

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Brno, 2023

Jan Pařízek



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

POLYOLEFINY RETARDOVANÉ PROTI HOŘENÍ

FLAME RETARDED POLYOLEFINS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jan Pařízek

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. František Kučera, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1842/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student: **Jan Pařízek**
Studijní program: Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **Mgr. František Kučera, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Polyolefiny retardované proti hoření

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše: retardéry hoření pro polyolefiny, intumescentní retardéry, využití expandovatelného a expandovaného grafitu jako retardéru hoření.

Experimentální část: testování vlivu složení a koncentrace retardéru/ů na hořlavost vzorků aditivovaného polypropylénu (PP)

Shrnutí výsledků a diskuze.

Závěr.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

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

Jan Pařízek
student

Mgr. František Kučera, Ph.D.
vedoucí práce

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

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

Abstrakt

V teoretické části bakalářské práce jsou zpracována témata týkající se polyolefinů a hořlavosti polymerních materiálů. Byly popsány mechanismy účinků nejběžnějších retardérů hoření a metody charakterizace hoření. V experimentální části byly připraveny vzorky polypropylenu s retardéry hoření. Byly použity látky na bázi polyfosforečnanu amonného, melamin polyfosfátu, hydroxidu hlinitého a expandovatelného grafitu. Vzorky byly podrobeny zkoušce hořlavosti podle normy UL 94. Následně byla zkoumána rozpustnost směsí polymeru s retardéry hoření ve vodě pomocí Soxhletovy extrakce.

Abstract

The theoretical part of the bachelor thesis deals with topics related to polyolefins and flammability of polymeric materials. The mechanisms of action of the most common flame retardants and methods of flame characterization are described. In the experimental part, polypropylene samples with flame retardants were prepared. The substances used were based on ammonium polyphosphate, melamine polyphosphate, aluminium hydroxide and expandable graphite. The samples were tested for flammability according to UL 94. Subsequently, the solubility of the polymer/flame retardant mixtures in water was investigated by Soxhlet extraction.

Klíčová slova

Polypropylen, retardéry hoření, zkoušky hořlavosti, Soxhletova extrakce

Keywords

Polypropylene, flame retardants, flammability tests, Soxhlet extraction

PAŘÍZEK, Jan. *Polyolefiny retardované proti hoření*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/144176>. 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. Diplomová/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.

V Brně dne:

podpis autora

Poděkování

Děkuji vedoucímu bakalářské práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za odborné vedení a konzultace, dále děkuji Ing. Josefu Petrušovi, Ph.D. za provedení termogravimetrické analýzy expandovatelného grafitu, Ing. Michalovi Šimonkovi a Ing. Ivě Šilerové, Ph.D. za pomoc při práci v laboratoři. Děkuji CEITEC RG2-03 za umožnění přípravy vzorků s využitím přístrojového vybavení výzkumné skupiny.

Obsah

1. ÚVOD	6
2. TEORETICKÁ ČÁST	7
2.1 POLYOLEFINY JAKO KLÍČOVÝ PRVEK MODERNÍCH TECHNOLOGIÍ: VYUŽITÍ A VLASTNOSTI.....	7
2.2 POLYPROPYLEN.....	9
2.3 HOŘLAVOST POLYMERŮ.....	11
2.3.1 <i>Hodnocení hořlavosti</i>	12
2.3.2 <i>Možnosti snížení hořlavosti</i>	15
2.4 RETARDÉRY HOŘENÍ A JEJICH ČLENĚNÍ	15
2.4.1 <i>Retardéry hoření na bázi halogenů</i>	15
2.4.2 <i>Anorganické retardéry hoření</i>	17
2.4.3 <i>Retardéry hoření na bázi dusíku</i>	19
2.4.4 <i>Retardéry hoření na bázi fosforu</i>	20
2.4.5 <i>Intumescentní retardéry</i>	20
2.4.6 <i>Využití expandovatelného a expandovaného grafitu jako retardéru hoření</i>	21
3. CÍL PRÁCE	23
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	24
4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY.....	24
4.1.1 <i>Exolit® AP 422</i>	24
4.1.2 <i>Exolit® AP 740</i>	24
4.1.3 <i>Apyral® 20X</i>	24
4.1.4 <i>Melapur® 200</i>	25
4.1.5 <i>Expandovatelný grafit</i>	25
4.2 PŘÍPRAVA GRANULÁTU A ZKUŠEBNÍCH TĚLÍSEK.....	27
4.3 POPIS PROVÁDĚNÉHO TESTU HOŘENÍ PODLE NORMY UL 94	30
4.3.1 <i>Zkouška hoření ve vodorovné poloze</i>	30
4.3.2 <i>Zkouška hoření ve svislé poloze</i>	31
4.4 STANOVENÍ VYLUHOVATELNOSTI ADITIV ZE VZORKŮ POMOCÍ SOXHLETOVY EXTRAKCE	33
5. VÝSLEDKY A DISKUZE	35
5.1 ZKOUŠKA PLAMENEM VE VODOROVNÉ POLOZE.....	35
5.2 ZKOUŠKA PLAMENEM VE SVISLÉ POLOZE	40
5.3 ZKOUŠKA ROZPUSTNOSTI ADITIV VE VODĚ POMOCÍ SOXHLETOVY EXTRAKCE	42
6. ZÁVĚR	44
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	48
SEZNAM OBRÁZKŮ	49
SEZNAM TABULEK	50

1. Úvod

Polyolefiny patří mezi nejčastěji používané termoplastické polymery díky výborným vlastnostem, jako jsou nízká hustota, vysoká pevnost a odolnost vůči chemikáliím. Nicméně, náchylnost polyolefinů k hoření je velkou výzvou v mnoha aplikacích, zejména v oblasti stavebnictví a dopravy.

Hoření polyolefinů je komplexním procesem, který může být ovlivněn mnoha faktory, jako jsou například koncentrace kyslíku, teplota, tlak, velikost částic. Retardéry hoření jsou látky přidávané do polymerů s cílem snížit riziko hoření a zvýšení bezpečnosti výrobků. Retardéry hoření fungují na principu snížení hořlavosti materiálu nebo hoření zcela zastaví, aby se minimalizovaly škody způsobené požárem. Retardéry hoření se dělí do několika kategorií v závislosti na způsobu účinku. Mezi nejčastější kategorie retardérů patří halogenované sloučeniny, fosfáty, dusíkaté sloučeniny a hydroxidy kovů.

Halogenované sloučeniny, jako jsou bromované a chlorované sloučeniny, patří mezi nejstarší a dříve nejčastěji používané retardéry hoření. Halogenované látky působí uvolňováním halogenvodíku a dalších plynů, které reagují s radikály a brání dalšímu šíření hoření. Nicméně, halogenované sloučeniny mají negativní účinky na životní prostředí, zejména kvůli uvolňování halogenovaných organických sloučenin při spalování.

Dusíkaté sloučeniny (fungující jako nadouvadlo) společně s látkami na bázi fosforu (zdroj kyseliny) a karbonizačním činidlem mohou tvořit intumescentní retardéry hoření, které vytváří zuhelnatělou vrstvu, která brání šíření plamene. Intumescentní retardéry hoření jsou vysoce účinné, málo toxické a při hoření vzniká málo kouře.

Hydroxidy kovů, jako je například hydroxid hořečnatý nebo hydroxid hlinitý, jsou dalšími příklady používaných retardérů hoření. Hydroxidy kovů působí uvolňováním vody při vysokých teplotách, čímž brání hoření a ochlazují materiál. Hydroxidy kovů jsou obvykle považovány za bezpečné a neškodné pro životní prostředí, ale mohou mít nižší účinnost než jiné kategorie retardérů, a proto je nutné je přidávat ve větších koncentracích.

Experimentální část této práce se věnuje přípravě směsí polypropylenu s různými retardéry hoření v různých koncentracích. Vzorky jsou následně podrobeny horizontálnímu a vertikálnímu testu hoření podle normy UL 94 a dále je zkoumána vyluhovatelnost aditiv ze vzorků ve vodě.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polyolefiny jako klíčový prvek moderních technologií: využití a vlastnosti

Plasty by nebyly příliš běžné, nebýt technologií, které stojí za obecnou skupinou polymerů: polyolefiny. Polyolefiny jsou polymery založené na uhlíku a vodíku, které jsou odvozeny z malého souboru jednoduchých olefinů (alkenů), jako je ethylen a propylen. Tyto polymery mají několik výhod, které je činí atraktivními pro různé aplikace.

Důvodem pro používání polyolefinů je snadná dostupnost petrochemických surovin, zemního plynu a ropy, nichž jsou monomery získávány krakováním a rektifikací.^[1] Do skupiny polyolefinů se řadí polymery ethenu, propenu a α -olefiny (1-buten, isobuten, 4-methyl-1-penten), viz Tab. 1.

Tab. 1: charakteristiky nejvýznamnějších polyolefinů ^[2]

Materiál	Krystalinita %	Hustota $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Teplota tání $^{\circ}\text{C}$	Modul E MPa	Pevnost v tahu MPa
polyethylen					
lineární	65 až 95	0,954 až 0,970	125 až 136	700 až 1400	20 až 33
rozvětvený	50 až 70	0,915 až 0,935	105 až 115	200 až 500	9 až 15
polypropylen					
izotaktický	60 až 70	0,905 až 0,912	160 až 176	1100 až 1500	34 až 38
ataktický	0	0,85 až 0,87	($T_g = -25^{\circ}\text{C}$)	-	-
poly-1-buten					
izotaktický	40 až 50	9,15	125	200 až 500	10 až 15
ataktický	0	0,880	($T_g = -3^{\circ}\text{C}$)	-	-
polyisobutylem					
ataktický	0	0,90 až 0,92	($T_g = -73^{\circ}\text{C}$)	-	2 až 6
poly-4-methyl-1-penten izotaktický	40	0,83	179	1500	27,5

PE a PP jsou založeny na jednoduchých molekulárních strukturách, tvořené pouze atomy C a H, uhlíku a vodíku. PE, nejzákladnější ze všech komerčních polymerů, je tvořen opakujícími se jednotkami (CH_2), který nenese žádné substituenty. Základními typy podle hustoty jsou LDPE, HDPE a LLDPE. PP nabízí poněkud více vlastností a strukturálních variací s opakujícími se jednotkami z ($\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2$).^[1]

V případě PE a PP se výrobky, které byly kdysi vyrobeny z jiných materiálů staly levnějšími a často i trvanlivějšími. Díky čemuž bylo možné např. potraviny a vodu balit a přepravovat novými, levnějšími způsoby.^[1]

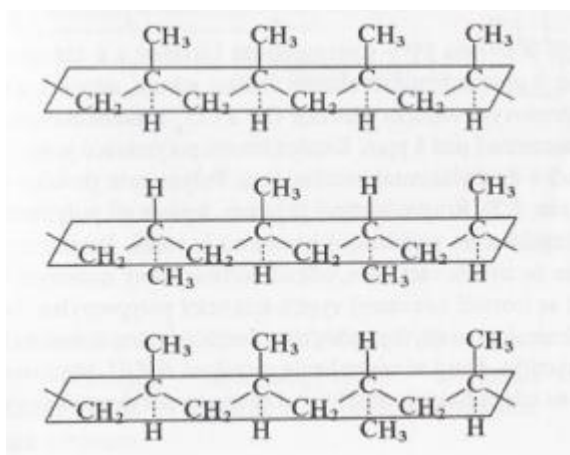
Samotný celkový objem a nárůst výroby polyolefinů odráží jejich význam. PE a PP tvoří více než polovinu z více než 150 milionů metrických tun termoplastů poptávaných po světě, přičemž PE tvoří téměř dvě třetiny z celkového objemu poptávky všech používaných polyolefinů. Spotřeba polyolefinů zhruba odpovídá 15 kg ročně na každého obyvatele na zemi. ^[1]

Polyolefiny jsou také odolné vůči vlhkosti, což je dělá ideálními pro použití v balení potravin a nápojů. Pro výrobu obalových materiálů se spotřebává přibližně 69 % veškerého PE a 43 % PP. Další důležitou vlastností polyolefinů je jejich nízká hmotnost, čímž jsou vhodné jako konstrukční materiál při výrobě dopravních prostředků. V automobilovém průmyslu PP tvoří přibližně 60 % ze 170 kg polymerních materiálů používaných k výrobě jednoho vozidla. To zahrnuje PP používaný v termoplastických olefinových materiálech, komplexní směsi, které se obvykle vyrábějí z PP, nárazuvzdorného PP modifikovaného pryžovou složkou a ztužující minerální plnivo. Polyolefiny jsou také známé svou vysokou pevností a odolností proti opotřebení. Pevnost a odolnost proti opotřebení jsou důležité při výrobě plastových součástek, trubek, izolací a podlahových krytin. Jsou také odolné vůči ultrafialovému záření, což znamená, že nevyblednou, ani se neporuší při dlouhodobém vystavení slunečnímu záření. Využití polyolefinů je rozmanité. Jsou používány v oblasti obalových materiálů, stavebnictví, automobilového průmyslu, zemědělství, elektroniky a mnoha dalších odvětvích. Jsou také využívány v medicíně, například při výrobě zdravotnických pomůcek a implantátů. ^[1]

