

# **Studium materiálů obsahujících retardéry hoření metodami termické analýzy**

Bc. Petr Kuba

---

Diplomová práce  
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav fyziky a mater. inženýrství  
akademický rok: 2009/2010

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petr KUBA**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Studium materiálů obsahujících retardéry hoření  
metodami termické analýzy**

Zásady pro vypracování:

Tato diplomová práce se bude zabývat analýzou materiálů s přídavkem retardérů hoření metodami termické analýzy, zejména DTA a TG. Budou vyhodnoceny parametry kinetických modelů jako například rychlostní konstanta a aktivační energie rozkladné reakce z důvodu zjištění účinnosti těchto retardérů hoření.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. Groenewoud W., Characterisation of Polymers by Thermal Analysis -, Elsevier 2003, ISBN 0-444-50604-7
2. Blažek A., Termická analýza, Nakladatelství technické literatury, 1972, 1.vydání, ISBN 04-626-72
3. Wunderlich B., Thermal Analysis of Polymeric Materials , Springer-Verlag, 2005, ISBN 3-540-23629-5
4. Šesták J., Měření termofyzikálních vlastností pevných látek - teoretická termická analýza, Československá akademie věd Praha, 1982, 1.vydání , ISBN 21-104-82

Vedoucí diplomové práce:

**doc. Mgr. Barbora Lapčíková, Ph.D.**

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

**15. února 2010**

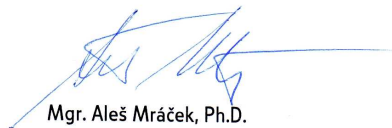
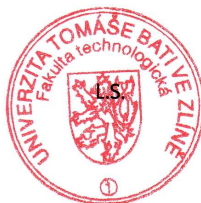
Termín odevzdání diplomové práce:

**19. května 2010**

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.  
*vedoucí katedry*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

---

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Tato diplomová práce byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu autora Bc. Petra Kuby a vedoucího diplomové práce doc. Mgr. Barbory Lapčíkové, Ph.D., čímž se naplní podmínky zákonné normy.

Ve Zlíně 17. května 2010

.....  
Podpis diplomanta

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce je zaměřena na analýzu retardérů hoření na polymerní bázi metodami termické analýzy, diferenciální termickou analýzou (DTA) a termogravimetrickou analýzou (TGA). Byla určena tepelná stabilita těchto materiálů a účinky retardace hoření jednotlivých retardérů v závislosti na použitém polymeru. Mikroskopická analýza vzorků po tepelné degradaci do 600°C odhalila účinky degradace námi použitých retardérů hoření. Pomocí IČ spektroskopie byla identifikována struktura měřených vzorků. Vliv množství retardérů hoření na mechanické vlastnosti použitých polymerních směsí byl zjišťován tahovou zkouškou.

Klíčová slova: Termální analýza, retardéry hoření, IČ spektroskopie

## **ABSTRACT**

The aim of this work was studied polymer mixture of fire retardants on polymeric basic by the methods thermal analysis, namely differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). Thermal stability of materials was determined and effect of fire retardation variety of samples was observed. Microscopic analysis of samples after degradation to 600°C solved the effect fire retardation. IR spectroscopy was resolving structural aspects of materials. Influence of fire retardants additions on mechanical properties of polymeric mixtures was detected by tensile test.

Keywords: Thermal analysis, fire – retardant, IR spectroscopy

Děkuji vedoucí mé diplomové práce doc. Mgr. Barboře Lapčíkové, Ph.D. za cennou pomoc a rady při jejím vypracování. Dále ji děkuji za odborné vedení, cenné rady, pomoc při práci v laboratořích, připomínky a péči, kterou věnovala přípravě a realizaci mé diplomové práce. Také děkuji Ing. Antonínu Minaříkovi, Ph.D. a Ing. Petru Smolkovi, Ph.D., kteří mi pomohli při měření v laboratoři.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1 RETARDÉRY HOŘENÍ</b> .....	<b>12</b>
1.1 RETARDÉRY HOŘENÍ NA BÁZI HYDROXIDŮ KOVŮ ALKALICKÝCH ZEMIN .....	13
1.2 RETARDÉRY HOŘENÍ NA BÁZI SLOUČENIN BROMU (BFR) .....	14
1.3 RETARDÉRY HOŘENÍ NA BÁZI FOSFORU .....	15
<b>2 METODY MĚŘENÍ</b> .....	<b>16</b>
2.1 DTA.....	17
2.1.1 Podstata metody .....	17
2.1.2 Měřicí zařízení .....	17
2.1.3 Měření .....	17
2.1.4 Faktory ovlivňující přesnost měření.....	18
2.1.5 Využití DTA.....	18
2.2 TERMOGRAVIMETRIE (TGA) .....	19
2.2.1 Podstata metody .....	19
2.2.2 Měření .....	19
2.2.3 Faktory ovlivňující přesnost měření.....	19
2.2.4 Využití TGA.....	20
2.3 INFRAČERVENÁ (IČ) SPEKTROSKOPIE .....	20
2.3.1 Podstata metody .....	20
2.3.2 Měřicí zařízení .....	21
2.3.3 Měření .....	22
2.3.4 Využití IČ .....	23
2.4 ZKOUŠENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	23
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>24</b>
<b>3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE</b> .....	<b>25</b>
<b>4 PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>26</b>
4.1 POUŽITÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ .....	26
- DTG - 60 firmy SHIMADZU - Diferenciální termogravimetrický analyzátor .....	26
- FT-IR + infračervený mikroskop SHIMADZU: FTIR-8201PC + AIM-8000R Infrared Microscope.....	27
- Nikon eclipse 50i.....	28
- Trhací stroj Ultra-High-precision Universal Testing Machines AG-X SHIMADZU.....	28
4.2 POPIS MĚŘENÝCH MATERIÁLŮ .....	29
Polymerní matrice .....	29
4.2.1 Nízkohustotní polyetylen (LDPE).....	29
4.2.2 Vysokohustotní polyetylen (HDPE).....	30
4.2.3 Polypropylen (PP) .....	30
Polymerní materiály obsahující retardéry hoření.....	31



