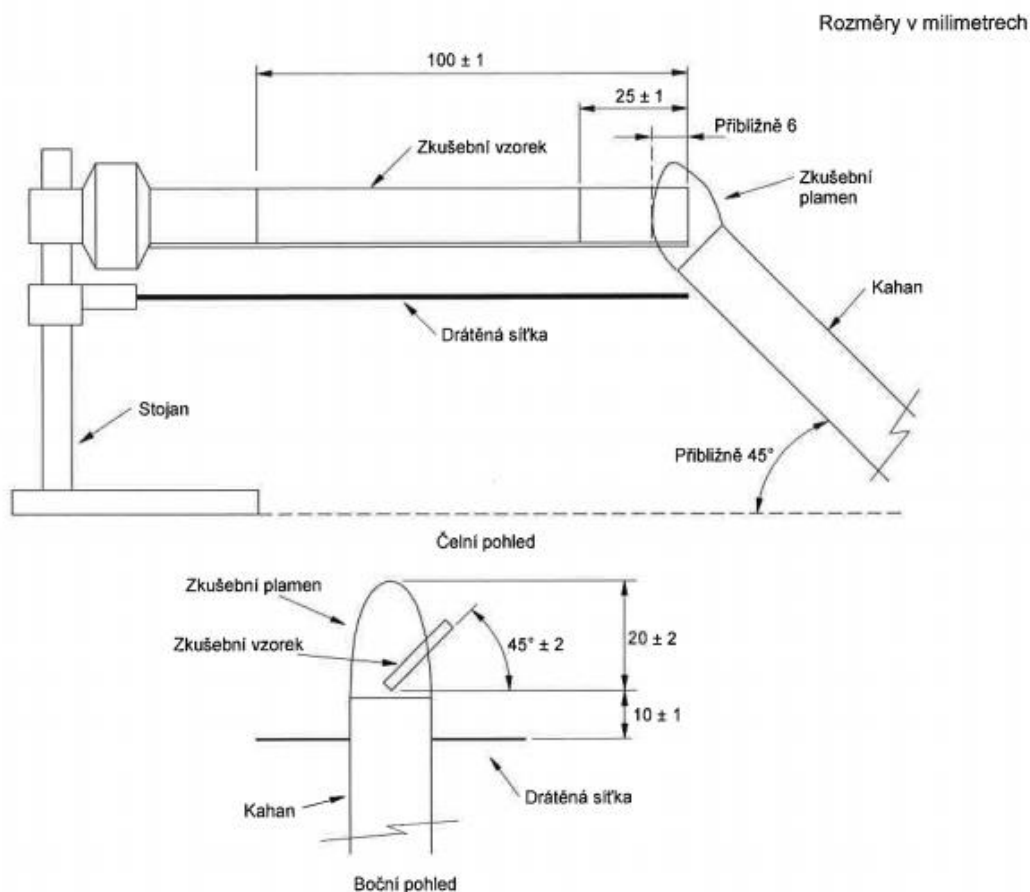
Plamen byl přiložen pod zkušební vzorek tak, aby ve své ose působil na střed dolní hrany zkušební vzorku, kde setrval 10 s ± 0,5 s, poté byl ihned odstaven, aby neovlivňoval hoření vzorku. Z důvodu tvoření roztavených kapek na zkušebním vzorku byl kahan skloněn pod úhlem 45° ± 2° a byl odsunut zpod zkušební vzorku o vzdálenost právě dostatečnou k tomu, aby kapky nepadaly do trubice kahanu. Po odstranění plamene byla zaznamenávána doba dohořívání plamenem, zda zkušební vzorky dohořeli až k upínací svěrci a zda od zkušební vzorku odkapávaly roztavené kapky, a pokud ano, zda zapálily bavlněný polštářek. Materiál se musí následně oklasifikovat stupněm hořlavosti V-0, V-1 nebo V-2 [29].

Tabulka 12 Kritéria hodnocení výsledku vertikální zkoušky [29]

Kritéria	Klasifikace materiálu		
	V-0	V-1	V-2
Doby dohořívání plamenem (t_1 , t_2) pro jednotlivé vzorky	≤ 10 s	≤ 30 s	≤ 30 s
Souhrnná doba dohořívání plamenem t_1 pro každý soubor pěti vzorků kondicionovaných stejným způsobem	≤ 50 s	≤ 250 s	≤ 250 s
Součet doby dohořívání plamenem a doby dohořívání žhnutím po druhém přiložení plamene ($t_2 + t_3$) pro jednotlivé vzorky	≤ 30 s	≤ 60 s	≤ 60 s
Dosáhlo dohořívání plamenem a/nebo dohořívání žhnutím na některém vzorku až k upínací svěrci?	Ne	Ne	Ne
Zapálily hořící částičky nebo kapky bavlněný polštářek?	Ne	Ne	Ano

Zkouška hoření při vodorovné poloze

Metoda určená pro výpočet lineární rychlosti hoření. Připravené zkušební vzorky kondicionované 48 h při teplotě 25 °C a při relativní vlhkosti 30 % byly označeny dvěma čarami ve vzdálenosti 25 mm ± 1 mm a 100 mm ± 1 mm od konce, který bude vystaven působení zkušební plamene. Následně byly vzorky upevněny do držáků na laboratorním stojanu dle obrázku, a 20 mm ± 1 mm pod vzorek byla upevněna drátěná síťka [29].