2.2 Polypropylen

Do roku 1954 bylo pouze možné radikálovou nebo kationovou polymerací propylenu získat jen nízkomolekulární produkty, sestávající z rozvětvených, ataktických molekul. Produkty polymerace propylenu se skládaly z rozvětvených a ataktických molekul a byly známy jako gumovité, voskovité a nekystalické látky. Nicméně v roce 1954 objevil G. Natta, že některé katalyzátory typu Ziegler jsou schopny polymerovat propylen do vysokomolekulárních polymerů s pravidelnou strukturou, vysokým bodem tání a dobrými mechanickými vlastnostmi. Tento průkopnický objev v oblasti Zieglerových katalyzátorů vedl k masové komerční výrobě izotaktického polypropylenu společností Montecatini (Milán, Itálie) od roku 1957. Od té doby se stal polypropylen druhým nejvýznamnějším termoplastem na světě, hned po polyethylenových materiálech. Natta přisoudil rozdíly ve vlastnostech různých typů polypropylenu prostorovému uspořádání substituentů.^[2, 3]

Stereochemickou strukturu polypropylenu lze znázornit pomocí tzv. planární formy trans, kde jsou atomy řetězce umístěny v rovině proložené základním řetězcem. Izotaktický PP má všechny methylskupiny na stejné straně této roviny, zatímco syndiotaktický PP je má střídavě nad a pod rovinou. Polypropylen se statistickým rozložením konfigurací je označován jako ataktický (Obr. 1).^[2]



Obr. 1: stereochemická struktura PP^[2]

Určování stereoregularity polypropylenu (PP) se často provádí na základě nerozpustnosti PP ve vřucím heptanu. Izotaktický PP je obvykle nerozpustný ve vřucím heptanu, zatímco ataktický PP a stereoblokový PP obsahující jak ataktické, tak izotaktické segmenty řetězce jsou rozpustné. Podíl PP nerozpustného ve vřucím heptanu se nazývá index izotakticity a udává se v hm. %. Je však třeba poznamenat, že i nízkomolekulární izotaktický PP může být ve vřucím heptanu rozpustný.^[2]

Izotaktický PP, který je nejčastěji komerčně využívaný, má methylskupiny postranních řetězců ve stejné konfiguraci a na stejné straně polymerního řetězce. Pravidelné a opakující se uspořádání přispívá k vysokému stupni krystalinity izotaktického polypropylenu, což vede k dobrým mechanickým vlastnostem, jako je tuhost a pevnost v tahu. [4]

Syndiotaktický PP má obecně horší mechanické vlastnosti a nižší teplotu tání ve srovnání s izotaktickým PP. Dalším faktorem, který ovlivňuje vlastnosti syndiotaktického PP, je jeho náročnější syntéza v průmyslovém měřítku. Původně se výroba syndiotaktického PP prováděla pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů založených na vanadu. Avšak díky pokroku v oblasti katalyzátorů se v současnosti využívají nové metallocenové katalyzátory, které přinesly zlepšení a umožnily širší komercializaci syndiotaktického PP. [2, 3]

Podíl ataktického polymeru se pohybuje v rozmezí 1–20 %. Přítomnost ataktického podílu snižuje teplotu tání, zhoršuje mechanické vlastnosti i odolnost PP proti rozpouštědlům, ale zlepšuje rázovou houževnatost. Komerční ataktický PP, který je amorfní, se používá jako surovina pro výrobu chlorovaného PP, lepidel a také k izolaci elektrických kabelů. Pro většinu dalších aplikací, včetně zvláknování, je vyžadován vyšší index izotakticity než 95. Vlastnosti různých typů PP srovnává Tab. 2. [2, 4]

Tab. 2: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [2]

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm ³	0,92 – 0,94	0,8 – 0,91	0,85 – 0,90
Bod tání, °C	165	135	-
Rozpustnost v uhlovodíku při 20 °C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

Polypropylen je termoplastický, krystalický polymer o stupni krystalinity 60 až 75 %. Hodnota M_w obchodních typu bývá 100 000 až 600 000 (má relativně širokou distribuci molekulových hmotností; M_w / M_n je až 9), izotaktický podíl obchodních typu bývá 94 až 98 %, b.t. 160 až 170 °C. Vzhledem ke své krystalinitě je PP neprůhledný. Bod tání čistého izotaktického PP je 176 °C. Syndiotaktický PP s krystalinitou 30 % má bod tání 130 °C. Polypropylen má nízkou hustotu (0,90 až 0,92 g·cm⁻³). Youngův modul PP je mezi 1100 a 1500 N/mm². [2, 4]

Podobně jako polyetylen (PE), i polypropylen (PP) má v podstatě nepolární strukturu. Chemická odolnost PP je srovnatelná s PE. PP je tedy odolný vůči téměř všem organickým rozpouštědlům s výjimkou silných oxidantů. Při zvýšené teplotě může PP být rozpuštěn v nepolárních rozpouštědlech, jako je xylen, tetralin a dekalin. Díky

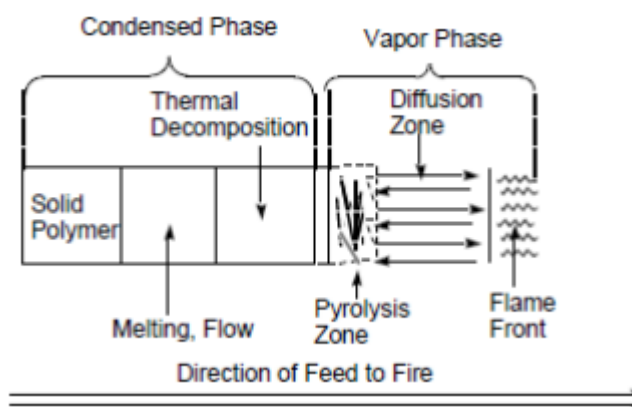
přítomnosti terciárního atomu uhlíku je PP chemicky méně odolný než PE. ^[5] PP botná v ketonech, uhlovodících a esterech. I když je PP podobný vlastnostmi vysokohustotnímu polyethylen (HDPE), existují mezi nimi některé významné rozdíly:

- a) PP má nižší hustotou
- b) PP má vyšší teplotu měknutí, což znamená, že je vhodnější pro použití při vyšších teplotách, krátkodobě odolný do 135 °C, dlouhodobě odolává 100 °C
- c) PP má vyšší pevnost v tahu a tlaku, je tvrdší a odolnější vůči oděru
- d) PP je křehký při teplotách pod 0 °C, což znamená, že je vhodný pro aplikace při teplotách nad 10 °C. Existují však i modifikované typy PP, které jsou odolné až do -7 °C
- e) PP je citlivější na oxidaci než HDPE ^[2]

2.3 Hořlavost polymerů

Hořlavost polymerů je jejich schopnost podporovat hoření. Hořlavost polymerů je mnohdy omezujícím faktorem při jejich aplikaci. Při vystavení teplu nebo otevřenému ohni se mohou polymery zapálit a vyvolat požár. To může mít závažné následky, jako je materiální poškození a ohrožení ztráty na životech. Téměř všechny organické polymery jsou za určitých podmínek hořlavé. Dokonalé odstranění hořlavosti polymeru je dosud nereálné, stupeň hořlavosti lze však různými způsoby snížit. ^[2]

Hoření tuhých polymerů je velmi složitý proces, který probíhá v několika stupních. Primárně se polymer v žáru pyrolyticky rozkládá. Rozkladné produkty jsou po vzplanutí spáleny, přičemž vzniká teplo, které je opět zčásti využito k další pyrolýze (Obr 2). ^[6]



Obr 2: hoření polymerů ^[6]

Hořlavost polymeru souvisí se strukturou stavební jednotky vytvářející polymer, s povahou atomů, z nichž je polymer vystavěn, i se strukturou polymeru jako celku. Hoření nejlépe odolávají polymery, které spotřebují na vznik plynných produktů pyrolýzy

nejvíce tepla a při oxidaci se naopak uvolní nejméně tepla. Plynné produkty s velkým spalným teplem budou vznikat z polymeru obsahujících relativně velké množství vodíku. Proto odolnost polymeru proti hoření stoupá se stoupajícím molárním poměrem uhlíku k vodíku polymeru. Bylo zjištěno, že polymery s aromatickými řetězci jsou v tomto směru odolnější než polymery s alifatickými řetězci. Významnou roli má rozsah větvení a síťování, typ vazebných skupin, sklon k dehydrataci a ke tvorbě karbonizačního zbytku. Hořlavost je dále podmíněna povahou přítomných prvků. Nižší hořlavost mají polymery obsahující prvky, jimž je přisuzován inhibiční účinek na hoření, především halogeny a fosfor. Vyšší odolnost proti hoření mají i polymery, které se při vysokých teplotách endotermicky rozkládají za odštěpení vody. Poněvadž se hoření polymeru uskutečňuje pouze na povrchu, je velikost povrchu přístupného pyrolýze velmi důležitá pro rychlost hoření; proto filmy a vlákna hoří snadněji než stejné materiály v kompaktní formě. Naproti tomu tvorba zuhelnatělé bariérové vrstvy, která izoluje nezreagovaný polymer od tepla plamene, výrazným způsobem snižuje hořlavost. Takové vlastnosti mají polymery s velkým obsahem aromatických jader. ^[2]

2.3.1 Hodnocení hořlavosti

Pro hodnocení hořlavosti polymeru byla vypracována řada metod. Velmi rozšířené a všeobecné přijímané je stanovení hořlavosti polymeru metodou kyslíkového čísla (ČSN 640756). Standardní koncentrace kyslíku v atmosféře je 21 %. Podstatou metody kyslíkového čísla je stanovení limitní koncentrace kyslíku ve směsi s dusíkem, při které ještě dochází k zapálení vzorku za standardních podmínek. Čím nižší je KČ, tím je materiál hořlavější (Tab. 3). Materiál se označuje jako zapalitelný, je-li KČ vzorku nižší než 26. Kyslíkové číslo materiálu je vyjádřeno koncentrací kyslíku, při níž materiál po zapálení do 3 minut uhasne, avšak při minimálním zvýšení koncentrace kyslíku bude hoření pokračovat dále. Metoda kyslíkového čísla je použitelná pro plasty, fólie, vlákna a pryže. Hodnoty uvedené v tabulce jsou závislé na druhu a rozsahu modifikace změkčovadly, pigmenty, plnivy, druhem použitého tvrdidla u reaktoplastů apod. Pokud není uvedeno jinak, jde o polymer bez změkčovadel, pigmentu a plniv. ^[2, 7]

Tab. 3: Hořlavost různých materiálů vyjádřená kyslíkovým číslem ^[2]

Materiál	Kyslíkové číslo	
	plast	vlákno
polyoxymethylen	14 až 15	-
polyethylenoxid	15	-
polyurethan lehčený	16,4	-
polymethylmethakrylát	17,3	-
polypropylen, polyetylen	17,4	16 až 18
polyakrylonitril, ABS	18	-
polystyren	17,8 až 18,1	-
polybutadien, polyisopren	18,3	-
celulosa bavlněná	-	17 až 20
epoxidová pryskyřice vytvrzená anhydridy	20 až 22,5	-
polyurethan	20,2	-
dřevo (bříza)	20,5	-
polyvinylalkohol, PVC měkčený 50 % DOP	22,5	-
polyvinylfluorid	22,6	-
epoxidová pryskyřice vytvrzená diethylentriaminem	22,7	-
polyethylentereftalát	22,7	20 až 21
poly-3,3-bis(chlormethyl)oxetan	23,2	-
nenasyčená polyesterová pryskyřice univerzální	23,3	-
PVC měkčený 30 % DOP	23,5	-
polyamid 6, polyamid 66	24	20 až 22
polykarbonát	27	-
polyfenylenoxid	28 až 30,5	-
polyvinylchlorid-co-akrylonitril	-	29 až 30
polyarylsulfon (Ultrason S)	29 až 31	-
poly-m-fenyleneisofthalamid	-	28 až 30
fenolformaldehydová pryskyřice, polyimid	35	-
chloroprenový kaučuk	40	-
polyethersulfon (Ultrason E)	41	-
polybenzimidazol	-	41 až 42
polyvinylidenfluorid	43,7	-
polyvinylchlorid	45 až 47	37,1
polyvinylidenchlorid	60	-
polyetylen-co-chlortrifluorethylen	60	-
polytetrafluorethylen	95	-
polychlortrifluorethylen	95	-

Další metodou hodnocení hořlavosti je pomocí normy UL 94. Norma UL 94 byla vyvinuta společností Underwriters Laboratories ve Spojených státech. První test sleduje, zdali plamen zhasne při vertikálním umístění tyče [V-0 (nejméně hořlavé), V-1, V-2]. Druhý test sleduje vzorek stejného typu, který je podroben horizontálnímu testu hořlavosti. Během horizontálního testu je vzorek zapálen na jediné straně. Pokud plamen během určité doby zhasne, dostane materiál klasifikaci HB. V opačném případě, nedostane polymer žádnou UL klasifikaci. [8]