4.2.4	B 10 741 .....	31
4.2.5	B 10 745 .....	32
4.2.6	B 10 821 .....	33
4.2.7	B 10 825 .....	34
4.3	PODMÍNKY MĚŘENÍ.....	34
<b>5</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>36</b>
5.1	TERMICKÉ METODY .....	36
5.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	47
5.3	ZKOUŠKY MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	55
<b>ZÁVĚR</b>	<b>.....</b>	<b>57</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....</b>		<b>58</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>		<b>63</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>		<b>65</b>
<b>SEZNAM TABULEK.....</b>		<b>67</b>

## ÚVOD

Polymerní materiály díky svým vlastnostem (chemická odolnost, snadné zpracování,...) nalézají uplatnění v mnoha aplikacích v dopravě, stavebnictví, elektrických aplikacích nebo obecně u materiálů používaných v domácnosti. Jejich použití ovšem snižuje poměrně snadná hořlavost, a proto jsou k polymerním materiálům přidávány plniva v podobě retardérů hoření, které zlepšují jejich tepelnou odolnost. Před zařazením nových látek do Stockholmské úmluvy, která se týká zdravotních a ekologických požadavků, byly používány zejména retardéry hoření na bázi sloučenin bromu, které jsou již dnes zakázané, díky čemuž vzrostl význam a použití retardérů hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin a retardérů hoření na bázi fosforu, které jsou netoxické a šetrné k životnímu prostředí.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 RETARDÉRY HOŘENÍ

Retardéry hoření jsou látky, které zlepšují tepelnou odolnost materiálů proti hoření. Mohou najít uplatnění u rozmanitých typů materiálů. Jedno z možných uplatnění může být při ochraně dřeva proti požáru [1,2]. Tato práce se bude zabývat retardéry hoření, které nacházejí své použití zejména v polymerních materiálech. Vzhledem k tomu, že polymery jsou snadno hořlavé, nemohou splnit v určitých oblastech použití požadavek ochrany vůči ohni. Tyto požadavky jsou určeny normami [1]. Proces hoření se skládá z pěti základních kroků, jimiž jsou: ohřev, rozklad, vzplanutí, hoření, a propagace ohně. Retardace hoření může být dosažena přerušením hořícího procesu v jakémkoli kroku z těchto stupňů. Nejrychlejšími metodami užívanými pro zpomalení hoření je začlenění retardérů hoření do polymerní matrice, které mohou zasáhnout do procesu hoření během jednotlivých vývojových stupňů hoření [3]. Tyto přimíchaná aditiva jsou schopny v přítomnosti kyslíku nebo při působení tepelného zdroje potlačit vzplanutí a hoření [1]. Výsledný systém vykazuje uspokojivé zpomalení hoření [3].

Procesy, které vyvolává přidání retardérů hoření, označujeme jako principy retardace hoření. Účinky retardace hoření:

1. Zředění organické látky inertním plnivem má za následek zvýšení tepelné kapacity, zlepšení tepelného chování materiálu, menší generování kouře a objem hořlaviny,
2. Zředění plynů nehořlavými složkami, které uvolňují významné množství vody při vysokých teplotách, čímž oddalují hoření,
3. Blokování mechanismu hoření, například použitím halogenů,
4. Vytvoření povlaku, který blokuje spalování omezeným přístupem vzduchu a může také působit jako izolační ochranná vrstva během spalování [3,4].

Retardéry hoření mohou být vyrobeny také z recyklovaných odpadů. Příkladem jsou polyuretanové pěny obsahující 10-11% různých organických fosfátových esterů retardérů hoření [7].

Obecně platí, že obsah retardéru hoření v polymerní matici závisí na jeho retardační účinnosti. U větších přídávků existuje možnost negativního ovlivnění mechanických vlastností polymeru.

Retardéry hoření na polymerní bázi můžeme rozdělit na tři základní typy: retardéry hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin, retardéry hoření na bázi sloučenin bromu a retardéry hoření na bázi fosforu [1,8].

### 1.1 Retardéry hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin

Tento typ retardérů hoření je založen na tepelném rozkladu anorganických látek, konkrétně hydroxidech kovů alkalických zemin [3,12,13]. Tyto látky jsou nejvhodnější s ohledem na životní prostředí, jsou netoxické a také levné [13]. Jsou obvykle smíchány ve vysokém poměru s polymerem (30-60%), což můžeme brát jako nevýhodu, protože dochází k ovlivnění mechanických a fyzikálních vlastností polymeru. Nejběžnějšími jsou hydroxid hlinitý  $Al(OH)_3$  (ATH) a hydroxid hořečnatý  $Mg(OH)_2$  (MDH). K retardaci hoření dochází při jejich rozkladu, s kterým je spojeno také uvolňování vody. Tato reakce je endotermní (1, 2), tudíž je teplo při ní pohlcováno. U zmíněných hydroxidů nastává rozklad při rozdílných teplotách. Rozklad MDH začíná při vyšší teplotě než ATH, konkrétně při 300°C. Rozklad ATH nastává již při teplotě 200°C. Z toho vyplývá, že MDH můžeme použít pro aplikace, které jsou používány při vyšších teplotách [8,12]. Díky tomu je možno ho zpracovávat i ve směsi s PA, pro který není ATH dostatečně teplotně stálý [3].



Kromě uvolnění vody je dalším efektem retardace těchto retardérů hoření je vznik ochranné krycí vrstvy neboli povlaku. Ten vzniká karbonizací uhlíkového zbytku z polymerní matrice s oxidy kovů [8,12]. Tento efekt může být zvýrazněn přidáním boritanu zinečnatého. Jeho přidání zvýší tvorbu zuhelnatění na povrchu substrátu polymeru kondenzované fáze a chrání polymer od zóny spalování. Následkem toho se efektivně zpomalí pronikání těkavých kyselin přes zuhelnatělý povrch a omezí jejich vstup do plynné fáze. Další schopností boritanu zinečnatého je potlačení tvorby kouře, který se často vykytuje při hoření polymerní směsi [12].