Obrázek 17 Definovaná geometrie pro plamenovou zkoušku ve vodorovné poloze [29]

Plamen byl přiložen pod úhlem $45^\circ \pm 2^\circ$ k vodorovné rovině skloněné směrem k volnému konci zkušební vzorku tak, aby osa trubice kahanu ležela v téže svislé rovině jako dolní podélná hrana zkušební vzorku. Takto se plamen nechal působit po dobu $30 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$ a poté se ihned oddálil, aby neovlivňoval hoření zkušební vzorku, k oddálení mohlo také dojít z důvodu dosažení značky 25 mm čelem plamene. Ve chvíli, kdy čelo plamene dosáhlo značky 25 mm, byly spuštěny stopky a měřila se doba, za kterou čelo plamene postoupilo ke značce 100 mm. Ze získaných hodnot času t a známe hodnoty délky L (75 mm), lze vypočítat lineární rychlost hoření v milimetrech za minutu dle následujícího vzorce:

$$v = \left(\frac{L}{t}\right) \cdot \left(\frac{60 \text{ s}}{\text{min}}\right)$$

Materiál se následně musí oklasifikovat stupněm hořlavosti HB, HB40, nebo HB75.

Materiál zařazený do klasifikačního stupně HB musí vyhovět jednomu z kritérií:

- a) Nesmí hořet plamenem po oddálení zdroje zapálení
- b) Jestliže zkušební vzorky po oddálení zdroje zapálení dále hoří plamenem, nesmí čelo plamene projít přes značku 100 mm
- c) Jestliže čelo plamene projde přes značku 100 mm, nesmí být lineární rychlost hoření přesáhnout hodnotu 40 mm/min při tloušťce 3 mm až 13 mm a hodnotu 75 mm/min při tloušťce menší než 3 mm

Materiál zařazený do klasifikačního stupně HB40 musí vyhovět jednomu z kritérií:

- a) Nesmí hořet plamenem po oddálení zdroje zapálení
- b) Jestliže zkušební vzorky po oddálení zdroje zapálení dále hoří plamenem, nesmí čelo plamene projít přes značku 100 mm
- c) Jestliže čelo plamene projde přes značku 100 mm, nesmí být lineární rychlost hoření přesáhnout hodnotu 40 mm/min

Materiál zařazený do klasifikačního stupně HB75 musí vyhovět jednomu z těchto kritérií:

- a) Nesmí hořet plamenem po oddálení zdroje zapálení
- b) Jestliže zkušební vzorky po oddálení zdroje zapálení dále hoří plamenem, nesmí čelo plamene projít přes značku 100 mm
- c) Jestliže čelo plamene projde přes značku 100 mm, nesmí být lineární rychlost hoření přesáhnout hodnotu 75 mm/min [29]

4 Výsledky a diskuze

4.1 Zhodnocení účinnosti EG na retardaci hoření

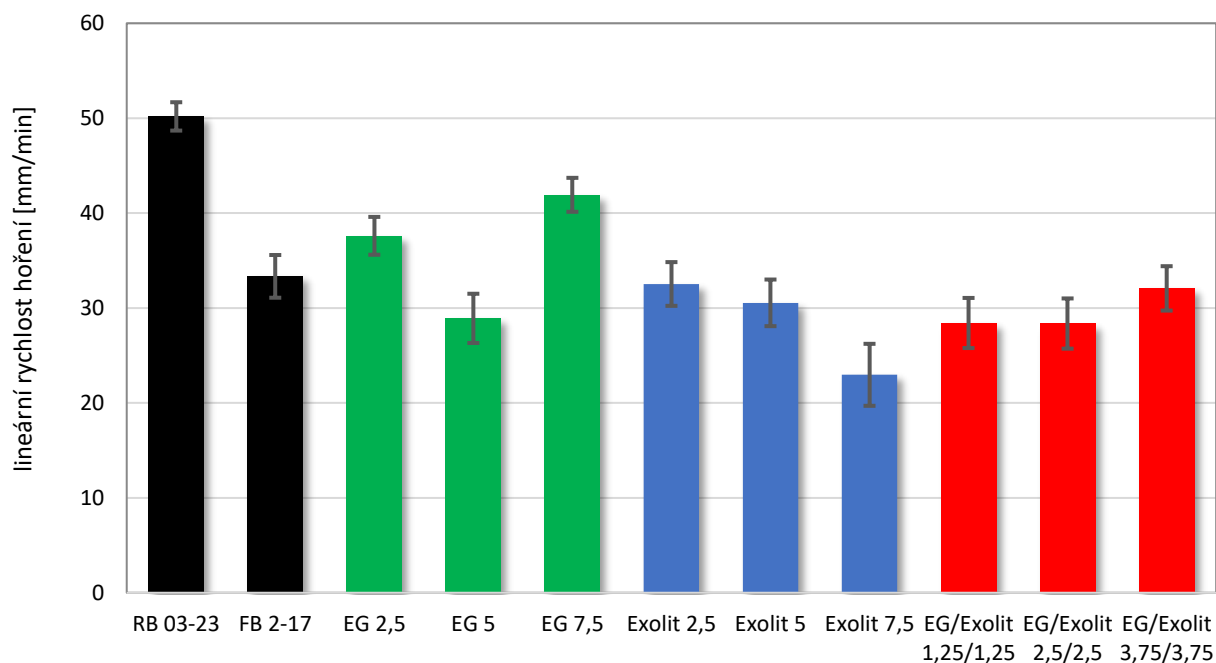
Výsledek zkoušky hoření ve svislé poloze poskytl stejné výsledky pro všechny použité vzorky, po zapálení vzorku totiž nedošlo k uhašení, nýbrž k odhoření až k upínací svorce u všech vzorků. Sledován byl také vznik roztavených kapek, které zapálily bavlněný polštářek u všech vzorků. Zatímco u čistého LDPE kapky na bavlněný polštářek doslova tekly, při přidavku retardéru bylo možné sledovat výrazné utlumení, projevující se občasným ukápnutím kapky. Jelikož ani jeden ze vzorků není v souladu s požadovanými kritérii, nelze je zkouškou hoření ve svislé poloze vzorku klasifikovat.