Tab. 4: test vertikální hořlavosti dle normy ČSN EN 60695-11-10

Hodnocení	Vysvětlení
V-0	<ul style="list-style-type: none"> a) po odebrání zdroje plamene hoří max. 10 sekund b) žádné vznícení žářem po 30 sekundách c) součet doby dohořívání plamenem a doby dohořívání žhnutím po druhém zapálení nepřesahuje 30 sekund d) z polymeru neodkapávají žádné kapky, které by zapálily bavlnu e) dohořívání plamenem a/nebo dohořívání žhnutím nesmí dosáhnout na vzorku k upínací svorce
V-1	<ul style="list-style-type: none"> a) po odebrání zdroje plamene hoří max. 30 sekund b) žádné vznícení žářem po 60 sekundách c) součet doby dohořívání plamenem a doby dohořívání žhnutím po druhém zapálení nepřesahuje 60 sekund d) z polymeru neodkapávají žádné kapky, které by zapálily bavlnu e) dohořívání plamenem a/nebo dohořívání žhnutím nesmí dosáhnout na vzorku k upínací svorce
V-2	<ul style="list-style-type: none"> a) po odebrání zdroje plamene hoří max. 30 sekund b) žádné vznícení žářem po 60 sekundách c) součet doby dohořívání plamenem a doby dohořívání žhnutím po druhém zapálení nepřesahuje 60 sekund d) z polymeru mohou odkapávat kapky, které mohou zapálit bavlnu e) dohořívání plamenem a/nebo dohořívání žhnutím nesmí dosáhnout na vzorku k upínací svorce

Tab. 5: test horizontální hořlavosti dle normy ČSN EN 60695-11-10

Hodnocení	Vysvětlení
HB	materiál musí vyhovět jednomu ze 3 kritérií: <ul style="list-style-type: none"> a) nesmí hořet plamenem po oddálení zdroje zapálení b) jestliže zkušební vzorky po oddálení zdroje dále hoří plamenem nesmí čelo plamene přesáhnout značku 100 mm c) zapálení po délce 7,75 cm při rychlosti nižší než 75 mm/min pro vzorky s tloušťkou menší než 3,0 mm
HB40	stejná kritéria jako HB, ale pokud čelo plamene projde přes značku 100 mm, nesmí lineární rychlost hoření přesáhnout 40 mm/min

2.3.2 Možnosti snížení hořlavosti

Hořlavost polymerních materiálů či povlaků se obvykle snižuje pomocí fyzikálních i chemických mechanismů: přidáváním nehořlavých materiálů, retardérů hoření nebo inhibicí oxidačních reakcí v plynné fázi zachycováním vzniklých volných radikálů. Často se používá kombinace výše uvedených metod. Největší oblibu si však v posledních době získaly retardéry hoření neboli látky, které zpomalují nebo úplně zabraňují hoření. Retardéry hoření lze definovat jako látky, které mění způsob pyrolýzy nebo modifikují oxidační reakce díky snížení rychlosti hoření, popřípadě dojde až k zastavení hoření. Retardéry mohou být buď inertní (a vykonávat funkci specifického druhu plniva či změkčovadla), nebo chemicky aktivní, schopné zabudování do polymeru. [2]

Retardéry hoření lze rozdělit podle principu působení na fyzikální a chemické:

Fyzikální retardéry hoření

Látky, které snižují hořlavost polymerů prostřednictvím fyzikálních mechanismů. Mohou vytvářet fyzickou bariéru mezi zdrojem hoření a nehořlavou částí materiálu. Bariéry zabraňují šíření tepla a plamene do hlubších vrstev materiálu, což snižuje rychlost hoření. Některé retardéry hoření fungují tím, že při zahřátí uvolňují plyny (vodní páru nebo oxid uhličitý), které mohou materiál ochlazovat nebo zabraňovat přístupu kyslíku. [9]

Chemické retardéry hoření

Snižují hořlavost tím, že přímým zásahem do hoření ovlivňují chemické procesy, jako je uvolňování hořlavých plynů, oxidace a reakce mezi plamenem a materiálem. Mohou reagovat v plynné fázi a působit na hořlavé plyny v okolí hořícího materiálu. Reakce mohou zahrnovat dekompozici hořlavých plynů nebo neutralizaci radikálů, které brání hoření. Dochází ovšem k tvorbě vysoce toxických a dráždivých produktů včetně CO. Druhým typem reakcí jsou reakce v pevné fázi zahrnující látky, které způsobí vytvoření vrstvy uhlíkatého zuhelnatělého materiálu na povrchu polymeru. Tvorba této vrstvy snižuje tvorbu kouře a dalších produktů nedokonalého spalování. [9]

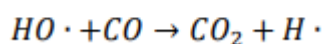
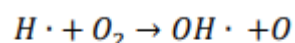
2.4 Retardéry hoření a jejich členění

2.4.1 Retardéry hoření na bázi halogenů

Halogenované retardéry hoření jsou nejúčinnějšími a nejuniverzálnějšími zpomalovači hoření. Halogeny jsou v periodické tabulce prvků v VII. skupině. Patří sem prvky jako fluor, chlór, brom a jód. Stabilita vazby mezi uhlíkem a halogenem se snižuje v pořadí $F > Cl > Br > I$. Nejčastěji se používají bromované a chlorované retardéry hoření,

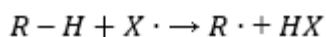
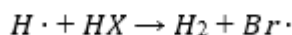
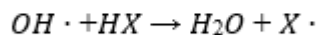
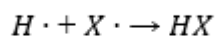
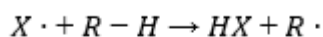
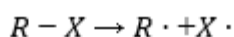
vzhledem k energiím vazeb uhlíku s těmito halogeny. Vazba mezi uhlíkem a jódem je příliš slabá, tudíž retardéry hoření obsahující jód by nebyly schopny vydržet vysoké teploty. Naopak vazba uhlík-fluor je příliš silná a stabilní a jako retardér hoření by byla neúčinná. Bromované zpomalovače hoření jsou častěji používány než chlorované zpomalovače hoření, jelikož jsou všeobecně účinnější než ty, které obsahují analogické složky s chlorem, ale brom je dražší a má menší tepelnou a fotochemickou stabilitu jako výsledek slabé vazby uhlík-brom. Mohou být přidávány do polymerního systému jako aditiva prostřednictvím směsí nebo mohou být začleněny do hlavního polymerního řetězce kopolymerací. [1, 6, 10]

Halogenované retardéry hoření působí v plynné fázi inhibicí jedné nebo obou radikálových reakcí, kde volné radikály vodíku a hydroxyly reagují s kyslíkem: [6]



Obr. 3: radikálová reakce (reakce 1 – vrchní, reakce 2 – spodní)

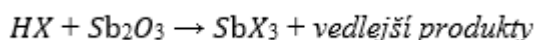
Reakce 3 až 6 znázorňují, jak halogenované retardéry hoření (značený R-X) inhibují hoření. Reakce 3 znázorňuje radikály, které vznikají po dosažení vazebné energie R-X. Reakce 4 a 5 značí, jak vznikají halogen vodíky HX. Dále v reakcích 6 a 7 halogenvodíky HX reagují s vysoce energetickými radikály OH· a H· za vzniku nízkoenergetických halogenových volných radikálů. Reakce 8 ilustruje, jak nízkoenergetický halogenový radikál může reagovat s uhlovodíkem za vzniku halogenvodíku. [6]



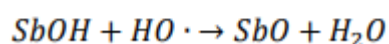
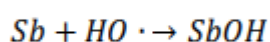
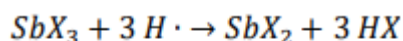
Obr. 4: radikálová reakce (reakce 3 – 8)

Můžou se spolu kombinovat i různé látky (synergické látky), jejichž účinky se mohou i násobit. Ve spolupráci s halogenovými sloučeninami se používá např. oxid antimony nebo boritan zinečnatý. Synergie je žádoucí i z toho důvodu, že synergické látky snižují koncentraci halogenovaného retardéru hoření. Mechanismus retardéru hoření na bázi oxidu antimonu a halogenového retardéru znázorňuje reakce 9, kdy vzniká

trihalogenid antimonitý. Halogenvodík zde vzniká z předchozích reakcí halogenovaného retardéru s polymerem. ^[6]



Obr. 5: vznik trihalogenidu antimonitého (reakce 9)



Obr. 6: Mechanismus trihalogenidu antimonitého (reakce 10 – 12)

Mezi překážky používání halogenovaných zpomalovačů hoření patří zvýšená produkce kouře, uvolňování korozivních plynů HX a vliv na životní prostředí. Na druhou stranu používání retardérů hoření na bázi halogenů je levné a velmi účinné. ^[6] V současnosti je známo přibližně 75 různých komerčních bromovaných retardérů hoření. Jsou rozděleny do 3 podskupin podle toho, jak jsou zabudovány do polymerů: monomery, reaktivní a aditivní přísady. Monomery, jako třeba bromovaný styren nebo butadien, se používají při výrobě bromovaných polymerů, které se smíchávají s nehalogenovými polymery před polymerací. Reaktivní látky jsou přímo chemicky navázány na polymer, patří sem např. tetrabrombisfenol A. Aditivní látky, např. polybromované difenylethery, jsou ty, které se přidávají k již vytvořeným polymerům. ^[10]

2.4.2 Anorganické retardéry hoření

Do této skupiny retardérů hoření spadá široká škála anorganických látek, které mohou působit v synergismu s ostatními retardéry hoření. Anorganické sloučeniny zahrnují hydroxidy kovů alkalických zemin (především hořečnaté a hlinité), oxidy antimonu, boritan zinečnatý, cíničitan, anorganické sloučeniny fosforu a grafit. ^[10, 11]

Hydroxidy kovů alkalických zemin

Nejčastěji používanými jsou hydroxid hlinitý $Al(OH)_3$ a hydroxid hořečnatý $Mg(OH)_2$. Během procesu hoření se z nich uvolňuje voda, která zabraňuje exotermní radikální reakci. Dále dochází k absorpci energie díky endotermickému rozkladu a vzniku nehořlavého popelu na povrchu materiálu, který zamezuje uvolňování hořlavých plynů z polymeru a přenosu tepla na polymer. Mezi přednosti hydroxidů kovů patří nižší výrobní cena a to, že nejsou toxické. Na druhou stranu mají hydroxidy poměrně nízkou účinnost, což vede k tomu, že je nutné je používat ve velkých koncentracích (až 60 %),

proto je výhodnější využívat je jako synergický efekt s dalšími retardéry hoření. Vysoké plnění má negativní vliv na mechanické vlastnosti. ^[10]

V takové situaci se retardačního účinku dosahuje fyzikálně. Použití těchto retardérů způsobuje uvolnění inertních plynů, což snižuje koncentraci hořlavých plynů. Příležitostně se na povrchu polymerního materiálu vytvoří keramická nebo skleněná vrstva, která působí jako nehořlavá bariéra. ^[11]

Hydroxid hlinitý

Hydroxid hlinitý je anorganický retardér hoření, který se vyznačuje vysokou účinností a širokým spektrem použití. Při teplotě 200 °C dochází k rozkladu, který způsobuje 34,5% ztrátu vody. Během celého procesu hoření dochází k chladicí endotermické reakci. Voda a oxid uhličitý se následně odpařují, čímž se zředí hořlavé plyny a vytvoří se bariéra Al_2O_3 , která působí jako bariéra mezi plamenem a polymerem. ^[11]

Hydroxid hořečnatý

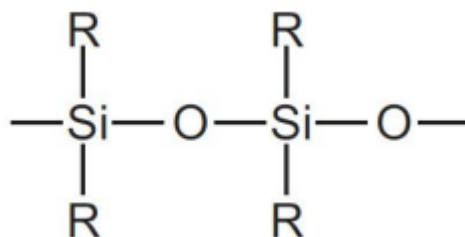
Lze jej použít v polymerech zpracovávaných při vyšších teplotách, jako jsou technické termoplasty a polypropylen (PP), díky lepší tepelné stabilitě (nad 300 °C). Často se kombinuje s hydroxidem hlinitým. ^[11]

Retardéry hoření na bázi boru

Sloučeniny boru jako je borax a kyselina boritá jsou známé retardéry hoření ve výrobcích z celulosy a v různých nátěrech. Významnými sloučeninami boru jsou boritan zinečnatý, pentaboritan amonný, melamin boritan, oxid boritý a další boritany kovů. Tyto retardéry hoření mají mnohostranné využití (multifunkční retardéry hoření). Firebrake neboli boritan zinečnatý se nejčastěji používá s PVC a halogenovaným polyesterem. Mechanismus spočívá v odbourávání vody a uvolňování kyseliny borité a oxidu boru. Firebrake během hoření s PVC uvolní chlorovodík a reakcí s boritanem zinečnatým vzniká hydrochlorid zinečnatý. Výsledkem je vznik skelné vrstvy na povrchu, která má za následek zhasnutí plamene. Retardéry hoření na bázi boru mají další příznivé vlastnosti, jako je vyrovnávání pH, inhibiči koroze, konzervační schopnosti atd. ^[12]

Retardéry hoření na bázi křemíku

Polymerní sloučeniny obsahující křemík jsou méně hořlavé. Do této kategorie spadají například silikony, které vykazují dobrou tepelnou stabilitu a odolnost. Tepelný rozklad způsobuje emise malých množství nebezpečných plynů. Mohou být naroubovány na polymerní řetězec nebo využity jako aditivní retardéry. ^[11]