## 1.2 Retardéry hoření na bázi sloučenin bromu (BFR)

BFR jsou látky složené z aromatických jader. Patří mezi retardéry s vysokou účinností, jejich obsah v polymerní matrici se pohybuje v rozmezí 10-15%. Obsah bromu v těchto látkách je obvykle 50-80%. BFR se vykytuje v mnoha druzích [8,10].

K retardaci hoření dochází mechanismem blokování hoření tvorbou těkavé HBr v přítomnosti uhlovodíků. Abychom dosáhli vyšší účinnosti retardace, mohou se BFR modifikovat. Vhodnou látkou pro modifikaci může být  $Sb_2O_3$ . Důkazem je skutečnost, že k vylučování těkavé HBr dochází při teplotě  $350^\circ C$ , na rozdíl od  $Sb_2O_3$ , jehož rozklad začíná až při teplotě  $650^\circ C$  [8].

Vyloučená HBr tvoří v přítomnosti vlhkosti korozní kyselinu bromičnou. Další látkou, která se při hoření může objevit je jedovatý dioxin [8]. Tím se dostáváme ke zdravotním rizikům těchto retardérů, které souvisí především s dvěma látkami: tetrabrombisfenol A (TBBPA) a polybromované difenylethery (PBDE). Tyto látky se uvolňují do životního prostředí nejen z výrobků, ve kterých jsou obsaženy, ale také při likvidaci těchto výrobků. Jejich akutní toxicita je sice nízká, ovšem nebezpečné jsou díky své stálosti a odolnosti přirozenému rozkladu. Mohou výrazně negativně působit na živé organismy a to především na vodní. U člověka se může účinek těchto látek projevit například drážděním pokožky nebo očí. Tyto látky se také mohou ukládat v lidském těle a následně se projevit poškozením jater nebo zbytněním štítné [9,10].

Využívají se například v elektroprůmyslu, dopravních prostředcích, jako přísada plastů a textilií nebo jako balící a izolační materiál [1,9].

Vzhledem k postupnému zpřísnování zdravotních a ekologických požadavků dochází k omezení či úplnému zákazu používání některých látek, které byly obsaženy v retardérech hoření. Poslední aktualizací bylo zařazení nových devíti látek do Stockholmské úmluvy. Tato úmluva pojednává o ochraně lidského zdraví a životního prostředí před účinky škodlivých látek, které jsou schopny dlouhodobě setrávat v životním prostředí nebo se koncentrovat v živých organismech. Mohou způsobovat řadu onemocnění, například rakovinu, poškození dědičných vlastností, nemoci jater a ledvin nebo porušení imunitního systému. Z retardérů hoření jsou to některé sloučeniny bromu a chloru. Konkrétně se jedná o oktabromdifenyl ether, pentabromdifenyl ether, hexabrombifenyl a pentachlorbenzen [5,6].

### 1.3 Retardéry hoření na bázi fosforu

Sloučeniny obsahující fosfor představují rostoucí skupiny přísad, jenž jsou šetrné k životnímu prostředí. Jsou široce užívány jako retardéry hoření, které fungují jiným způsobem než předešlé anorganické materiály a halogenové sloučeniny. Tyto retardéry fungují dvěma způsoby.

- prvním je přerušení exotermního procesu, čímž potlačují spalování zachycením volných radikálů,
- druhým způsobem je pomocí chemické reakce zvýšit obsah uhlíku oproti tvorbě CO nebo CO<sub>2</sub>, což bude mít za následek zvýšenou tvorbu ochranné krycí vrstvy, tedy uhlíkových krust [11].

Tento typ retardéru je obsažen v polymerní matrici v menším množství než předešlé retardéry, konkrétně se používá 7-8% fosforu. Využívají se u polymerů, které obsahují ve svém řetězci kyslík. Takovými polymery jsou například polyamidy (PA) [8].

Materiály s těmito retardéry hoření podstupují tepelnou degradaci ve třech stupních.

- rozklad fosfátu (fosforečnanu),
- tepelná pyrolýza alifatických řetězců
- degradace nestálé struktury v uhlíkových krustách.

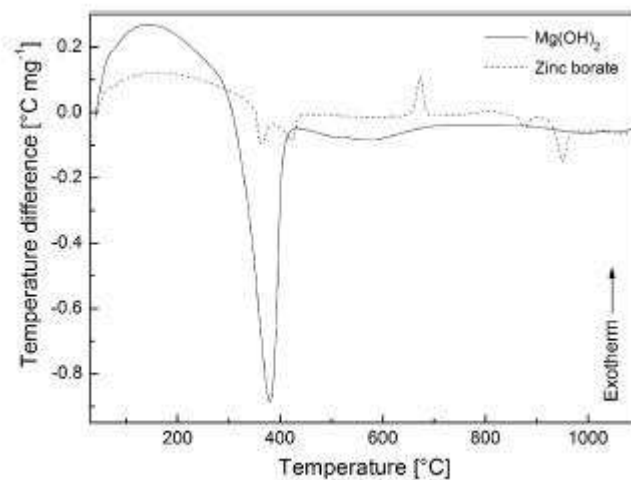
Uhlíkové krusty se vytvoří na povrchu vzorku při vysokých teplotách. Jejich produkce se snižuje s následným dalším zvýšením teploty. Při tepelné degradaci se mohou vytvořit těkavé látky, jako jsou CO, CO<sub>2</sub>, karboxylová kyselina, voda a aromatické sloučeniny [8,11].

Tyto retardéry nacházejí uplatnění zejména u nátěrů a laků [11].

## 2 METODY MĚŘENÍ

Metody termické analýzy můžeme využít při analýze retardérů hoření. Například u retardérů hoření na bázi fosforu můžeme porovnat také vliv působení atmosféry na tyto retardéry. V atmosféře dusíku dochází k rozkladu látky při vyšších teplotách, ale při nízké produkci ochranného vrstvy. Na rozdíl od toho, v atmosféře kyslíku dochází k rozkladu při nižších teplotách, což vede k rychlejší tvorbě černých krust a zároveň větší produkci uhlíkových povlaků, které nejsou při teplotě 600°C zcela spáleny [8].