U zkoušky hoření ve vodorovné poloze byl zaznamenáván čas, za který čelo plamene urazilo vzdálenost 75 mm, z naměřených dat byla následně vypočítána lineární rychlost hoření, pomocí které jsme schopni materiál klasifikovat stupněm hořlavosti.

Tabulka 13 Shrnutí výsledků zkoušky hoření ve vodorovné poloze vzorku

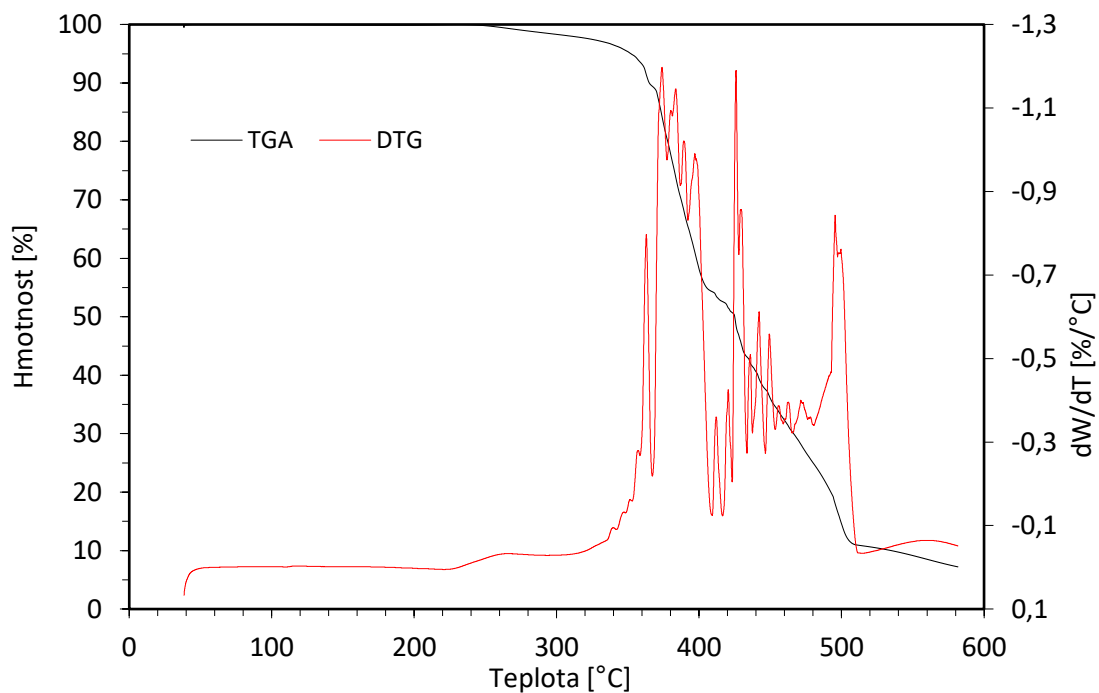
Vzorek	t ₁ [s]	t ₂ [s]	t ₃ [s]	Lineární rychlost hoření [mm/min]	Stupeň hořlavosti
RB 03-23	90	88	91	50,2	HB75
FB 2-17	135	135	135	33,3	HB, HB40, HB75
EG 2,5	122	117	120	37,6	HB, HB40, HB75
EG 5	157	155	155	28,9	HB, HB40, HB75
EG 7,5	107	109	106	41,9	HB75
Exolit 2,5	137	140	138	32,5	HB, HB40, HB75
Exolit 5	148	146	148	30,5	HB, HB40, HB75
Exolit 7,5	193	198	197	23,0	HB, HB40, HB75
EG/Exolit 1,25/1,25	159	158	158	28,4	HB, HB40, HB75
EG/Exolit 2,5/2,5	159	158	159	28,4	HB, HB40, HB75
EG/Exolit 3,75/3,75	140	140	141	32,1	HB, HB40, HB75

Jelikož tloušťka vzorků přesahovala hodnotu 3 mm, bylo k dosažení stupňů hořlavosti nutné nedosáhnout lineární rychlosti hoření 40 mm/min. Z vypočítaných lineárních rychlostí bylo zjištěno, že Exolit 7,5 je nejodolnější vzorek proti hoření, což bylo u komerčně používaného retardéru očekáváno. Velmi dobrých výsledků dosáhly vzorky EG/Exolit 1,25/1,25; EG/Exolit 2,5/2,5 a EG 5, které nejenom potvrzují, že expandovaný grafit funguje jako retardér hoření, ale také má velice pozitivní synergický efekt s polyfosforečnanem amonným, což je potvrzeno delší dobou hoření EG/Exolit 1,25/1,25, než EG 2,5 a Exolit 2,5. Z hodnot lze vyčíst, že příliš velká koncentrace EG vede ke zmírnění retardace plamene, hodnoty doby hoření EG 7,5 a EG/Exolit 3,75/3,75 se začínají blížit době hoření samotného LDPE (EG/Exolit 3,75/3,75 musí být porovnáván s FB 2-17)



Obrázek 18 Grafické porovnání vzorků podle lineární rychlosti hoření

Rozsah působení polyfosforečnanu amonného a expandovaného grafitu jako retardéru lze vyčíst z obrázku 19, který znázorňuje TGA analýzu vzorku EG/Exolit 3,75/3,75 v oxidativním prostředí vzduchu a potvrzuje chování vzorků jako retardérů hoření. Retardace polyfosforečnanu probíhá od 250 °C do 325 °C, kde lze sledovat pouze mírný úbytek hmotnosti, poté následuje rychlý nárůst úbytku vzorku až do 405 °C, kde začíná EG fungovat jako retardér a zmírňuje úbytek hmotnosti až do 420 °C.