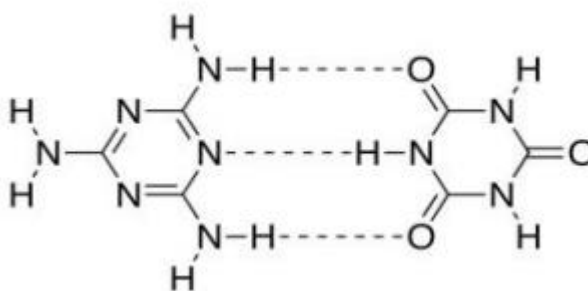


Obr. 7: Obecný chemický vzorec silikonu

2.4.3 Retardéry hoření na bázi dusíku

Mezi přednosti retardérů hoření na bázi dusíku patří skutečnost, že působí už při nízkých koncentracích, nehoří za vzniku dioxanů a furanů, nekorodují, mají dobrou UV stabilitu, a některé z nich vykazují vynikající synergické účinky s běžnými zpomalovači hoření. Na druhou stranu nevýhodou retardérů hoření na bázi dusíku je, že se váží na specifické polymery. Nejčastěji používanými retardéry na bázi dusíku jsou aloxyaminy, kyanurátové, boritanové a polyfosfátové soli melaminu a polyfosforečnan amonný. ^[10]

Nejvýznamnějšími retardéry hoření na bázi dusíku jsou soli melaminu jako je kyanurát, který nachází uplatnění pro termoplasty (polyuretany, polyestery a polyamidy) i pro reaktoplasty (hlavně epoxidové pryskyřice). Rozsáhlá dvourozměrná síť vodíkových vazeb mezi oběma chemickými látkami drží komplex pohromadě. Mechanismus retardace hoření spočívá v endotermickém rozkladu za vývinu amoniaku, který ředí kyslík a hořlavé plyny. Bylo ovšem prokázáno, že se jedná o toxickou sloučeninu. ^[10, 11]



Obr. 8: Vzorec melamin kyanurátu

2.4.4 Retardéry hoření na bázi fosforu

Retardéry hoření na bázi fosforu jsou nejpoužívanějšími retardéry hoření. Ačkoliv mohou být velice efektivní, nejsou efektivní pro použití v polymerech, které nemají ve svém řetězci atom kyslíku jako třeba polyolefiny. Do této skupiny se zahrnují anorganické (červený fosfor, polyfosforečnan amonný), organické (organofosfátové estery, fosfonáty a fosfináty) a halogenované fosfáty (tris(chlorpropyl)fosfát, tris(2-chlorethyl)fosfát).^[10]

Halogenované působí především v plynné fázi, kde zachycují volné radikály a potlačují exotermní proces. Nehalogenované naopak působí v pevné fázi za vzniku popela.^[10]

Anorganické retardéry s fosforem zahrnují červený fosfor a polyfosforečnan amonný. Červený fosfor se nejprve oxiduje za vzniku oxidu fosforečného, který následně podléhá hydrolyze na kyselinu polyfosforečnou, jenž vytváří polymerní řetězce a následně se vytvoří ochranná vrstva zuhelnatěním. Ochrannou vrstvu tvoří vzájemně se prostupující síť oxidů uhlíku a fosforu. Problémem ovšem je reaktivnost červeného fosforu ve vlhkém prostředí, při němž vzniká toxický fosfan. Dalšími nevýhodami anorganických fosforových retardérů hoření je špatná tepelná stabilita a špatná kompatibilita s matricí.^[10, 13]

Mezi halogenované látky patří tris(2-chlorethyl)fosfát, který se široce používá v tuhých polyuretanových a polyisokyanurátových pěnách, ve většině tříd termosetů, v litých akrylátových hmotách a v kompozitech dřeva a pryskyřice. Dobře se rozpouští ve vodě a může být nebezpečný pro životní prostředí.^[10, 14]

2.4.5 Intumescentní retardéry

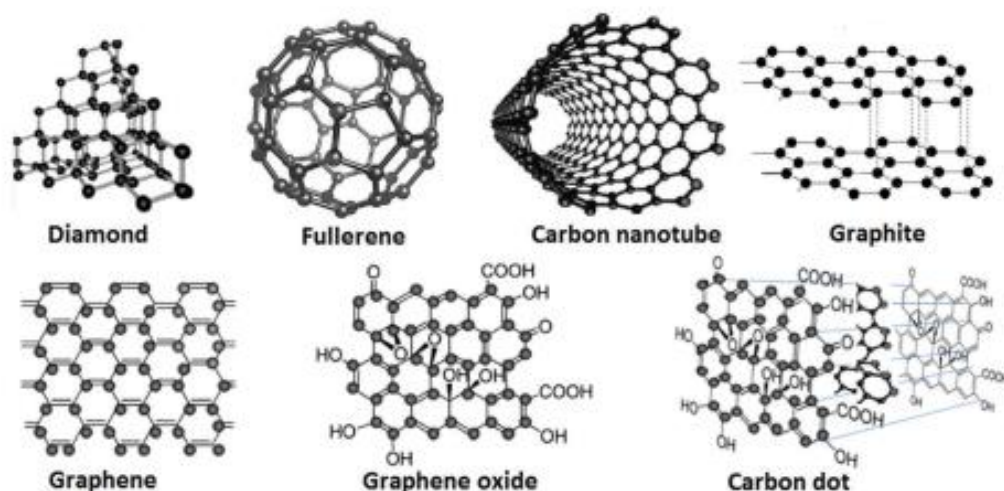
Nejpravděpodobnější náhradou za zpomalovače hoření obsahující halogeny jsou intumescentní retardéry hoření, díky své vysoké účinnosti, nízké toxicitě a malé tvorbě kouře. Slovo „intumescence“ pochází z latinského „intumescere“, což znamená „nabobtnat“. Podobné je i chování intumescentního materiálu používaného pro zpomalení hoření. Intumescentní retardéry působí v prvních fázích hoření, kdy se látka rozkládá za současného uvolňování plynného paliva. Intumescentní proces je výsledkem kombinace uhelnatění a pění na povrchu materiálu, kde vznikne pórovitá vrstva popela chránící materiál. Intumescentní systémy se skládají ze tří složek: katalyzátoru - zdroje kyseliny (např. polyfosforečnan amonný), karbonizačního činidla (hydroxysloučeniny např. pentaerythritol) a nadouvadla (např. melamin).^[9, 15]

Když je intumescentní retardér hoření vystaven vysoké teplotě, zdroj kyseliny se rozkládá za vzniku silných anorganických kyselin. Tyto kyseliny mají významný vliv na dehydrataci karbonizačního činidla a na tvorbu uhlíkové vrstvy. Nadouvání je

klíčovým procesem při tvorbě pěny. Nadouvadlo je často organickou látkou, která se při rozkladu uvolňuje ve formě plynu. Plynová fáze tvoří pěnovou strukturu. Vzniklá zpěněná uhlíkatá vrstva chrání polymery před kyslíkem a blokuje průchod těkavých látek, čímž potlačuje vznik kouře a zabraňuje úniku škodlivých látek do životního prostředí. [9]

2.4.6 Využití expandovatelného a expandovaného grafitu jako retardéru hoření

Uhlík je základním stavebním prvkem organických sloučenin a tvoří základ všech živých organismů na Zemi. Uhlík může tvořit tři hybridizované stavy: sp^3 , sp^2 a sp . Díky tomu jsou vlastnosti uhlíku velmi rozmanité. Žádný jiný prvek nedokáže vytvořit širokou škálu odlišných struktur jako je grafit, diamant, grafen, fullerén a nanotrubičky. Obr. 9 ukazuje různé formy uhlíkových nanomateriálů, které mají v průmyslových aplikacích široké využití, například v elektronice, energetice, zdravotnictví a materiálovém inženýrství. Tyto materiály jsou často výhodnější než jiné materiály, protože mají lepší vlastnosti jako tvrdost, chemickou odolnost a tepelnou stabilitu. Uhlíkové nanomateriály přinášejí nové možnosti v oblasti výzkumu a vývoje nových materiálů s vysokou výkonností a dalších průmyslových aplikací. [16]



Obr. 9: různé formy uhlíkových nanomateriálů [16]

Grafit se jako retardér hoření používá hlavně ve dvou podobách: expandovaný a expandovatelný. [15]

Expandovaný grafit přispívá k prodloužení času vznícení díky vysoké tepelné vodivosti. Expandovaný grafit se připravuje smícháním přírodního namletého grafitu v hmotnostním poměru 1:1 s kyselinou sírovou. Směs je následně oxidována v nerezovém reaktoru peroxidem vodíku (H_2O_2) (50%). Po zreagování se materiál umístí do vakuové pece a expanduje při teplotě 850 °C asi 30 s, čímž vzniká expandovaný grafit,

který má větší objem a vnitřní povrch, než pouhý mletý grafit. Vodivost je úměrná velikosti vloček, vzniklých při expanzi. Expandovaný grafit se dále zbavuje nečistot pomocí žíhání. [17, 15]

Expandovatelný grafit se v literatuře poprvé objevuje v roce 1841 při analýze krystalických vloček grafitu v roztoku kyseliny sírové. Vyrábí se působením kyseliny sírové mezi jednotlivé vrstvy grafitu (tzv. interkalace), které nejsou spojeny kovalentními vazbami a následnou přeměnou na vločkový grafit v kombinaci s jinými oxidačními činidly, jako je kyselina dusičná nebo manganistan draselný. Při teplotách nad teplotou expanze (kolem 170 °C) dochází ke zvětšení objemu a tlaku díky rozkladu interkalátu a následně se vytvoří porézní zuhelnatělá vrstva, která vytváří nehořlavou bariéru s nízkou hustotou mezi materiálem a okolím. Interkalát si lze představit jako kapalnou nebo pevnou fázi, která je umístěna mezi vrstvami grafenu a při zahřívání dochází k přeměně na plynnou fázi. V případě volné expanze může být konečný objem mezi vrstvami několik set krát větší než původní objem. Zvýšený tlak navíc nutí jednotlivé vrstvy grafitu, aby se od sebe odtrhly. Zvětšení rozestupu grafenových vrstev je výsledkem procesu ochrany. Zuhelnatělá vrstva si navíc zachovává vynikající tepelnou odolnost. Nevýhodou je, že při požáru uvolňuje určité množství toxických plynů, jako je oxid siřičitý a oxid dusný, které znečišťují životní prostředí a vážně poškozují lidské zdraví. Dále bylo zjištěno, že při hoření kompozitů se uvolňuje těžký popílek, který v důsledku snižuje odolnost kompozitů proti ohni. Kromě toho je výše popsán jev známý jako "popcorn efekt", který označuje náhlou expanzi rozpínavého grafitu při náhlém vystavení vysokému teplu, což expandovatelný grafit omezuje pro použití pro polymery, které mají nižší teploty zpracovatelnosti. [9, 15, 18, 19]

3. CÍL PRÁCE

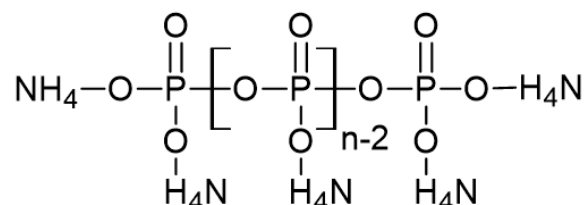
Cílem bakalářské práce byla příprava polypropylenu (PP) s různým typem retardérů hoření o rozdílných koncentracích. Byla provedena zkouška hořlavosti podle normy UL 94 pro horizontální a vertikální test hoření a zkouška rozpustnosti aditiv ve vodě pomocí Soxhletovy extrakce. Závěrem bakalářské práce bylo porovnání vlivu obsahu retardérů hoření v polypropylenu na výslednou hořlavost a vyluhovatelnost aditiv ze vzorků.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Použité materiály

4.1.1 Exolit® AP 422

Exolit AP 422 je jemnozrnný polyfosfát amonný (polyfosforečnan amonný) od firmy Clariant. Produkt je z velké části nerozpustný ve vodě (5 g/l) a zcela nerozpustný v organických rozpouštědlech. Je bezbarvý, nehygroskopický a nehořlavý. Používá se do intumescentních retardérů jako donor kyseliny. Mezi další základní složky bobtnacích systémů patří pojivo, donor uhlíku (např. pentaerythritol) a nadouvadlo (např. melamin). Teplota rozkladu je vyšší než 275 °C. Doporučená koncentrace pro použití Exolitu AP 422 jako retardéru hoření se uvádí v rozmezí 10 až 20 %. [20, 21]



Obr. 10: vzorec polyfosfátu amonného

4.1.2 Exolit® AP 740

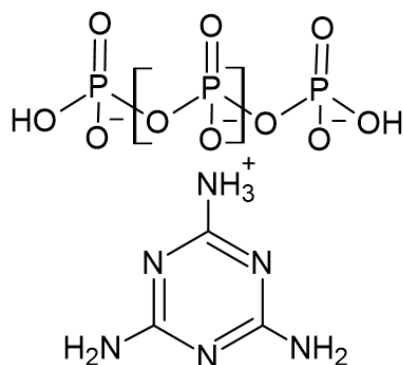
Jedná se o nehalogenovanou přísadu na bázi polyfosforečnanu amonného, která je účinná díky synergii fosforu a dusíku. Na rozdíl od chlorových nebo bromových zpomalovačů hoření působí Exolit AP 740 zpomalováním hoření prostřednictvím intumescence. To znamená, že se materiál zpomalující hoření při vystavení plamene zpění a vytvoří se vrstva uhlíkové pěny. Napěněná vrstva poskytuje tepelně izolační účinek, který chrání polymer a zamezuje dalšímu přístupu kyslíku. Rozpustnost Exolitu AP 740 ve vodě je až 30 g/l. [22]