Dalším příkladem může být přidavek boritanu zinečnatého k retardérům hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin, který se nám projeví při analýze metodou DTA. Na křivce DTA pouze s přidavkem kovového hydroxidu, jsou viditelné pouze endotermní přechody. Ovšem na DTA křivce, kde je přidán také zinečnatan boritý, pozoruje při vyšších teplotách vznik exotermního píku, který značí vznik nové krystalické fáze boritanu hořečnatého (Obr.1.) [12].



Obrázek 1 - DTA křivka [12].



## 2.1 DTA

Objev této metody se datuje do roku 1878. Jejím objevitelem byl Le Chatelier [14,15].

### 2.1.1 Podstata metody

Podstatou této metody je zaznamenávání tepelného rozdílu mezi srovnávacím neboli referenčním vzorkem a měřeným vzorkem za lineárně se zvyšující teploty. Pro srovnávací vzorek platí podmínka, že v rozmezí měřených teplot v něm neprobíhají žádné děje spojené s pohlčováním nebo uvolňováním tepla. V měřeném vzorku by naopak k těmto procesům mělo docházet. Měření je uskutečněno většinou ohřevem, ovšem může být použito také chlazení. Jedná se tedy o měření změny teploty za jednotku času. Důsledkem změny teploty jsou fyzikální a chemické procesy, které se projevují již zmíněným pohlčováním nebo uvolňováním tepla. Za pomoci těchto procesů můžeme následně identifikovat měřený materiál, například z teploty tání. Mezi fyzikální procesy, které uvolňují energii, řadíme sublimaci, odpařování, krystalizaci, absorpci a desorpci. Z chemických procesů mohou probíhat oxidačně redukční reakce, dehydratace, chemisorpce a jiné [14,16].

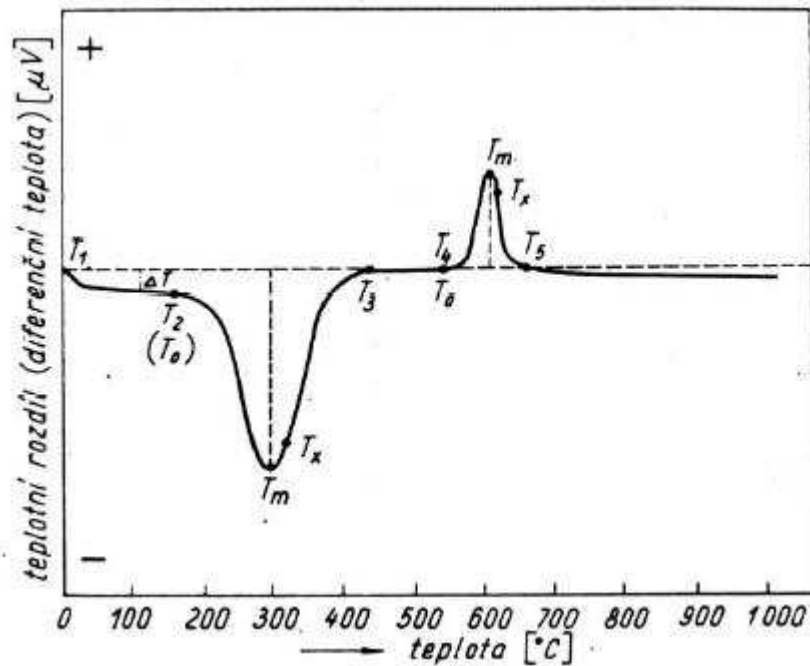
### 2.1.2 Měřicí zařízení

Zařízení pro měření DTA se skládá z pěti součástí. Jsou jimi zdroj tepla, kterým je odporová píčka. Zařízení pro lineární vzestup teploty, jenž se obvykle pohybuje v rozmezí 5 - 20°C/min. Nosič vzorku je kelímek vyrobený nejčastěji z kovového materiálu. Pro nižší teploty, do 600°C, jsou nejčastěji používány hliníkové pánvičky. Ty jsou dostačující pro většinu organických látek. Pro vyšší teploty, nad 600°C, ovšem musíme použít pánvičky platinové. Ty mají uplatnění zejména u anorganických látek. Posledním elementem je čidlo, které slouží k měření rozdílu teplot mezi vzorkem a srovnávací látkou (termočlánek) [16].

### 2.1.3 Měření

Výsledné rozdíly teplot se zaznamenávají na termoanalytické křivce zobrazují píky, což jsou efekty vyvolané každou teplotní změnou mezi měřeným a srovnávacím materiálem. Píky jsou dvojího druhu podle povahy vzniklého procesu, endotermní a exotermní. Endotermní pík se na křivce vytvoří při spotřebovávání tepla. Typickým příkladem pro tento

jev je teplota tání. Exotermní pík můžeme na křivce zpozorovat při uvolňování tepla. Jedná se například o pyrolýzu měřeného materiálu. Abychom tyto píky mohly vyhodnocovat, potřebujeme znát 3 základní veličiny, jimiž jsou poloha, velikost a tvar tepelného efektu. Ty jsou určovány z teploty počátku, vrcholu a plochy píku [16].



Obrázek 2 - Idealizovaná DTA křivka [14].

#### 2.1.4 Faktory ovlivňující přesnost měření

Podle charakteru je můžeme rozdělit do tří skupin:

- faktory instrumentálního charakteru, které jsou spojeny s měřicím zařízením,
- faktory metodické, které se zabývají způsobem provedení měření
- vlastnosti zpracovávaných látek, mezi které řadíme fyzikální a chemické vlastnosti nejen měřené látky, ale také srovnávací [16].