Obrázek 19 TGA křivka vzorku EG/Exolit 3,75/3,75 v prostředí vzduchu

4.2 Vliv retardéru jako plniva na krystalizaci LDPE

Možné ovlivnění krystalizace plnivem jsou buďto pozitivní, kdy se zvyšuje teplota krystalizace a krystalický podíl, nebo negativní, kdy se naopak sníží. Další možností je, že plnivo matrici nijak neovlivní. Fukushima[24] pozoroval zlepšení krystalizace polymléčné kyseliny po přidavku nízkých koncentrací EG. V polymléčné kyselině se EG tedy choval jako nukleační činidlo. Na základě tohoto poznatku očekáváme podobné chování EG i pro přidavek do LDPE.

Tabulka 14 odečtené teploty tání, entalpie a vypočtený krystalický podíl z měření DSC

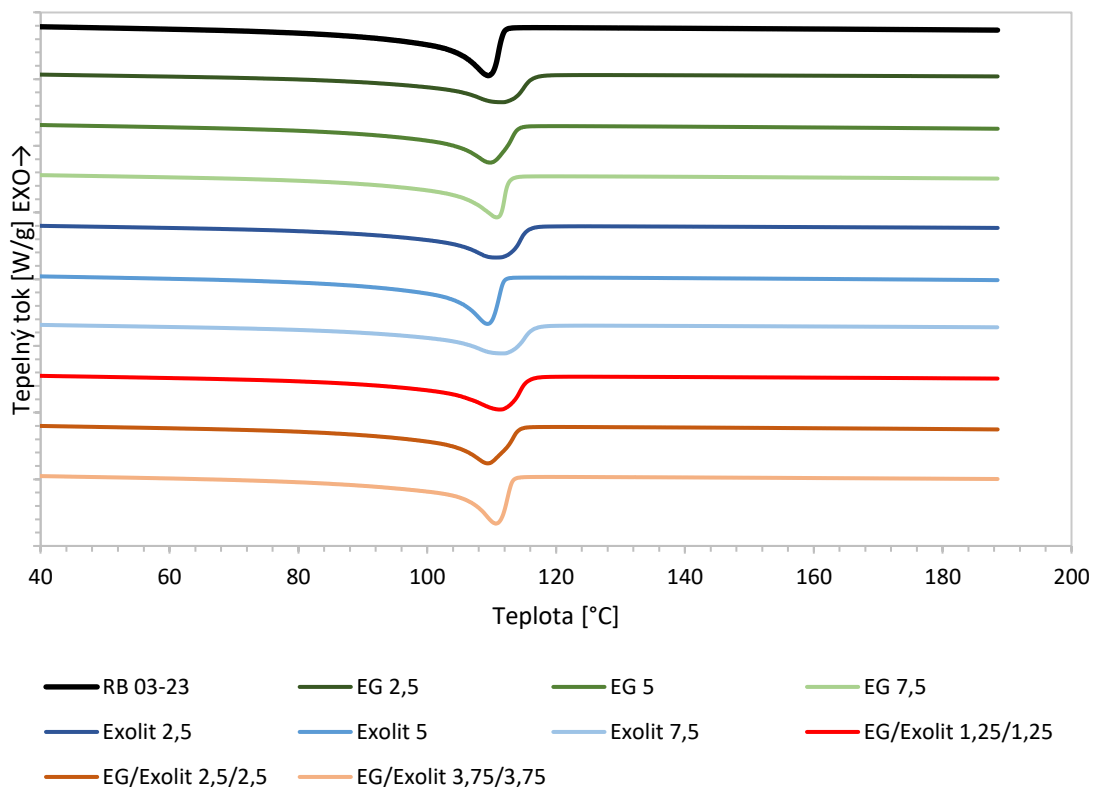
Vzorek	Teplota tání [°C]	Onsetová teplota tání [°C]	Entalpie [J/g]	Korigovaná entalpie [J/g]	Krystalický podíl [%]
RB 03-23	110	102	111,3	111,3	38,9
EG 2,5	112	99	92,8	95,2	33,3
EG 5	110	101	101,5	106,8	37,4
EG 7,5	111	102	96,2	104,0	36,4
Exolit 2,5	111	99	101,4	104,0	36,4
Exolit 5	109	102	106	111,6	39,0
Exolit 7,5	112	99	92,1	99,6	34,8
EG/Exolit 1,25/1,25	111	99	102,4	105,0	36,7
EG/Exolit 2,5/2,5	109	101	99,4	104,6	36,6
EG/Exolit 3,75/3,75	111	104	107,3	116,0	40,6

Výpočet korigované entalpie:

$$\Delta H_{kor} = \frac{\Delta H}{w_{LDPE}} = \frac{92,8}{0,975} = 95,2 \text{ J/g}$$

Výpočet krystalického podílu s tabelovanou hodnotou 286 J/g [33]:

$$\chi = \frac{\Delta H_{kor}}{\Delta H_{100\%}} \cdot 100 = \frac{95,2}{286} \cdot 100 = 33,3 \%$$