4.1.3 Apyral® 20X

Jedná se o hydroxid hlinitý od firmy Nabaltec, jehož chemická čistota je minimálně 99,5 %, zbylé složky tvoří oxid sodný a stopové množství železa a křemíku. Vodná suspenze má díky složkám oxidu sodného hodnotu pH 8-9. K rozkladu na oxid hlinitý a vodu dochází při 200 °C. Aby bylo splněno kritérium UL 94 V-0, je třeba minimální hmotností koncentrace 67 %. [23]

4.1.4 Melapur® 200

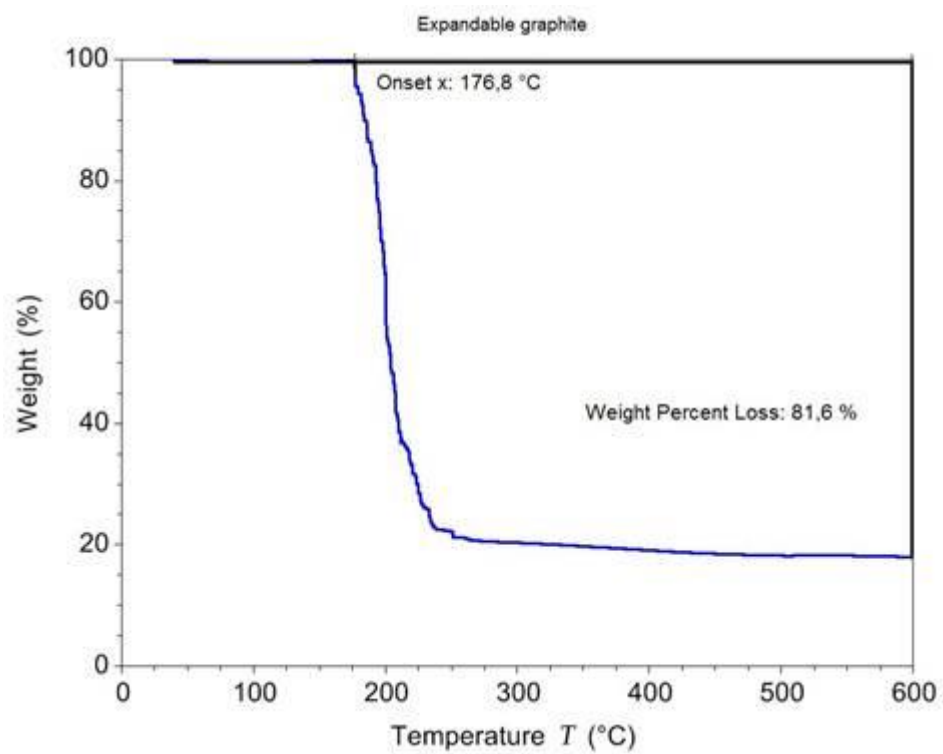
Melapur 200 vyrábí firma BASF. Jde o melamin-polyfosfát, který působí jako bezhalogenový zpomalovač hoření. Lze použít samostatně nebo synergicky s jinými materiály. Teplota rozkladu přesahuje 355 °C. Rozpustnost Melapuru 200 ve vodě je menší než 0,1 g/l. Melapur 200 se nejčastěji používá pro polyamidy (PA), kde je zapotřebí koncentrace vyšší než 25 % pro splnění UL 94 V-0. [24]



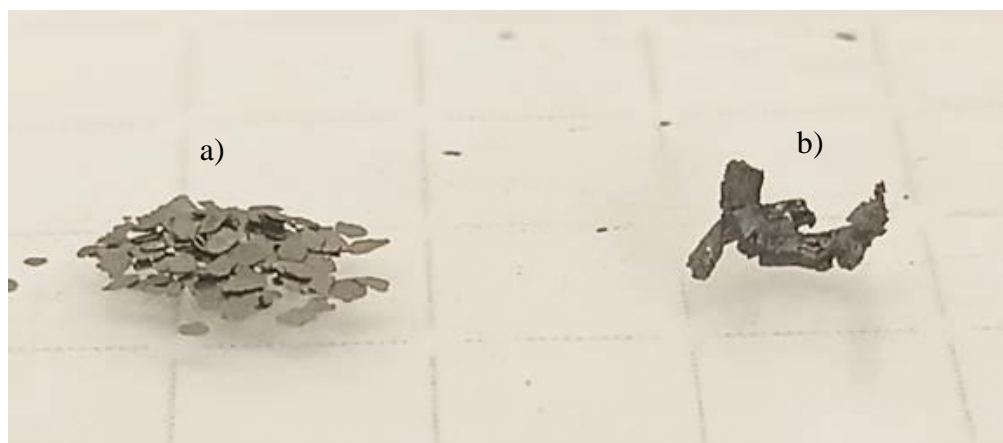
Obr. 11: vzorec melamin polyfosfátu

4.1.5 Expandovatelný grafit

Vrstevnatá struktura grafitu je interkalována kyselinou sírovou. Níže je uveden TGA záznam rozkladu/expanze expandovatelného grafitu poskytnutý jako vývojový vzorek. Dle TGA záznamu začíná expanze nad teplotou 170 °C, přičemž následuje prudký pokles hmotnosti vzorku, který je způsoben expandováním grafitu a jeho následným vznosem a spadením z platinové pánvičky. Grafit, který původně měl vločkovitý tvar začne bobtnat a prodlužovat se, vytváří se červíkovitá vlákna nebo řetězce několikanásobně delší, než je velikost původních částic. [25]



Obr. 12: TGA křivka expandovatelného grafitu, (40–600 °C, ohřev 20 °C/min, atmosféra vzduch)



Obr. 13: Expandovatelný grafit a) před a b) po TGA měření

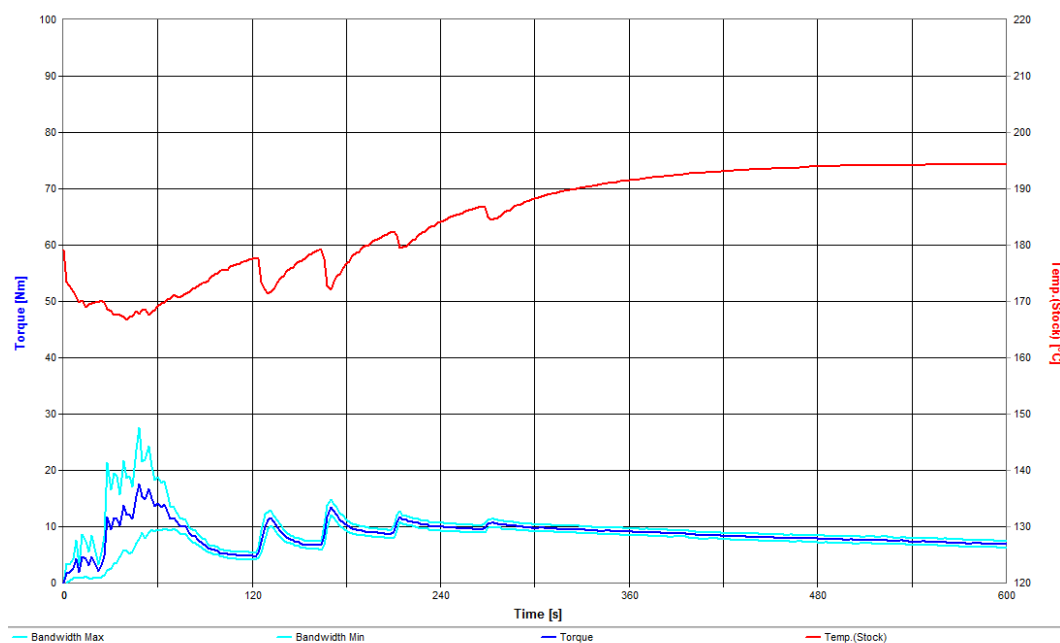
4.2 Příprava granulátu a zkušebních tělísek

Tab. 6: připravené směsi PP s retardérem hoření

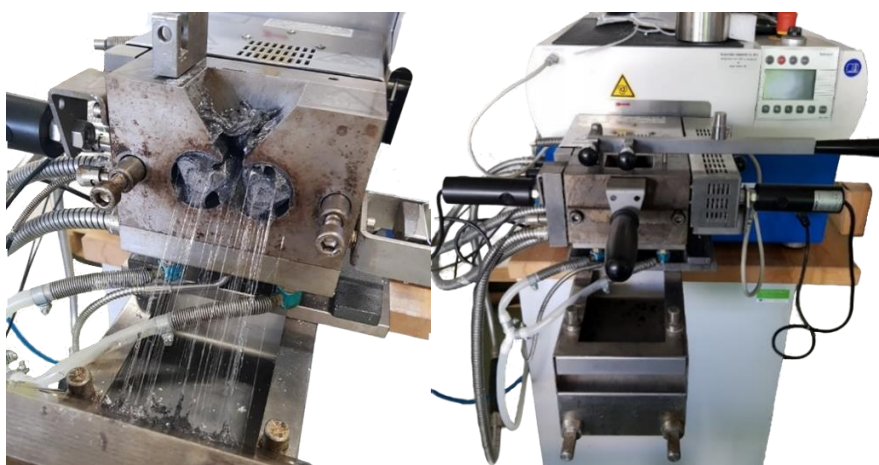
označení směsi	koncentrace (%)								
	PP	Exolit AP 422	Apyral 20X	stearan vápenatý	Melapur 200	expandovatelný grafit	hydrotalcit	Exolit AP 740	pentaerytritol
PP 1	100,00	-	-	-	-	-	-	-	-
PP 2	100,00	-	-	-	-	-	-	-	-
EX 10	90,00	10	-	-	-	-	-	-	-
EX 20	80,00	20	-	-	-	-	-	-	-
EX 30	70,00	30	-	-	-	-	-	-	-
AP 25	74,50	-	25	0,5	-	-	-	-	-
AP 45	54,10	-	45	0,9	-	-	-	-	-
AP 65	33,70	-	65	1,3	-	-	-	-	-
MEL 15	85,00	-	-	-	15	-	-	-	-
MEL 25	75,00	-	-	-	25	-	-	-	-
MEL 35	65,00	-	-	-	35	-	-	-	-
GR 8	91,43	-	-	-	-	8	0,57	-	-
GR 18	80,71	-	-	-	-	18	1,29	-	-
GR 28	70,00	-	-	-	-	28	2,00	-	-
EX 740	65,00	-	-	-	-	-	-	35	-
INT	65,00	15	-	-	15	-	-	-	5
SYN EX 10	44,10	10	45	0,9	-	-	-	-	-
SYN EX 20	34,10	20	45	0,9	-	-	-	-	-

Pro přípravu směsí retardéru hoření s PP matricí byl použit laboratorní dvoušnekový extrudér od firmy Brabender. Zařízení Brabender je speciálně navrženo pro homogenizaci, kompaundaci a případné modifikace termoplastických materiálů. V extrudéru dochází k tavení plastické hmoty při určité teplotě a tlaku, následně dochází k promíchání jednotlivých složek směsi pomocí šneků.

Teplota zpracování byla u většiny vzorků stanovena na 190 °C kromě vzorků, které obsahovaly expandovatelný grafit. Do extrudéru byly přidány různé koncentrace PP MOSTEN GB 218 s retardéry hoření a čistého PP, v souladu se složením směsí uvedeným v Tab. 6. Celková hmotnost každého vzorku byla 50 g. Během procesu bylo důležité sledovat teplotu a rychlost šneků, aby se dosáhlo co nejhomogennější směsi.



Obr. 14: znázornění křivky točivého momentu a teploty připravovaného vzorku v závislosti na čase



Obr. 15: zařízení Brabender pro kompaundaci vzorků

Po dokončení kompaundace byly vzorky rozemlety na granule, aby se získal co nejvíce homogenní materiál pro následné lisování.

Pro dosažení požadovaných rozměrů destiček o tloušťce 1,6 mm pro testování byl použit speciální způsob zpracování granulátu. Proces zahrnoval využití lisu s topnými deskami, které umožnily vytvořit destičky s požadovanými rozměry. Teplota topných desek byla nastavena na 180 °C. Proces lisování tělísek trval přibližně 6 minut dokud nebyl materiál převeden do formy taveniny, následně bylo možné dotáhnout lis a v této poloze materiál setrval po dobu 60 vteřin. Po dokončení procesu lisování byly vzorky

umístěny do chladicího lisu na dobu 30 vteřin, což zajistilo rychlé ochlazení a stabilizaci materiálu. Z jednotlivých destiček bylo nutné vysekat tělíška na zkoušku hoření o šířce 15 mm.

Celkem bylo připraveno 7 sad vzorků o celkovém množství 18. První sada představuje 2 vzorky čistého polypropylenu. Druhá sada obsahovala PP a Exolit AP 422 o koncentracích 10, 20 a 30 %. Třetí sada zahrnovala PP s Apyralem 20X o koncentracích 25, 45 a 65 % a stearan vápenatý, který je zde použit díky svým lubrikačním vlastnostem. Čtvrtá sada obsahovala 15, 25 a 35 % Melapuru 200 s PP. Pátá sada byla připravena smícháním PP s expandovatelným grafitem o koncentracích 8, 18 a 28 % a hydrotalcitem, který slouží jako absorbér toxických plynů. Šestá sada je příkladem vzorku, na kterém byla testována intumescence. Jeden vzorek obsahoval 35 % Exolitu AP 740, ve kterém již byla namíchána aditiva, jenž vytváří intumescentní efekt. Druhý vzorek byl smíchán z Exolitu AP 422 o koncentraci 15 %, dále Melapuru 200 o stejném množství a pentaerythritolu o koncentraci 5 %. Poslední sadou vzorků, jsou vzorky na kterých byl sledován synergický efekt. Byly připraveny 2 vzorky, z nichž oba obsahují PP, 45 % Apyralu 20X a Exolit AP 422 o koncentracích 10 a 20 %.