#### 2.1.5 Využití DTA

DTA můžeme použít jak v průmyslu polymerů, ale také v keramickém a k určování kvality v těžkém průmyslu. U studia polymerů slouží zejména k charakterizaci fyzikálních přechodů a polymerních reakcí. V těžkém průmyslu je tato metoda použitelná díky své schopnosti

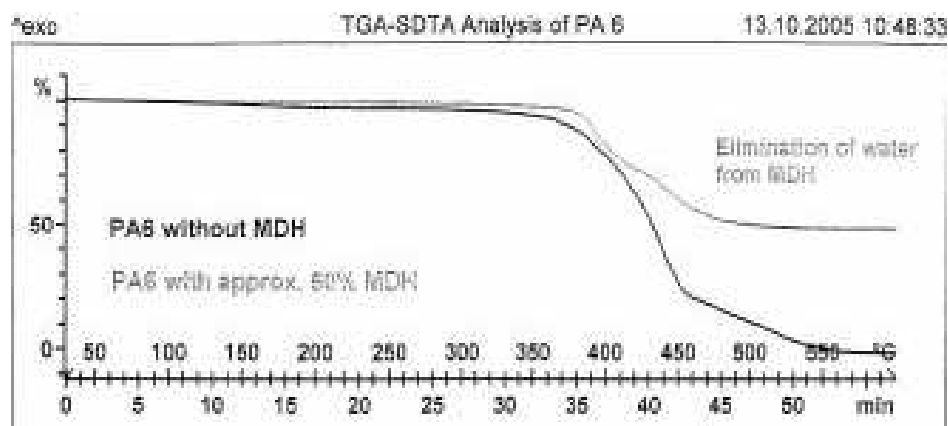
analyzovat vzorky při vysokých teplotách Jako konkrétní příklad můžeme uvést stanovení fázových transformací různých typů oceli [14,16].

## 2.2 Termogravimetrie (TGA)

### 2.2.1 Podstata metody

Metoda TGA je založena na měření změny hmotnosti vzorku, ke které dochází důsledkem ohřevu. Vzájemnost teploty je obvykle lineární. Výsledkem je následné vyhodnocení změny hmotnosti v čase a teplotě. Záznamem je TG křivka [14,16].

$$W = f(t, T)$$



Obrázek 3 - TGA křivka [8].

### 2.2.2 Měření

Provádí se pomocí termováhy, které zaznamenávají reakce na úbytky či přírůstky hmotnosti v závislosti na teplotě nebo čase. Změny hmotnosti se následně zaznamenávají v termogravimetrické křivce [14].

### 2.2.3 Faktory ovlivňující přesnost měření

Obdobně jako u DTA je můžeme dělit na tři skupiny:

- vlivy plynoucí z vlastností použitého konstrukčního materiálu a celkové koncepce zařízení, které jsou spojeny s měřícím zařízením,
- vlivy metodické a konstrukční, mezi které řadíme zejména rychlost ohřevu a přenosu tepla nebo také vliv atmosféry reakčního prostoru,

- vlivy fyzikálních a chemických vlastností vzorku, mezi které patří velikostí navážky nebo také zrnitost vzorku [16].

#### 2.2.4 Využití TGA

Využití této metody vyplývá z její podstaty, že při změně teploty dochází k uvolňování či vázání plynných látek ze substancí. Díky tomuto jevu je následně možné identifikovat složení látky, obsah přísad a jejich vliv na vlastnosti. Konkrétně tato metoda slouží k identifikaci a termické stabilitě polymerů, složení kopolymerů a směsí, analýze aditiv v polymerech či vláknech. Pomocí posledního uvedeného příkladu zjišťujeme obsah přísad, které mají vliv na zlepšení vlastností především polymerních látek. Z přísad zlepšujících tepelnou odolnost se jedná o plniva, stabilizátory či retardéry hoření [13].

### 2.3 Infračervená (IČ) spektroskopie

IČ patří mezi metody absorpční. Je založena na interakci elektromagnetického záření o vlnočtu  $10\text{-}10000\text{ cm}^{-1}$  s měřeným vzorkem. Následkem absorpce elektromagnetického záření v infračervené oblasti spektra nastane změna vibračních a rotačních stavů molekuly. Energie tohoto záření je dostačující na to, aby molekuly při absorpci změnilly svůj rotační či vibrační stav. Tato změna se může uskutečnit pouze přechodem mezi dvěma stavy charakterizovanými různými vibračními či rotačními čísly.

Infračervená část spektra se rozděluje na tři oblasti. Blízkou, s vlnočtem  $12500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ , střední s vlnočtem  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  a vzdálenou, s vlnočtem  $400\text{-}10\text{ cm}^{-1}$  [17].

#### 2.3.1 Podstata metody

Za normálních podmínek se většina molekul nachází v základním vibračním stavu ( $\nu = 0$ ). K uskutečnění přechodu do vyšší energetické hladiny je potřebná absorpce fotonu. Nejčastěji se vyskytují fundamentální přechody, což jsou přechody do vibračního stavu charakterizovaného kvantovým číslem  $\nu = 1$ . Dalším typem přechodů, jsou horké přechody. To jsou přechody z hodnot kvantového čísla 1 a větších spojené se změnou vibračního stavu  $\Delta\nu = 1$ . Přechod ze základního stavu ( $\nu = 0$ ) do stavu  $\nu = 2, 3$ , to znamená změny  $\Delta\nu = 2, 3$ , je charakterizován svrchní frekvencí. Existencí právě těchto přechodů potvrzuje skutečnost, že model harmonického oscilátoru není zcela vyhovující pro reálné molekuly. K tomuto zjištění se došlo na základě teorie, která byla odvozená z kvantové mechaniky.

Vyplývá z ní, že při vibračních přechodech může dojít pouze ke změně kvantového čísla o jednotku,  $\Delta v = \pm 1$ . Se zvyšující se hodnotou  $\Delta v$  klesá pravděpodobnost výskytu svrchních frekvencí. Ve spektru se následně projeví málo intenzivními pásy ve srovnání s přechody fundamentálními. Současnou změnou dvou vibračních kvantových čísel u víceatomových molekul vzniká kombinační přechod. Z kvantové mechaniky tedy odvodíme vzorec pro výpočet energie vibrace (3) [17].

$$E_v = \left( v + \frac{1}{2} \right) \cdot h \cdot \nu_0 \quad (3)$$

K interakci infračerveného záření s molekulou může dojít pouze za podmínky, že během absorpce dojde ke změně dipólového momentu. Tato podmínka není splněna u homonukleárních molekul. Tyto molekuly mají ve všech vibračních stavech dipólový moment roven nule, tudíž neabsorbují infračervené záření. Podmínku splňují víceatomové molekuly. Samotná existence permanentního dipólového momentu molekuly ovšem není pro splnění podmínky interakce či aktivity dané vibrace nezbytná. Klíčovou roli pro aktivitu má symetrie molekuly. Ta je popsána operacemi symetrie, což jsou děje, kterými se převede molekula do tvaru, který nelze od původního tvaru rozeznat. Molekula může mít čtyři prvky symetrie. Jsou jimi rovina symetrie, rotační osa symetrie, rotačně reflexní osa symetrie a střed symetrie [18].