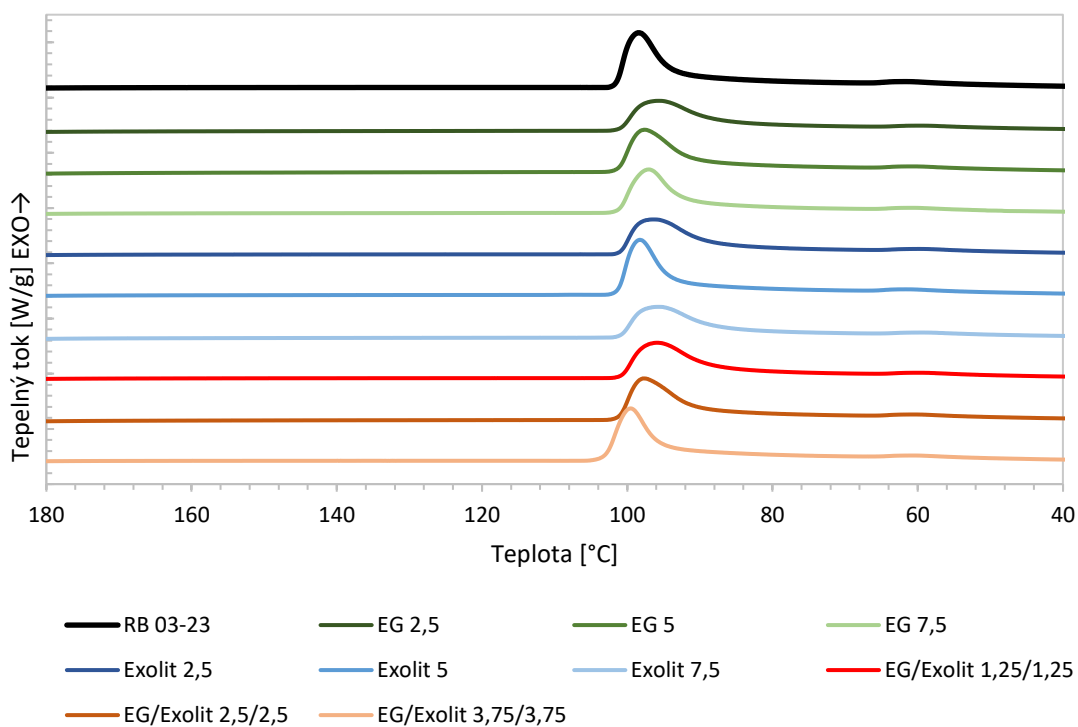
Obrázek 20 Graf závislosti tepelného toku na teplotě při sledování teploty tání metodou DSC

Z výsledků analýzy, zaznamenaných v tabulce 14 a zjištěného krystalického podílu bylo zjištěno, že narozdíl od polymléčné kyseliny, u které má EG na krystalizaci pozitivní účinek, má EG u LDPE negativní účinek, tedy snižuje krystalický podíl. Stejný účinek má i ve spojení s polyfosforečnanem amonným. Ovlivnění přídavku plniva na teplotu tání nebylo na základě pozorovaných hodnot teploty tání prokázáno.

Tabulka 15 Odečtené hodnoty teplot krystalizace

Vzorek	Teplota krystalizace [°C]	Onsetová teplota krystalizace [°C]
RB 03-23	98	101
EG 2,5	96	101
EG 5	98	101
EG 7,5	97	101

Exolit 2,5	97	101
Exolit 5	98	101
Exolit 7,5	96	101
EG/Exolit 1,25/1,25	96	101
EG/Exolit 2,5/2,5	98	101
EG/Exolit 3,75/3,75	100	103



Obrázek 21 Graf závislosti tepelného toku na teplotě při sledování krystalizace metodou DSC

Z výsledků, zaznamenaných v tabulce 15 bylo zjištěno, že přidavek EG i EG/Exolit měl malý, nebo žádný vliv na snížení teploty krystalizace, což souvisí s možným zhoršením krystalizace, jelikož materiál by se musel více podchladiť, aby krystalizoval.

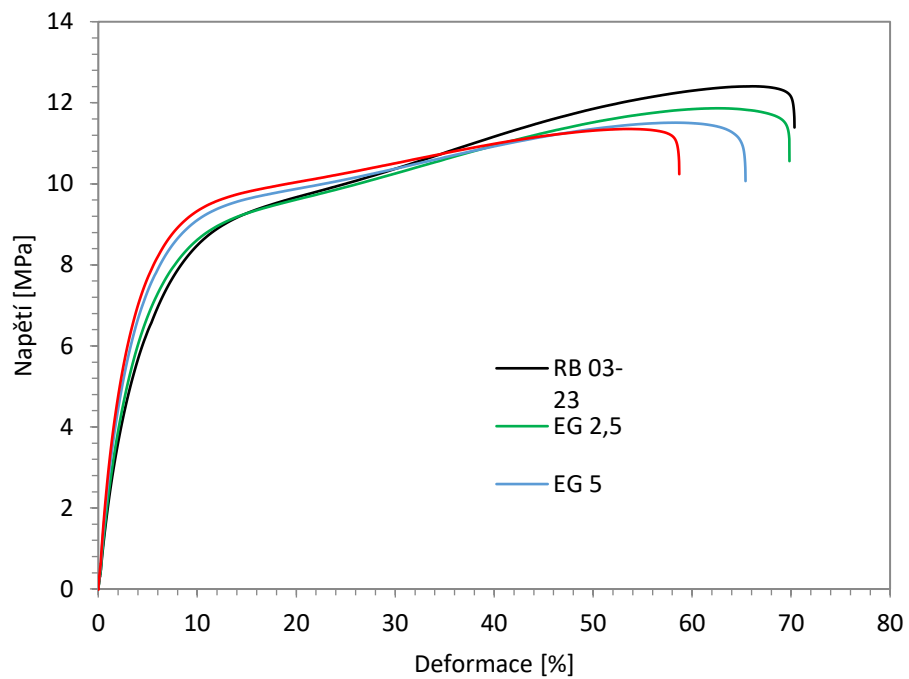
Z Obrázek 21 lze ovšem sledovat rozdílný průběh fázových přeměn kapalina-pevná látka a pevná látka-kapalina, což může naznačit vliv na rychlost přeměny mezi fázemi, toto tvrzení by ovšem muselo být dokázáno specifitějším měřením. Získané informace vylučují efekt EG i EG/Exolit jakožto nukleačního činidla.