4.3 Popis prováděného testu hoření podle normy UL 94

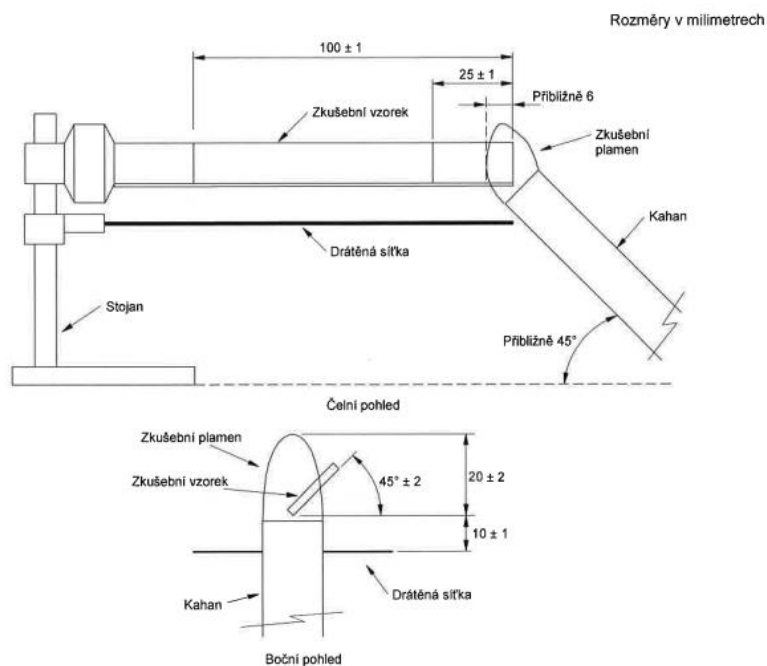
Vzorky byly testovány zkouškou plamenem vycházející z normy ČSN EN 60695-11-10, Zkoušení požárního nebezpečí - Část 11-10: Zkoušky plamenem - Zkouška plamenem o výkonu 50 W při vodorovné a při svislé poloze vzorku. Test se prováděl v digestoři s odtahem. Po dokončení hoření každého tělesa byl zapnut odtaž a digestoř odvětrána. Zkušební tělíska byla na jednom konci upevněna ve vodorovné a v druhé části testu ve svislé poloze. Volný konec zkušební vzorku byl vystaven působení zkušební plamene z Bunsenova kahanu. U vodorovně upevněných vzorků byla zjišťována lineární rychlost hoření, zatímco u svisle upevněných vzorků byla pozorována doba dohořívání plamenem a doby dohořívání žhnutím (zda-li materiál samovolně zhasne) a odkapávání hořících částí.

Vzorky byly před testem hořlavosti ponechány po dobu 72 hodin v komoře pro kondicionování při teplotě 23 °C a relativní vlhkosti 50 %.

4.3.1 Zkouška hoření ve vodorovné poloze

Na každém zkušebním vzorku byly vyznačeny dvě čáry kolmo na podélnou osu zkušební tělíska ve vzdálenosti 25 mm ± 1 mm a 100 mm ± 1 mm od konce, který byl vystaven působení zkušební plamene.

Zkušební vzorek byly upevněn na konci vzdálenějším od 25milimetrové značky, aby podélná osa zkušební vzorku byla vodorovná. K připravenému vzorku byl přiložen kahan, jehož osa trubice svírala úhel $45^\circ \pm 2^\circ$ k vodorovné rovině. Poloha kahanu byla nastavena, aby plamen zasahoval volný konec zkušební vzorku v délce přibližně 6 mm. Zkušební plamen působil na vzorek po dobu $30 \text{ s} \pm 1 \text{ s}$ nebo byl oddálen v případě, kdy čelo plamene dosáhlo značky 25 mm dříve než za 30 s. V okamžiku dosažení dané značky bylo spuštěno zařízení na měření času. Byla zaznamenána doba t v sekundách a poškozená délka vzorku L .



Obr. 16: zařízení pro zkoušky ve vodorovné poloze

4.3.2 Zkouška hoření ve svislé poloze

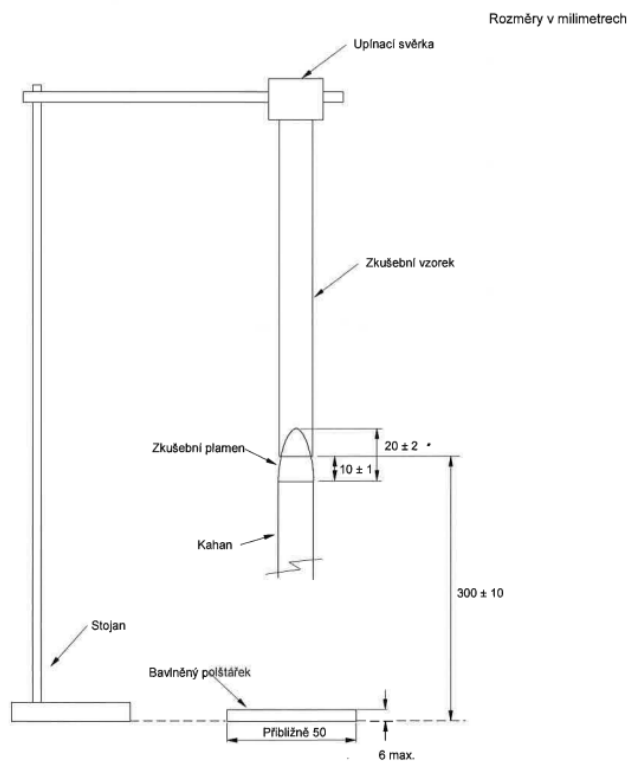
Oproti předchozímu testu zde byly použity bavlněné polštářky, které se před použitím musely kondicionovat v exsikátoru po dobu nejméně 24 h. Zkušební vzorek byl uchycen za horních 6 mm své délky, aby podélná osa zkušebního vzorku byla svisle a spodní konec vzorku byl $300 \text{ mm} \pm 10 \text{ mm}$ nad vodorovně umístěným bavlněným polštářkem o rozměrech $50 \text{ mm} \times 50 \text{ mm} \times 6 \text{ mm}$ a hmotnosti maximálně 0,08 g.

Osa trubice kahanu byla udržována ve svislé poloze a plamen byl vodorovně přisunut k široké straně zkušebního vzorku. Plamen byl přiložen, aby ve své ose působil na střed dolní hrany zkušebního vzorku a ústí trubice kahanu bylo $10 \text{ mm} \pm 1 \text{ mm}$ pod tímto bodem. Kahan se v této vzdálenosti ponechal po dobu $10 \text{ s} \pm 0,5 \text{ s}$, přičemž byl posouván ve svislé rovině podle toho, jak se měnila délka nebo poloha zkušebního vzorku. Pokud docházelo k odkapávání materiálu, sklonil se kahan pod úhlem 45° , aby se zamezilo tomu, že kapky by kapky padaly do trubice kahanu.

Po přiložení plamene ke zkušebnímu vzorku na dobu 10 sekund se kahan ihned odstavil. Poté se začala měřit doba dohořívání plamenem t_1 v sekundách. Byla zaznamenána hodnota t_1 a to, zda vznikly roztavené kapky, a pokud ano, zda zapálily bavlněnou vrstvu.

Když hoření vzorku uhaslo, byl znovu přiložen zkušební plamen na dobu $10 \text{ s} \pm 0,5 \text{ s}$. Po této době se opět odstaví kahan a začne se měřit doba dohořívání plamenem t_2 a doba dohořívání žhnutím t_3 (hoření materiálu v pevném skupenství bez plamene, avšak

s vyzařováním světla ze zóny hoření). Opět se zaznamená, jestli roztavené kapky zapálily bavlnu a jestli zkušební vzorky odhořely až k upínací svěrce.



Obr. 17: zařízení pro zkoušky ve svislé poloze

4.4 Stanovení vyluhovatelnosti aditiv ze vzorků pomocí Soxhletovy extrakce

Soxhletova extrakce je metoda extrakce látek z pevných vzorků pomocí rozpouštědel, která umožňuje získat čistou látku z velkého množství vzorku. Metoda Soxhletovy extrakce se používá především k extrakci přírodních produktů, jako jsou rostliny, kořeny nebo semena, ale i k extrakci syntetických látek. [26]

Aparatura potřebná ke Soxhletově extrakci se skládá z varné baňky s kulatým dnem, která je umístěna těsně nad topným hnízdem, dále Soxhletova extraktor, který má v sobě umístěnou patronu. Na extraktor byl nasazen chladič, ke kterému byly připojeny hadice pro přívod a odvod vody. Do baňky bylo nalito přibližně 100 cm³ rozpouštědla – destilované vody. Rozpouštědlo ve varné baňce bylo zahříváno, přičemž docházelo k odpařování rozpouštědla a vzniklé páry následně kondenzovaly v chladiči a stékaly do patrony, kde se nacházel navážený pevný vzorek (8 g). Rozpouštědlem se poté extrahovala rozpustná složka vzorku, a vzniklý roztok se vracel zpět do baňky, kde se proces opakoval, dokud nebylo vytvořeno dostatečné množství extraktu (z časových důvodů bylo provedeno pouze 7-8 cyklů). Vzorek byl vždy extrahován čistým rozpouštědlem, zatímco ve varné baňce zůstávaly netěkavé složky vyextrahované ze vzorku. Po skončení extrakce bylo rozpouštědlo odpařeno, čímž se získala čistá extrahovaná látka. [26]

Mezi hlavní nevýhody extrakce v Soxhletově extraktoru patří značná časová náročnost metody, která v některých případech přesahuje 20 h. Další nevýhodou je, že většinou není možné použít směs rozpouštědel, protože rozpouštědla mají rozdílné teploty varu. [26]



Obr. 18: aparatura pro Soxhletovu extrakci



Obr. 19: odpařování rozpouštědla na varné desce

5. VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Zkouška plamenem ve vodorovné poloze

Tab. 7: Výsledky zkoušky plamenem v horizontální poloze: d [mm] představuje tloušťku vzorku, další 3 sloupce popisují průběh hoření, t [s] popisuje dobu hoření, L [mm] značí délku odhořelé části vzorku a v [mm/min] je vypočítaná rychlost hoření

vzorek	d [mm]	hoří po oddálení plamene	plamen dosáhl značky 25 mm	plamen dosáhl značky 100 mm	t [s]	L [mm]	v [mm/min]
PP 1	1,62	ANO	ANO	ANO	117	75,0	38,46
	1,65	ANO	ANO	ANO	116	75,0	38,79
	-	-	-	-	-	-	-
PP 2	1,59	ANO	ANO	ANO	107	75,0	42,06
	1,62	ANO	ANO	ANO	101	75,0	44,55
	-	-	-	-	-	-	-
GR 8	1,72	ANO	ANO	ANO	134	75,0	33,58
	1,72	ANO	ANO	ANO	138	75,0	32,61
	-	-	-	-	-	-	-
GR 18	1,85	ANO	ANO	ANO	128	75,0	35,16
	1,67	ANO	ANO	ANO	129	75,0	34,88
	-	-	-	-	-	-	-
GR 28	1,78	ANO	ANO	ANO	103	75,0	43,69
	1,82	ANO	ANO	ANO	106	75,0	42,45
	1,87	ANO	ANO	ANO	127	75,0	35,43
MEL 15	1,39	ANO	ANO	ANO	95	75,0	47,37
	1,47	ANO	ANO	ANO	91	75,0	49,45
	1,48	ANO	ANO	ANO	90	75,0	50,00
MEL 25	1,34	ANO	ANO	ANO	104	75,0	43,27
	1,52	ANO	ANO	ANO	92	75,0	48,91
	1,37	ANO	ANO	ANO	104	75,0	43,27
MEL 35	1,54	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,45	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,48	NE	ANO	NE	-	-	-

Tab. 8: Výsledky zkoušky plamenem v horizontální poloze: d [mm] představuje tloušťku vzorku, další 3 sloupce popisují průběh hoření, t [s] popisuje dobu hoření, L [mm] značí délku odhořelé části vzorku a v [mm/min] je vypočítaná rychlost hoření

vzorek	d [mm]	hoří po oddálení plamene	plamen dosáhl značky 25 mm	plamen dosáhl značky 100 mm	t [s]	L [mm]	v [mm/min]
EX 10	1,54	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,58	ANO	ANO	ANO	145	75,0	31,03
	1,66	ANO	ANO	ANO	139	75,0	32,37
EX 20	1,50	ANO	ANO	NE	79	36,3	27,57
	1,37	ANO	ANO	ANO	130	75,0	34,62
	1,53	NE	ANO	NE	-	-	-
EX 30	1,28	ANO	ANO	NE	102	53,7	31,59
	1,34	ANO	ANO	NE	76	39,9	31,50
	1,31	NE	ANO	NE	-	-	-
AP 25	1,61	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,68	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
AP 45	1,78	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,66	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
AP 65	1,58	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,77	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
SYN EX 10	1,67	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,71	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
SYN EX 20	1,81	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,88	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
EX 740	1,68	NE	ANO	NE	-	-	-
	1,61	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-
INT	1,61	NE	NE	NE	-	-	-
	1,64	NE	ANO	NE	-	-	-
	-	-	-	-	-	-	-

Hořlavost všech vzorků byla měřena podle zkoušky UL 94 v horizontální i vertikální orientaci. Pro každé měření byl natočen videozáznam z hoření každého vzorku, z něhož byly zjištěny potřebné časy. V případě horizontálního hoření byl zaznamenán čas od překročení značky 25 mm až do zhasnutí plamene či překročení značky 100 mm. U vertikálního testu byly zaznamenány doby dohořívání po odebrání zdroje plamene.