Základní vibrace se vyznačují tím, že poloha těžiště se při vibracích nemění. Vibrace dělíme do dvou základních typů na valenční a deformační. Valenční vibrace souvisí s prodlužováním a zkracováním vzdálenosti od jader. Úhly mezi vazbami se ovšem nemění. Tento typ vibrací můžeme dále dělit na symetrické a asymetrické. U deformačních vibrací naopak dochází ke změně úhlu mezi vazbami a vzdálenosti jader se nemění. Deformační vibrace mohou být rovinné a mimorovinné [17,18].

### 2.3.2 Měřicí zařízení

Měření se provádí na dvoupaprskových přístrojích – infračervených spektrometrech. Tento přístroj se skládá ze zdroje záření. Tím je buď Globar nebo Nernstův hořák, které emitují infračervené záření elektrickým proudem na teplotu 1500°C nebo 1700°C. Druhou součástí jsou kyvety. Umožňují použití podle druhu vzorku. Máme plynové kyvety, které se používají na analýzu par kapalin a kyvety pro kapalné roztoky. Dále mohou být kyvety rozkládací a nerozebíratelné. Třetí součástí je fotometr, který zabezpečuje automatické vyrovnávání

intenzit měrného a referenčního paprsku pomocí kompenzační clony. Čtvrtou součástí je monochromátor, který se skládá ze vstupní a výstupní štěrbin, vlastního disperzního zařízení a zobrazovací optiky. Jako vlastní disperzní zařízení se používá hranol nebo mřížka. Optický materiál je NaCl, KBr a podobných solí a je nutné ho chránit před vlhkostí. Pátou součástí je detektor infračerveného záření. Tím bývá nejčastěji termoelektrický článek, ale je možno použít také fotoelektrický či pneumatický detektor. Na detektor střídavě dopadají měrný a referenční paprsek [17].

### 2.3.3 Měření

Infračervená spektra můžeme měřit pro látky všech skupenství, v substanci ve směsi nebo roztoku. Vzorky ovšem musí být vhodně připraveny. Při měření plynů a par kapalin se vzorek nechá expandovat do kyvety. Toto měření se používá při analýze prchavých látek. Měření čistých kapalin se provádí nanášením tenkého filmu látky mezi dvě destičky z optického materiálu. Na měření tuhých látek se používají metody KBr tablety a ATR technika.

- KBr technika, jejíž podstatou je lisování směsi rozetřené analyzované látky s KBr. Touto technikou získáme tablety, které se vkládají do kyvety [17].
- ATR technika využívá při měření krystalu s dostatečně vysokým indexem lomu. Krystal je nejčastěji vyroben ze selenidu zinečnatého ZnSe. Na krystal je umístěn vzorek, který s ním musí být v dokonalém kontaktu. Následně je přiveden do krystalu svazek paprsků tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce úplného odrazu. Výsledné spektrum se získá absorpcí záření o určité frekvenci měřeným vzorkem [19].

Měření probíhá pomocí infračerveného spektrometru, který kompenzuje kolísání záře zdroje, umožňuje kompenzační měření spekter, automaticky kompenzuje vodní páru a oxid uhličitý ze vzduchu i absorpci rozpouštědla. Měření započne vyzářením paprsků ze zdroje, které se rozštěpí na dva shodné svazky. Svazky následně procházejí kyvetami. Jeden kyvetou se vzorkem neboli měrnou a druhý kyvetou s rozpouštědlem neboli srovnávací.

Kvalitu infračerveného spektrometru hodnotíme podle rozsahu vlnočtů, ve kterém se pracuje, jeho rozlišovací schopnosti a reprodukovatelnosti naměřených hodnot absorbance či transmitance [18].

### 2.3.4 Využití IČ

IČ slouží k identifikaci látek a určení její struktury. Používá se v kvalitativní i kvantitativní analýze.

Základem kvalitativní analýzy je přiřazení absorpčních pásů charakteristickým vibračním molekuly. Z infračerveného spektra se získají informace o funkčních skupinách v molekule a také o jejich uspořádání. Může se použít v kombinaci s NMR, spektroskopií UV/VIS, hmotnostní spektroskopií a především s Ramanovou spektroskopií. Může se také použít ke zjišťování fyzikálních a termodynamických veličin chemických reakcí

Kvantitativní vyhodnocení spektra se řídí vztahem mezi koncentrací a měřenou veličinou (absorbance nebo transmittance), který je definován Lambert-Beerovým zákonem [18].

## 2.4 Zkoušení mechanických vlastností

Měření mechanických vlastností se používá pro získání informací potřebných ke kontrole technologie výroby nebo také kvality materiálu. Mezi nejčastěji používané metody patří zkouška tahem [20, 21].

### *Zkouška tahem*

Zkouška tahem patří mezi statické zkoušky, to znamená, že při ní sledujeme chování materiálu za působení klidných, plynule a spojitě se měnících sil, bez rázů, při současném zjišťování závislosti mezi působící silou a deformací zkušebního vzorku. Zatěžování zkušebního tělesa pokračuje plynule až do jeho přetržení. Z naměřených hodnot můžeme zjistit modul pružnosti, mez pružnosti, mez pevnosti, mez kluzu, tažnost a kontrakce. Hodnotu modulu pružnosti, který bývá také označován jako Youngův modul pružnosti v tahu, můžeme vypočítat z Hookova zákona (4), ve které je vyjádřen jako podíl napětí ku deformaci a odpovídá směrnici přímky z diagramu síla-poměrné celkové prodloužení [20, 21].

$$E = \frac{R}{\varepsilon} \quad (4)$$

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**



### 3 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem této diplomové práce je analyzovat tepelné chování zkoumaných polymerních směsí obsahujících různé retardéry hoření metodami termické analýzy, diferenciální termickou analýzou (DTA) a termogravimetrickou analýzou (TGA). Vyhodnotit účinky retardace hoření jednotlivých typů retardérů a porovnat jejich účinnost v závislosti na použitém polymerním materiálu a následně po termické analýze provést mikroskopická měření.