4.3 Vliv retardéru jako plniva na mechanické vlastnosti LDPE

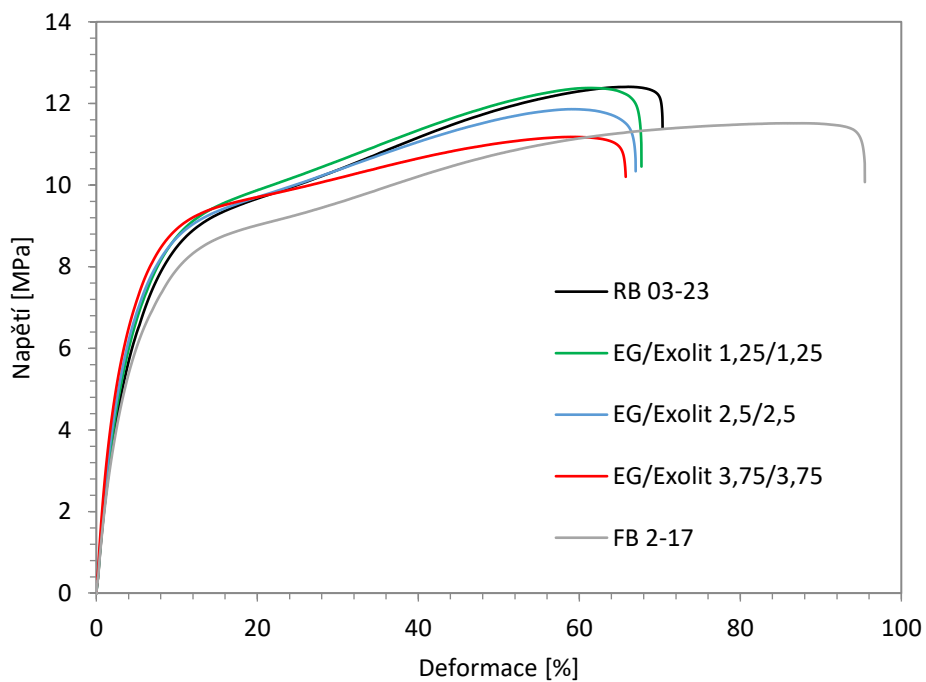
Přídavek retardéru hoření do polymerního materiálu je ve většině případů doprovázen zhoršením mechanických vlastností kompozitu. Sever [23] pozoroval, že při přídávku EG do HDPE v rozmezí hmotnostních procent 0-10% pevnost v tahu klesala se zvyšující se koncentrací EG, naopak hodnota Youngova modulu pružnosti v tahu se zvyšující koncentrací rostla. Při použití LDPE místo HDPE je očekáván stejný výsledek.

Tabulka 16 Naměřené mechanické vlastnosti vzorků tahovou zkouškou

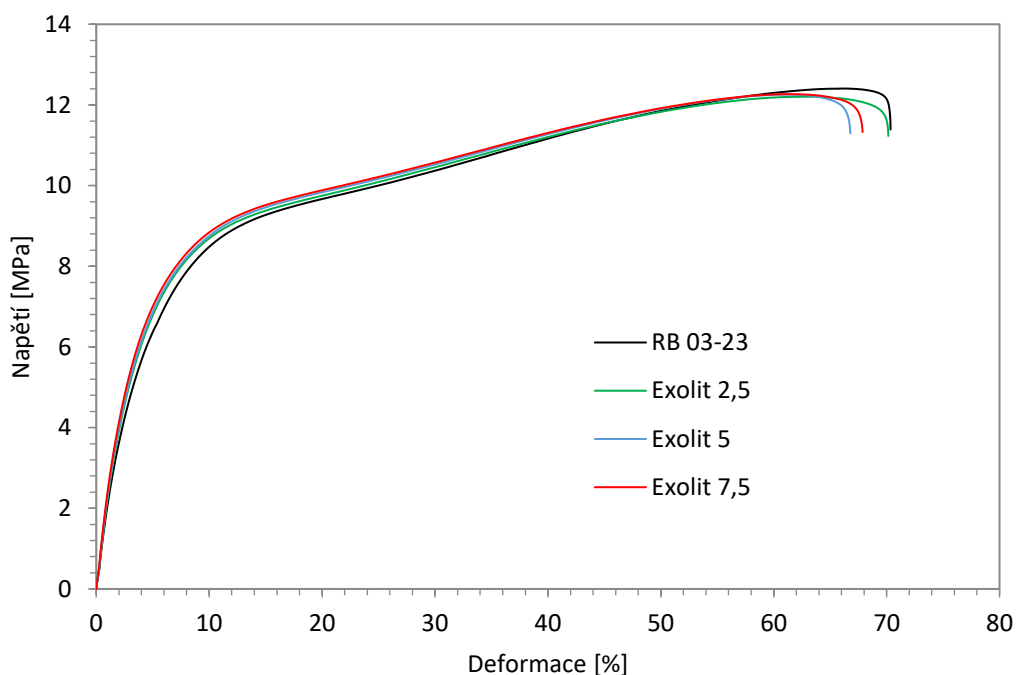
Vzorek	Modul pružnosti [MPa]	Maximální pevnost [MPa]	Maximální tažnost [%]
RB 03-23	171 ± 1,0	12,35 ± 0,19	64,6 ± 1,2
FB 2-17	165 ± 1,7	11,54 ± 0,05	84,2 ± 2,6
EG 2,5	189 ± 3,1	11,87 ± 0,06	61,7 ± 1,4
EG 5	222 ± 2,3	11,54 ± 0,13	57,7 ± 1,3
EG 7,5	247 ± 6,3	11,40 ± 0,30	53,2 ± 3,0
EG/Exolit 1,25/1,25	184 ± 2,2	12,37 ± 0,07	61,4 ± 1,3
EG/Exolit 2,5/2,5	195 ± 3,8	11,83 ± 0,22	59,2 ± 1,6
EG/Exolit 3,75/3,75	226 ± 7,3	11,20 ± 0,10	61,4 ± 1,8
Exolit 2,5	177 ± 3,6	12,18 ± 0,12	63,1 ± 0,9
Exolit 5	187 ± 1,6	12,26 ± 0,04	61,4 ± 1,4
Exolit 7,5	196 ± 1,9	12,27 ± 0,06	61,6 ± 0,4