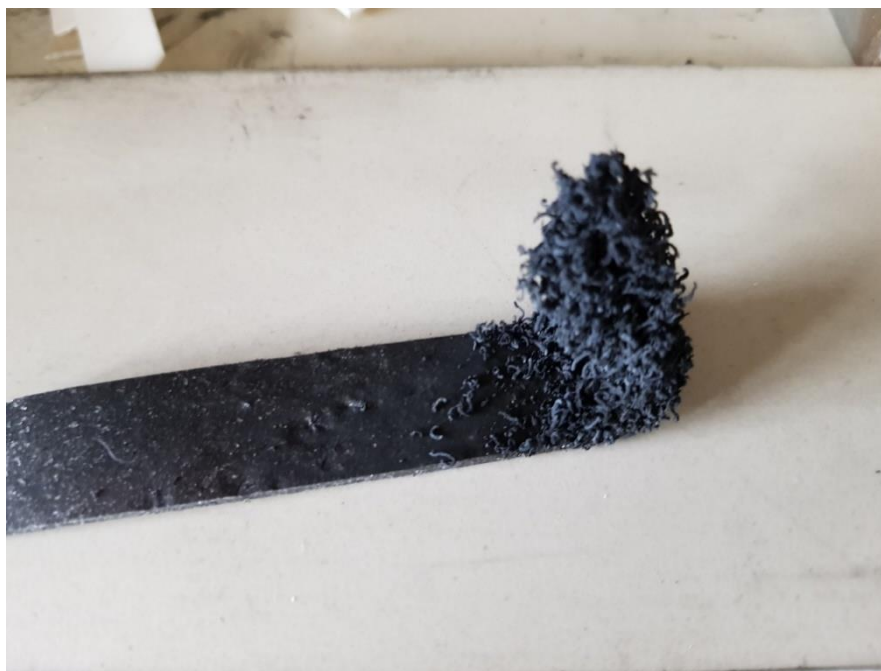
Z naměřených dat vyplývá, že všechny vzorky splnily požadavek pro klasifikaci jako HB, jelikož rychlost hoření u žádného z nich nepřesahovala 75 mm/min. Přísnějším typem klasifikace je HB40, kdy rychlost hoření nesmí přesahovat 40 mm/min. Danou klasifikaci nesplňuje vzorek čistého polypropylenu, který nebyl zpracován na extrudéru, ale byl připraven lisováním přímo z granulátu. Mezi další vzorky, které nesplnily HB40 patří expandovatelný grafit o koncentraci 28 % a vzorky s Melapurem 200 o koncentracích 15 a 25 %. Do skupiny vzorků, které po odebrání plamene hořely nejpomaleji patří vzorek s expandovatelným grafitem o koncentraci 8 % a to průměrně 33,10 mm/min a dále vzorky s Exolitem AP 422, jejichž rychlost hoření se zvyšující se koncentrací aditiva příliš nemění a byla stanovena na 31,55 mm/min (pro vzorek s koncentrací 30 %), ale bylo dokázáno, že šíření plamene pro vzorky s vyšší koncentrací Exolitu AP 422 se zastavilo dříve než došlo k překročení hranice 100 mm. Naopak nejvyšší rychlosti šíření plamene dosahovaly vzorky čistého polypropylenu (u PP připraveného na dvojšnekovém extrudéru byla rychlost hoření 38,63 mm/min a u PP připraveném přímým lisováním granulátu 43,31 mm/min), expandovatelného grafitu s nejvyšší koncentrací dosahovala rychlost hoření 42,52 mm/min a Melapuru 200 s nejnižší připravenou koncentrací, kde rychlost hoření odpovídala 48,94 mm/min. Tělesa čistého PP, expandovatelného grafitu s koncentrací 28 % a Melapuru 200 s koncentrací 15 % shořela do 2 minut po zapálení. Třetí skupinou vzorků jsou vzorky, u kterých došlo po odebrání plamene k vyhasnutí plamene. Jedná se o vzorek Melapuru 200 s koncentrací 35 % a pro všechny vzorky Apyralu 20X, synergických i intumescentních vzorků.



Obr. 20: záznam horizontálního hoření pro vzorek s Exolitem AP 422 o koncentraci 30 %

Z výsledných hodnot lze vidět, že jedním z důležitých parametrů retardace hoření je tloušťka vzorků. Vzorky s Melapurem 200 dosahovaly nejmenší tloušťky a měření rychlosti hoření jí bylo do značné míry ovlivněno. Dalším důležitým faktorem je koncentrace přidaného aditiva. Pro většinu vzorků platí, že s přidáním aditiva roste schopnost retardace hoření. U vzorku s expandovatelným grafitem bylo ovšem pozorováno, že s rostoucím množstvím aditiva byla rychlost hoření vyšší, což může být způsobeno větší tvorbou napěněné vrstvy popela, která iniciovala další hoření. Naopak u vzorků s Exolitem AP 422 bylo prokázáno, že s rostoucí koncentrací aditiva se rychlost hoření neměnila.

Po ukončení hoření byly pozorovány různé typy vrstev na vybraných vzorcích. U expandovatelného grafitu dochází k výraznému zvětšení objemu a vytváří se nadýchaná vrstva, která ucpává prostory, kudy by plamen dále pronikal. Na povrchu intumescentních vzorků se vytvořila nabobtnalá zuhelnatělá vrstva uhlíku s izolačními vlastnostmi. V případě Apyralu 20X došlo ke vzniku keramické vrstvy.



Obr. 21: vzniklá napěněná vrstva u expandovatelného grafitu



Obr. 22: vzniklá zuhelnatělá vrstva u intumescentního retardéru



Obr. 23: vzniklá keramická vrstva u Apyralu 20X

5.2 Zkouška plamenem ve svislé poloze

Tab. 9: Výsledky zkoušky plamenem ve svislé poloze: d [mm] představuje tloušťku vzorku, t_1 a t_2 [s] uvádí dobu hoření po prvním a druhém zapálení, další 2 sloupce popisují průběh hoření, v posledním sloupci je uveden příslušný klasifikační stupeň

vzorek	d_1 [mm]	t_1 [s]	t_2 [s]	kapky zapálily bavlnu	odhořelo ke svorce	klasifikační stupeň
PP 2	1,67	58	-	ANO	ANO	-
	-	-	-	-	-	-
GR 8	1,73	97	-	ANO	ANO	-
	1,65	88	-	ANO	ANO	-
MEL 35	1,60	3	47	ANO	ANO	-
	1,66	69	-	ANO	ANO	-
EX 30	1,54	5	4	NE	NE	V-0
	1,54	4	46	ANO	NE	V-2
AP 65	1,57	0	0	NE	NE	V-0
	1,65	0	0	NE	NE	V-0
SYN EX 10	1,61	7	0	NE	NE	V-0
	1,72	1	0	NE	NE	V-0
SYN EX 20	1,90	4	1	NE	NE	V-0
	1,84	23	2	NE	NE	V-1
EX 740	1,62	0	0	NE	NE	V-0
	1,64	0	0	NE	NE	V-0
INT	1,65	4	0	NE	NE	V-0
	1,69	1	1	NE	NE	V-0

Pro vertikální test hoření byl vybrán pouze jeden vzorek z každé sady (v případě intumescentních a synergických vzorků oba). Vzorky s čistým PP a vzorek obsahující grafit celé vzplály již při prvním zapálení a dohořely až k upínací svorce. V případě Melapuru 200 musel být jeden ze dvou vzorků zapálen nadvakrát. Nejdéle hořel vzorek s expandovatelným grafitem a to v průměru 92,5 sekund. Nejrychleji probíhalo hoření u vzorku bez přídavku aditiv, kde vzorek shořel za 58 sekund. Je ovšem nutné podotknout, že každý vzorek nebyl stejně dlouhý. Z výše zmíněných hořících těles vždy odpadávaly kapky hořícího materiálu, které zapálily bavlněný polštářek umístěný pod vzorkem, proto není možno je klasifikovat žádným stupněm hořlavosti.

Zbytek vzorků obdržel klasifikaci V-0, V-1 nebo V-2. Během měření žádný z následujících vzorků neodhořel až ke svorce. V případě Exolitu AP 422 došlo během jednoho měření k odkapávání hořících částí tělesa, které zapálily bavlněný polštářek

umístěný pod vzorkem a bylo možné vzorek s Exolitem AP 422 klasifikovat jako V-2. A zároveň u tohoto vzorku součet doby dohořívání plamenem a doby dohořívání žhnutím po druhém zapálení nepřesahoval 60 sekund, činil jen 46 sekund. U vzorku obsahujícího 45 % Apyralu a 20 % Exolitu AP 422 dohořival plamen po prvním zapálení 23 sekund, což ho zařadilo do kategorie V-1. Jako nejúčinnější retardéry hoření se prokázaly vzorky Apyralu 20X o koncentraci 65 % a Exolitu AP 740 o koncentraci 35 %, kde po odebrání plamene vzorek okamžitě přestal hořet.



Obr. 24: záznam vertikálního hoření pro vzorek s expandovatelným grafitem o koncentraci 8 %

5.3 Zkouška rozpustnosti aditiv ve vodě pomocí Soxhletovy extrakce

Tab. 10: naměřené a vypočítané hodnoty rozpustnosti vzorků ve vodě

vzorek	m_{roztok} [g]	$m_{\text{extrahovaná látka}}$ [g]	rozpustnost [g/100 g vody]
GR 8	93,21	0,02	0,021
MEL 35	89,36	0,03	0,034
EX 30	80,50	0,18	0,224
AP 65	95,74	0,01	0,010
SYN EX 10	96,01	0,08	0,083
SYN EX 20	100,52	0,15	0,149
INT	87,90	0,22	0,250
práškový EX	96,21	0,43	0,447

Pomocí metody Soxhletovy extrakce byla stanovena rozpustnost požadovaných látek z výchozí směsi. Byla provedena současná měření na dvou Soxhletových extraktorech pro dva vzorky. Každé měření probíhalo přibližně po dobu 5 hodin. Všechny uvedené látky jsou omezeně rozpustné, až téměř nerozpustné v daném rozpouštědle. Měření probíhalo se stejnými vzorky jako v případě vertikálního testu hoření, kromě PP s Exolitem AP 740 (tabelovaná rozpustnost je stanovena až 30 g/l), navíc bylo ale začleněno měření rozpustnosti práškového Exolitu AP 422 bez polymerní matrice.

Z naměřených dat vyplývá, že nejvíce rozpustný materiál byl Exolit AP 422. Rozpustnost Exolitu AP 422 v práškové formě byla stanovena na 0,447 g/100 g vody, zatímco rozpustnost Exolitu AP 422 v PP matrici byla pouze poloviční a činila 0,224 g/100 g vody. V materiálových listech pro Exolit AP 422 je uvedena rozpustnost 0,500 g/100 g vody.

Exolit AP 422 byl dále obsažen v intumescentním vzorku. Intumescentní vzorek ale navíc obsahoval pentaerythritol, který má za standardních podmínek tabelovanou rozpustnost 5,66 g/100 g vody. V případě navážky 8 g vzorku bylo ve vzorku 0,4 g pentaerythritolu a výrazně přispěl k celkové rozpustnosti 0,250 g/100 g vody.

U vzorků složených z PP s Exolitem AP 422 a Apyralem 20X bylo pozorováno, že rozpustnost byla přibližně dvakrát větší v případě vzorku s dvojnásobně větší koncentrací Exolitu AP 422.

Nejméně rozpustnými materiály byl vzorek PP s Apyralem 20X, Melapurem 200 a expandovatelným grafitem. U vzorku s Apyralem 20X byla rozpustnost

0,010 g/100 g vody. Ve vzorku byl rovněž obsažen stearan vápenatý, který má tabelovanou hodnotu rozpustnosti 0,004 g/100 g vody. Tabelovaná hodnota rozpustnosti Apyralu 20X je $9 \cdot 10^{-6}$ g/100 g vody. Samotný $\text{Al}(\text{OH})_3$ je nerozpustný, ale aditivum obsahuje 0,007 hm. % Na_2O , který je vodě rozpustný. Rozpustnost vzorku s Melapurem 200 byla stanovena na 0,034 g/100 g vody. Tabelovaná hodnota rozpustnosti samotného Melapuru 200 je 0,05 g/100 g vody. Rozpustnost expandovatelného grafitu byla stanovena na 0,021 g/100 g vody, tabelované hodnoty pro expandovatelný grafit a hydrotalcit uvádějí, že obě látky jsou zcela nerozpustné.

6. ZÁVĚR

Na základě provedené literární rešerše byly popsány aktuální možnosti snížení hořlavosti polyolefinů a nejběžnější typy retardérů hoření na bázi halogenů, anorganických látek, dusíku, fosforu a expandovaného a expandovatelného grafitu. U každé skupiny retardérů hoření byl popsán mechanismus působení.