Dále charakterizovat materiály z hlediska strukturního pomocí IČ spektroskopie a porovnat mechanické vlastnosti polymerních směsí s přídavkem a bez přídavku retardéru hoření.

## 4 PRAKTICKÁ ČÁST

### 4.1 Použité přístroje a zařízení

- DTG - 60 firmy SHIMADZU - Diferenciální termogravimetrický analyzátor



Obrázek 4 - DTG - 60/60H firmy SHIMADZU [22].

Přístrojem *DTG - 60* je možno měřit v rozsahu teplot 20 -1100°C při rychlostech ohřevu 0,5-50°C/min, v atmosféře vzduchu nebo inertní atmosféře (N<sub>2</sub>). Měřený vzorek může být v pevném nebo kapalném stavu, ale nesmí během zahřívání uvolňovat toxické látky a jeho maximální navážka může být 1g. Vzorek je vážen s přesností na 0,001mg s měřícím rozsahem ±500mg, měření probíhá s přesností ±1% [22].

- **FT-IR + infračervený mikroskop SHIMADZU: FTIR-8201PC + AIM-8000R Infrared Microscope**



Obrázek 5 - *FTIR-8201PC + AIM-8000R Infrared Microscope [22].*

- **Nikon eclipse 50i**



Obrázek 6 - *Mikroskop Nikon eclipse 50i* [23].

- **Trhací stroj Ultra-High-precision Universal Testing Machines AG-X SHIMADZU.**



Obrázek 7 - *Ultra-High-precision Universal Testing Machines AG-X SHIMADZU* [22].

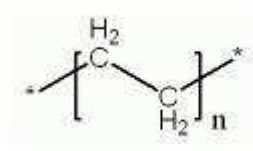
Trhací stroj umožňuje měření modulu pružnosti při namáhání v tahu, v ohybu, v tlaku, peel [22].

## 4.2 Popis měřených materiálů

Při sledování retardace hoření metodami TA byly použity tyto vzorky: nízkohustotní polyethylen (LDPE), vysokohustotní polyethylen (HDPE), polypropylen (PP) a směsi retardérů hoření B10741, B10745, B10821, B10825.

### Polymerní matrice

#### 4.2.1 Nízkohustotní polyethylen (LDPE)



Obrázek 8 - Strukturní vzorec LDPE [25].

Pro měření byly použity vzorky z firmy Slovnaft Bratislava s označením BRALEN

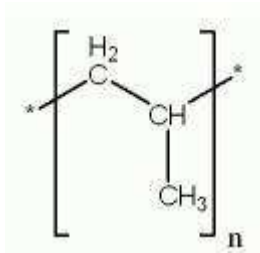
RA2-63. Vzorek pro TA měření byl ve formě bezbarvé, průsvitné, houževnaté zakulacené granulky o průměru  $(3,928 \pm 0,011)$  mm a hmotnosti 9,363 mg. Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bezbarvé průsvitné destičky o rozměrech 125x125x1 mm, které byly připraveny lisováním na ručním lisu

Nízkohustotní polyethylen je nejstarší typ polyethylenu. Vyrábí se radikálovou polymerací za vysokých tlaků, která se provádí buď v trubkových nebo míchaných reaktorech. Je silně rozvětvený, díky čemuž je měkký, pevný a ohebný.

Hustota LDPE se pohybuje mezi  $915-935 \text{ kg/m}^3$ , teplota tání  $105-115^\circ\text{C}$ , krystalinita 50-70%, elastický modul 200-400 MPa, má dobré tokové vlastnosti, naopak jeho mechanické vlastnosti jsou poměrně špatné [24,25,26].

Lineární nízkohustotní polyethylen (LLDPE) má teplotu tání oproti LDPE o  $10-15^\circ\text{C}$  vyšší a jeho elastický modul je 250-700 MPa [27, 28].

#### 4.2.2 Vysokohustotní polyethylen (HDPE)



Obrázek 9 - *Strukturní vzorec HDPE [29].*

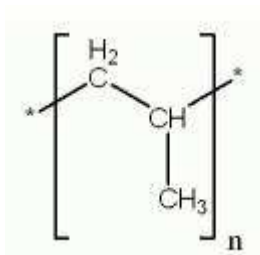
Pro měření byly použity vzorky z firmy Unipetrol Litvínov s označením Liten BB10. Vzorek pro TA měření byl ve formě bílé, matné, neprůsvitné granulky o průměru  $(3,112 \pm 0,004)$  mm a hmotnosti 10,260 mg. Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bezbarvé průsvitné destičky o rozměrech 125x125x1 mm, které byly připraveny lisováním na ručním lisu.

Vysokohustotní polyethylen je nejvíce tvrdý a zároveň nejméně ohebný typ polyethylenu. Vyrábí se iontovou polymerací.

Hustota HDPE se pohybuje mezi  $954\text{-}970 \text{ kg/m}^3$ , teplota tání  $125\text{-}136^\circ\text{C}$ , krystalinika

$65\text{-}95\%$ , elastický modul  $700\text{-}1400 \text{ MPa}$ , má dobré tokové vlastnosti, vysoké mechanické vlastnosti, vysokou odolnost vůči rozpouštědlům a vroucí vodě [24, 29, 30].

#### 4.2.3 Polypropylen (PP)



Obrázek 10 - *Strukturní vzorec PP [31].*

Pro měření byly použity vzorky z firmy Unipetrol Litvínov s označením Mosten 55 514.

Vzorek pro TA měření byl ve formě bezbarvé, průsvitné granulky o průměru

(3,253±0,007) mm a hmotnosti 13,357 mg. Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bezbarvé průsvitné destičky o rozměrech 125x125x1 mm, které byly připraveny lisováním na ručním lisu.