Obrázek 22 Tahové křivky pro LDPE plněné expandovaným grafitem



Obrázek 23 Tahové křivky pro LDPE plněné expandovaným grafitem a polyfosforečnanem amonným



Obrázek 24 Tahové křivky pro LDPE plněné polyfosforečnanem amonným

Jak bylo očekáváno, z naměřených dat tahové zkoušky, bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací EG v LDPE se snižuje maximální pevnost, kdy u čistého LDPE hodnota činila 12,35 MPa a u EG 7,5 hodnota činila 11,40 MPa, což je pokles o 7,3 %. Snižuje se také maximální tažnost z hodnoty 64,6 % u čistého LDPE na hodnotu 53,2 % u EG 7,5. Youngův modul pružnosti naopak roste. Při přidavku polyfosforečnanu amonného bylo potvrzeno velmi malé ovlivnění mechanických vlastností (do 1,5 %). Neočekávaný výsledek byl ovšem pozorován při přidavku EG/Exolit 1,25/1,25, u kterého byl dokonce sledován minimální nárůst maximální pevnosti, ovšem pokles tažnosti. Ze získaných informací lze usoudit, že přidavek EG do LDPE má menší dopad na mechanické vlastnosti než u HDPE, kde bylo sledováno snížení maximální pevnosti až o 23 % [34]. Lze také tvrdit, že zvolením správné koncentrace expandovaného grafitu a polyfosforečnanu amonného lze docílit zvýšení pevnosti některých materiálů, tato úvaha by ovšem musela být prokázána zkouškou pro více materiálů a se specifitější volbou koncentrací.

5 Závěr

Teoretická část bakalářské práce objasňuje aplikace retardérů hoření v polymerních materiálech, popisuje principy retardace plamene a zabývá se aplikací EG do LDPE jako potenciálního retardéru hoření. Hlavním cílem práce bylo sledovat efekt expandovaného grafitu jako retardéru hoření v LDPE a zkoumat jeho možný synergický efekt s komerčně používaným retardérem, polyfosforečnanem amonným.

Zkouška hoření ve vodorovné poloze potvrdila funkci expandovaného grafitu jakožto retardéru hoření, kdy přídavek 2,5 % expandovaného grafitu prodloužil dobu hoření o 33 %, přídavek 5 % zapříčinil prodloužení doby hoření dokonce o 73 %, zároveň bylo zjištěno, že příliš velká koncentrace už nepřispívá ke zlepšení retardace, protože přídavek 7,5 % prodloužil dobu hoření pouze o 19 %. Při této zkoušce byl potvrzen výborný synergický efekt expandovaného grafitu a polyfosforečnanu amonného, jelikož vzorky EG/Exolit 1,25/1,25 a EG/Exolit 2,5/2,5 oba prodloužily dobu hoření o 77 %. Pozorováním TGA křivky vzorku EG/Exolit 3,75/3,75 byla potvrzena funkčnost retardace hoření.

Metodou diferenční skenovací kalorimetrie bylo určeno, že expandovaný grafit v LDPE snižuje krystalický podíl a teplotu krystalizace a nechová se tedy jako nukleační činidlo, zároveň bylo zjištěno, že přídavek grafitu nemá vliv na teplotu tání.

Při studiu mechanických vlastností vzorků bylo potvrzeno, že se stoupající koncentrací expandovaného grafitu klesá pevnost a tažnost materiálu až o 7,3 %. Výjimkou je vzorek EG/Exolit 1,25/1,25, který vykazuje o 0,16 % vyšší pevnost než použitý LDPE.

Výsledek experimentální části potvrdil schopnost expandovaného grafitu retardovat hoření a zároveň potvrdil synergický efekt s polyfosforečnanem amonným. Vzorek EG/Exolit 1,25/1,25 je s jednoduchostí zvolen jako nejlepší volba koncentrací, jelikož prokázal jak nejvyšší odolnost proti hoření, tak nejvyšší pevnost v tahu, přesahující samotný LDPE. Bylo potvrzeno, že vhodnou volbou koncentrací expandovaného grafitu a polyfosforečnanu amonného lze docílit výroby kvalitního materiálu odolného vůči hoření s dobrými mechanickými vlastnostmi. Jelikož využití retardéry jsou šetrné k životnímu prostředí, je vhodné je použít jako aditiva na výrobu obalů pro hořlavé látky.