V experimentální části byl testován vliv složení a koncentrace retardéru na hořlavost vzorků aditivovaného polypropylenu. Byly vybrány pět různých komerčních aditiv, které slouží jako retardéry hoření. Při zkouškách v horizontální poloze se stanovovala rychlost hoření a bylo zjištěno, že všechny vzorky splnily klasifikaci HB. Klasifikaci V-0 pro vertikální test hoření obdržel vzorek s Apyralem 20X, dále vzorek s kombinací retardérů hoření, které působí synergicky a to Apyralu 20X a Exolitu AP 422 s koncentrací Exolitu AP 422 10 %, vzorek s Exolitem AP 740 a intumescenční systém připravený kombinací Exolitu AP 422, Melapuru 200 a pentaerytritolu. Jako nejúčinnější retardér hoření se prokázal vzorek s Exolitem AP 740 – intumescenční systém na bázi polyfosfátu amonného a vzorek s Apyralem 20X s koncentrací 65 % rozkládajícího se endotermickou reakcí za vzniku vodní páry, která ředí spalitelný plyn a oxidu hlinitého tvořícího krycí vrstvu zpomalující hoření. Synergický efekt Apyralu 20X a Exolitu AP 422 se výrazně neprojevil a nejvýhodnější zůstává samostatné použití Apyralu 20X. Dále byla zkoumána vyluhovatelnost aditiv ze vzorků ve vodě pomocí Soxhletovy extrakce. Zjištění rozpustnosti aditiv ve vodném prostředí pomáhá posoudit potenciální environmentální dopad a stabilitu aditiv ve vodě. Výsledky naznačily, že některá aditiva (Exolit AP 422, pentaerytritol) vykazují větší rozpustnost, což je důležité z hlediska potenciálního uvolňování aditiv do životního prostředí. Mezi nejvíce rozpustná aditiva se zařadil Exolit AP 422, jehož rozpustnost ve vzorku s PP byla poloviční oproti rozpustnosti Exolitu AP 422 samostatně v práškové formě a byla 0,224 g/100 g vody. Další rozpustnou komponentou je pentaerytritol, který byl součástí intumescenčního systému. Rozpustnost vzorku intumescenčního systému byla stanovena na 0,250 g/100 g vody, úbytek hmotnosti vzorku činil přibližně 3,1 %. Všechny ostatní vzorky vykázaly nízkou rozpustnost ve vodě.

V rámci provedeného výzkumu byl vzorek Apyralu 20X s koncentrací 65 % prokázán jako neoptimálnější retardér hoření pro polypropylen z hlediska jeho schopnosti odolávat hoření a udržovat stabilitu ve vodním prostředí. Kromě účinnosti je pro porovnání vhodnosti retardérů hoření důležitý i vliv retardérů hoření na mechanické vlastnosti, především pro vzorky, které obsahují vyšší koncentrace retardérů hoření. Proto by bylo vhodné do dalších výzkumů zahrnout např. testy pevnosti v tahu, tvrdost nebo měření viskozity.

Literatura

- [1] Tolinski, Michael. (2015). *Additives for Polyolefins - Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO (2nd Edition)*. Elsevier. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPGMOPP2/additives-polyolefins/additives-polyolefins>
- [2] MLEZIVA, Josef, KÁLAL, Jaroslav. *Základy makromolekulární chemie*. Státní nakladatelství technické literatury, 380s, 1986. ISBN 978-80-7080-662-3
- [3] White, James L. Choi, David D.. (2005). *Polyolefins – Processing, Structure Development, and Properties*. Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPSDP002/polyolefins-processing/polyolefins-processing>
- [4] Maier, C. Calafut, T.. (1998). *Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook*. William Andrew Publishing/Plastics Design Library. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTDUGD02/polypropylene-definitive/polypropylene-definitive>
- [5] Kaiser, Wolfgang (2011). *Kunststoffchemie für Ingenieure von der Synthese bis zur Anwendung [Plastics chemistry for engineers from synthesis to application]* (in German) (3rd ed.). München: Hanser. p. 247. ISBN 978-3-446-43047-1.
- [6] DeGracia, Kimberly. *Sustainable, Flame-Retarded Poly(butylene terephthalate)*. Doctoral dissertation, Case Western Reserve University, 2019. http://rave.ohiolink.edu/etdc/view?acc_num=case1554453234742296
- [7] FILIPI, Bohdan. *Nauka o materiálu*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2003. ISBN 80-86634-11-6.
- [8] Heyman Manufacturing GmbH, *Norma hořlavosti UL 94* [online]. © 2022. [cit. 2022-11-12]. Dostupné z: <https://www.heyman.cz/norma-horlavosti-ul-94>
- [9] HRUŠŤÁKOVÁ, Kateřina. *Expandovatelný grafit jako retardér hoření pro polypropylen*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2022, 81 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/50448>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Plachý, Tomáš.
- [10] PETROVÁ, Šárka, SOUDEK, Petr, VANĚK, Tomáš. *Flame Retardants, Their Use and Environmental Impact*, Chemické listy 109, 679-686, 2015
- [11] VERNER, Tomáš. *Studium nových retardérů hoření pro interiérové nátěry*. Fakulta chemicko-technologická, 2020. Diplomová práce. Dostupné také z: <https://hdl.handle.net/10195/76168>. Univerzita Pardubice. Vedoucí práce Miroslav Večeřa.
- [12] LUDVÍKOVÁ VIZENTOVÁ, Denisa. *Příprava a vlastnosti polymerních směsí obsahem retardéru hoření na bázi bóru*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2019, 68 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/45792>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Ústav inženýrství polymerů. Vedoucí práce Bažant, Pavel.

- [13] Beard, Adrian. *Flame retardants* [online]. Clariant Plastics & Coatings (Deutschland) GmbH. [cit. 2022-01-13]. Dostupné z: <https://www.flameretardants-online.com/flame-retardants/>
- [14] Wilkie, Charles A., and Alexander B. Morgan, eds. *Fire retardancy of polymeric materials*. CRC press, 2009.
- [15] BERGMANN, Ondřej. *Anorganické retardéry hoření a jejich aplikace do kompozitů* [online]. Brno, 2022 [cit. 2023-01-15]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zavprace/detail/139234>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Petr Poláček.
- [16] YAN, Qi-Long, Michael GOZIN, Feng-Qi ZHAO, Adva COHEN a Si-Ping PANG. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale*. 2016, **8**(9), 4799-4851. ISSN 2040-3364. doi:10.1039/C5NR07855E.
- [17] TICHÝ, Jiří. *Uhlíkové materiály pro alternativní zdroje elektrické energie* [online]. Brno, 2009 [cit. 2023-02-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11012/11974>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav elektrotechnologie. Vedoucí práce Peter Barath.
- [18] Troitzsch, Jürgen Antonatus, Edith. (2021). *Plastics Flammability Handbook - Principles, Regulations, Testing, and Approval (4th Edition)*. Hanser Publishers. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPFHPRT0X/plastics-flammability/plastics-flammability>
- [19] Jindu Huang, Qianqiu Tang, Weibin Liao, Gengchao Wang, Wei Wei a hunzhong Li, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2017 56 (18), 5253-5261 DOI: 10.1021/acs.iecr.6b04860
- [20] Hongjin Chemicals. *Ammonium Polyphosphate (CAS 68333-79-9) Flame Retardant*. Hongjin Chemicals, <http://cz.hongjinchemicals.com/flame-retardant/phosphorus-flame-retardants/ammonium-polyphosphate-cas-68333-79-9-flame.html>
- [21] Clariant. *Exolit AP 422 - Clariant Ltd*. Clariant, <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-AP-422>.
- [22] Clariant. *Exolit AP 740 - Clariant Ltd*. Clariant, <https://www.clariant.com/en/Solutions/Products/2014/03/18/16/31/Exolit-AP-740>
- [23] Nabaltec AG. *Mineral-based Flame Retardancy with Metal Hydrates*. Azelis Americas Case, 2020, <https://azelisamericascase.com/wp-content/uploads/2020/06/Nabaltec-Mineral-based-Flame-Retardancy-with-Metal-Hydrates-Brochure.pdf>
- [24] BASF. *Halogen free melamine based flame retardant for glass fiber reinforced polyamide*. BASF, 2016, https://img.es1688.com/group1/M00/03/65/Cg1Dp11aTL2AUJ_kAAEE_BhdTg8945.pdf

- [25] MULLER, Gabriele T. a Alon GANY. Expandable graphite effect on solid fuel and propellant combustion. *FirePhysChem* [online]. 2022, 2(1), 72-75 [cit. 2023-05-14]. ISSN 26671344. Dostupné z: doi:10.1016/j.fpc.2021.12.001
- [26] Extrakční techniky. In: Eknihovna [online]. [cit. 2023-05-07]. Dostupné z: https://is.mendelu.cz/eknihovna/opory/zobraz_cast.pl?cast=52968

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PP – polypropylen

PE – polyethylen

PA – polyamid

PVC – polyvinylchlorid

GR – expandovatelný grafit

MEL – Melapur 200

EX – Exolit AP 422 nebo Exolit AP 740

AP – Apyral 20X

SYN EX – systém obsahující Apyral 20X a Exolit AP 422

INT – intumescenční systém

LDPE – nízkohustotní polyethylen

HDPE – vysokohustotní polyethylen

LLDPE – lineární nízkohustotní polyethylen

M_w – hmotnostně střední molekulová hmotnost

M_n – číselně střední molekulová hmotnost

KČ – kyslíkové číslo

CO – oxid uhelnatý

HX – halogenvodík

Al_2O_3 – oxid hlinitý

R-X – alkyl halogenid

UV – ultrafialové záření

pH - vodíkový exponent

TGA - termogravimetrická analýza

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: stereochemická struktura PP ^[2]	9
Obr 2: hoření polymerů ^[6]	11
Obr. 3: radikálová reakce (reakce 1 – vrchní, reakce 2 – spodní).....	16
Obr. 4: radikálová reakce (reakce 3 – 8).....	16
Obr. 5: vznik trihalogenidu antimonitého (reakce 9).....	17
Obr. 6: Mechanismus trihalogenidu antimonitého (reakce 10 – 12).....	17
Obr. 7: Obecný chemický vzorec silikonu.....	19
Obr. 8: Vzorec melamin kyanurátu.....	19
Obr. 9: různé formy uhlíkových nanomateriálů ^[16]	21
Obr. 10: vzorec polyfosfátu amonného.....	24
Obr. 11: vzorec melamin polyfosfátu.....	25
Obr. 12: TGA křivka expandovatelného grafitu, (40–600 °C, ohřev 20 °C/min, atmosféra vzduch).....	26
Obr. 13: Expandovatelný grafit a) před a b) po TGA měření.....	26
Obr. 14: znázornění křivky točivého momentu a teploty připravovaného vzorku v závislosti na čase.....	28
Obr. 15: zařízení Brabender pro kompaundaci vzorků.....	28
Obr. 16: zařízení pro zkoušky ve vodorovné poloze.....	31
Obr. 17: zařízení pro zkoušky ve svislé poloze.....	32
Obr. 18: aparatura pro Soxhletovu extrakci.....	34
Obr. 19: odpařování rozpouštědla na varné desce.....	34
Obr. 20: záznam horizontálního hoření pro vzorek s Exolitem AP 422 o koncentraci 30 %.....	37
Obr. 21: vzniklá napěněná vrstva u expandovatelného grafitu.....	38
Obr. 22: vzniklá zuhelnatělá vrstva u intumescentního retardéru.....	39
Obr. 23: vzniklá keramická vrstva u Apyralu 20X.....	39
Obr. 24: záznam vertikálního hoření pro vzorek s expandovatelným grafitem o koncentraci 8 %.....	41

SEZNAM TABULEK

Tab. 1: charakteristiky nejvýznamnějších polyolefinů ^[2]	7
Tab. 2: Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP ^[2]	10
Tab. 3: Hořlavost různých materiálů vyjádřená kyslíkovým číslem ^[2]	13
Tab. 4: test vertikální hořlavosti dle normy ČSN EN 60695-11-10.....	14
Tab. 5: test horizontální hořlavosti dle normy ČSN EN 60695-11-10.....	14
Tab. 6: připravené směsi PP s retardérem hoření.....	27
Tab. 7: Výsledky zkoušky plamenem v horizontální poloze: d [mm] představuje tloušťku vzorku, další 3 sloupce popisují průběh hoření, t [s] popisuje dobu hoření, L [mm] značí délku odhořelé části vzorku a v [mm/min] je vypočítaná rychlost hoření	35
Tab. 8: Výsledky zkoušky plamenem v horizontální poloze: d [mm] představuje tloušťku vzorku, další 3 sloupce popisují průběh hoření, t [s] popisuje dobu hoření, L [mm] značí délku odhořelé části vzorku a v [mm/min] je vypočítaná rychlost hoření	36
Tab. 9: Výsledky zkoušky plamenem ve svislé poloze: d [mm] představuje tloušťku vzorku, t_1 a t_2 [s] uvádí dobu hoření po prvním a druhém zapálení, další 2 sloupce popisují průběh hoření, v posledním sloupci je uveden příslušný klasifikační stupeň.....	40
Tab. 10: naměřené a vypočítané hodnoty rozpustnosti vzorků ve vodě	42