6 Seznam zdrojů

- [1] WILKIE, A. Charles. *Fire Retardancy of Polymeric Materials* [online]. 2000. [cit. 2021-8-6]. ISBN 9781420027099. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=BOIlen8ZqP4C&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [2] SAIN, Mohini. *Flame retardant and mechanical properties of nature fiber-PP composites containing magnesium hydroxide* [online]. 2004 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/222841297_Flame_retardant_and_mechanical_properties_of_nature_fiber-PP_composites_containing_magnesium_hydroxide
- [3] HULL, Richard. *Fire Retardancy of Polymers: New Strategies and Mechanisms* [online]. 2008 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-0-85404-149-7>
- [4] PETROVÁ, Šárka a Petr SOUDEK. *RETARDANTY HOŘENÍ, JEJICH POUŽITÍ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ* [online]. 2015 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_09_679-686.pdf
- [5] Synergism. *FLAMERETARDANTS-ONLINE* [online]. [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/synergism>
- [6] WILKIE, A. Charles a Alexander B. MORGAN. *FIRE RETARDANCY OF POLYMERIC MATERIALS, SECOND EDITION* [online]. 2010 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://vdocuments.mx/fire-retardancy-of-polymeric-materials-second-edition.html>
- [7] HORROCKS, A. Richard a Dennis PRICE. *Fire Retardant Materials* [online]. 2001 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=p6fackG2YwoC&oi=fnd&pg=PA264&dq=halogen+flame+retardants&ots=clgc_iYXw&sig=pINUmm2tfCkPH5fcRa31NkGFsEo&redir_esc=y#v=onepage&q=halogen%20flame%20retardants&f=false
- [8] ZHAO, Wenjing a Chanchal Kumar KUNDU. *Flame retardant treatments for polypropylene: Strategies and recent advances* [online]. 2021 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359835X21001068>
- [9] WALTER, D. Matthew. *Overview of Flame Retardants Including Magnesium Hydroxide* [online]. 2015 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://magnesiumspecialties.com/wp-content/uploads/MagShield-Overview-of-Flame-Retardants-Including-MgOH2.pdf>
- [10] LANKOVÁ, Darina. Tetrabrombisfenol A (TBBPA). *Arnika* [online]. 2015 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://arnika.org/tbbpa-tetrabrombisfenol-a>

- [11] LONG, Yan a Zhisheng XU. *Synergistic effects of aluminum hydroxide on improving the flame retardancy and smoke suppression properties of transparent intumescent fire-retardant coatings* [online]. 2018 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s11998-018-0069-0.pdf>
- [12] Chapter 6 - Phosphorus-based and Intumescent Flame Retardants. HOROLD, S. *Polymer Green Flame Retardants* [online]. 2014 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780444538086000068>
- [13] HOROLD, S. *Phosphorus flame retardants in thermoset resins* [online]. 1999 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391098001633>
- [14] Allotropes of phosphorus. *Wikipedia* [online]. [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: https://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_phosphorus#Red_phosphorus
- [15] Polyfosfát Amonný CAS 68333-79-9 Zpomalovač Hoření APP. *HJChem* [online]. [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <http://cz.hongjinchemicals.com/flame-retardant/phosphorus-flame-retardants/ammonium-polyphosphate-cas-68333-79-9-flame.html>
- [16] HORÁČEK, H. a R. GRABNER. *Advantages of flame retardants based on nitrogen compounds* [online]. 1996 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391096000456>
- [17] Nitrogen. *FLAMERETARDANTS-ONLINE* [online]. [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/nitrogen>
- [18] MAZELA, Bartolomiej. *Expandable Graphite as a Fire Retardant for Cellulosic Materials* [online]. 2020 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1999-4907/11/7/755>
- [19] ZHAO, Hongmei a Xiyuan PANG. *Preparation and Antiflame Performance of Expandable Graphite Modified with Sodium Hexametaphosphate* [online]. 2015 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/282547383_Preparation_and_Antiflame_Performance_of_Expandable_Graphite_Modified_with_Sodium_Hexametaphosphate
- [20] CHATTOPADHYAY, D.K. *Thermal stability and flame retardancy of polyurethanes* [online]. 2009 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000550?via%3Dihub>
- [21] SABUDKOV, S.L. a Andrey YAKOVLEV. *Thermally expanded graphite: Synthesis, properties, and prospects for use* [online]. 2006 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/225363650_Thermally_expanded_graphite_Synthesis_properties_and_prospects_for_use

- [22] DE SOUSA, Daniel Eurico Salvador. *Expanded graphite as a multifunctional filler for polymer nanocomposites* [online]. 2015 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/283914647_Expanded_graphite_as_a_multifunctional_filler_for_polymer_nanocomposites
- [23] SEVER, Kutlay a H. Ismail TAVMAN. *Electrical and mechanical properties of expanded graphite/high density polyethylene nanocomposites* [online]. 2013 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836813002266>
- [24] FUKUSHIMA, Kikku a Marius MURARIU. *Effect of expanded graphite/layered-silicate clay on thermal, mechanical and fire retardant properties of poly(lactic acid)* [online]. 2010 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S014139101000100X>
- [25] SAIDI, M. a Fatin Saiha OMAR. *Thermogravimetric Analysis of Polymers* [online]. 2018 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/0471440264.pst667>
- [26] KLOUŽKOVÁ, A. a P. ZEMANOVÁ. *Termická analýza* [online]. 2012 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [27] SPINK, Charles H. *Differential Scanning Calorimetry* [online]. 2008 [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0091679X07840052>
- [28] Zkouška tahem. *ELUC* [online]. [cit. 2021-8-6]. Dostupné z: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/1566>
- [29] 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*. 2016.

7 Seznam použitých zkratek a symbolů

ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
EG	Expandovaný grafit
HDPE	Polyethylen s vysokou hustotou
LDPE	Polyethylen s nízkou hustotou
PA	Polyamid
PA6	Nylon 6
PA66	Nylon 66
PBT	Polybutylentereftalát
PE	Polyethylen
PET	Polyethylentereftalát
PLA	Kyselina polymléčná
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PU	Polyuretan
TGA	Termogravimetrická analýza