Polypropylen je druhý nejvýznamnější polyolefin. Vyrábí se polymerací iontovou srážecí, blokovou a v plynné fázi.

Hustota PP se pohybuje mezi 905-912 kg/m<sup>3</sup>, teplota tání 170°C, krystalinita 55-70%, elastický modul 1100-1500 MPa, má vynikající elektrické vlastnosti, je snadno recyklovatelný, vysoce odolný vůči korozi, má nízkou rozpustnost, průzračnost a houževnatost, ale také nižší mechanické vlastnosti, odolnost proti rozpouštědlům a povětrnosti [24,31].

### **Polymerní materiály obsahující retardéry hoření**

#### **4.2.4 B 10 741**

Pro měření byly použity vzorky z Polymerního institutu Brno. Vzorek pro TA měření byl ve formě bílého s lehce nažloutlým nádechem, na jedné straně zploštělého neprůhledného, neprůsvitného válečku o průměru (3,541±0,008) mm a hmotnosti 11,109 mg. Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bílé, lehce nažloutlé neprůhledné destičky o rozměrech 125x125x1 mm, které byly připraveny lisováním na ručním lisu. Z těchto destiček byly následně vyseknuty pásy o rozměrech 100x10x1 mm pro měření mechanických vlastností na trhačce.

B 10 741 je kompozitní materiál na bázi nízkohustotního polyethylenu, plněný především retardérem hoření Mg(OH)<sub>2</sub>.

Tabulka 1 - Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 741.

Složka	Hmot.%
Escorene LL 6301RQ	26,3
Escorene LL 1004YB	3,4
Engage 8200	5
Irganox B225	0,3
Magnifin H5	65

Escorene LL 6301RQ je typický komerčně používaný lineární nízkohustotní polyethylen s hustotou nižší než  $930 \text{ kg/m}^3$  [32].

Escorene LL 1004YB je LLDPE nabízející vynikající tepelnou stabilitu, která může být zvětšena kombinací s jiným typem LLDPE [33].

Engage 8200 polyolefinový elastomer je kopolymer ethylen-okten, který má vynikající točkový charakteristiky a dobře se uplatňuje v širokém okruhu aplikací termoplastických elastomerů. Poskytuje skvostný dopad na vlastnosti PP a PE, zvláště v aplikacích vyžadujících mírně vyšší tok taveniny. Má vynikající elektrické vlastnosti, a když je zesíťovaný, vykazuje také odolnost proti stárnutí a povětrnosti [34].

Irganox B225 je tepelný systém stabilizátoru součinné směsi IRGAFOX 16 A IRGANOS 1010. Má vysoký obsah fenolických antioxidantů. Používá se v polyolefinech a v kopolymerech olefinů jako jsou polyethylen, polypropylen, polybuten a ethylen-vinylacetátové kopolymery. Směsi mohou být také používány v inženýrských polymerech, polyuretanech, elastomerech, lepidlech a dalších organických substrátech. Může být také použit ve směsi se světelnými stabilizátory TINUVIN a CHIMASSORB [35].

Magnifin H5 je hydroxid hořečnatý s vysokým stupněm čistoty používaný jako retardér hoření přidávaný do polymerní matrice. Doporučuje se na aplikace, při kterých potřebujeme retardér hoření, který produkuje nízké množství kouřových emisí a má vysokou tepelnou stabilitu. Proces retardace hoření má za následek vznik vysoce čistého MgO s pravidelnou krystalickou formou vyžadovaný u aplikací pro plasty a gumy [36].

#### 4.2.5 B 10 745

Pro měření byly použity vzorky z Polymerního institutu Brno. Vzorek pro TA měření byl ve formě bílého, na jedné straně zploštělého neprůhledného, neprůsvitného válečku o průměru  $(3,322 \pm 0,004) \text{ mm}$  a hmotnosti  $10,784 \text{ mg}$ . Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bílé neprůhledné destičky o rozměrech  $125 \times 125 \times 1 \text{ mm}$ , které byly připraveny lisováním na ručním lisu. Z těchto destiček byly následně vyseknuty pásy o rozměrech  $100 \times 10 \times 1 \text{ mm}$  pro měření mechanických vlastností na trhačce.

B 10 745 je kompozitní materiál na bázi nízkohustotního polyethylenu, plněný především retardérem hoření MDH.



Tabulka 2 - Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 745.

Složka	Hmot.%
Escorene LL 6301RQ	26,3
Escorene LL 1004YB	3,4
Engage 8200	5
Irganox B225	0,3
Magnifin H5HV	65

Magnifin H5HV je hydroxid hořečnatý modifikován polymerní povrchovou úpravou. Je šetrný k životnímu prostředí, bez halogenů, netoxický, inertní, recyklovatelný a je vysoce čistý ( $>99,8\%$   $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ;  $\leq 0,3\%$  vlhkosti) [37, 38].

#### 4.2.6 B 10 821

Pro měření byly použity vzorky z Polymerního institutu Brno. Vzorek pro TA měření byl ve formě bílého neprůhledného, neprůsvitného válečku o průměru  $(3,169 \pm 0,003)$  mm a hmotnosti 10,414 mg. Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bílé neprůhledné destičky o rozměrech 125x125x1 mm, které byly připraveny lisováním na ručním lise. Z těchto destiček byly následně vyseknuty pásy o rozměrech 100x10x1 mm pro měření mechanických vlastností na trhačce.

Tabulka 3 - Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 821.

Složka	Hmot.%
HDPE Liten BB 38	74,7
Irganox B 225	0,3
ADK FP 2200	25

HDPE Liten BB 38 je kopolymer se střední distribucí molekulové váhy, který vykazuje dobrou rázovou pevnost a houževnatost. Jeho typickou aplikací je výroba kontejnerů o objemu až 5 litrů [39].

ADK FP 2200 je retardér hoření na bázi fosforu dusíku, který nabízí velmi dobrou retardaci hoření, zajišťuje vynikající odolnost proti vodě a vykazuje velmi dobrou barevnou stálost [40].

#### 4.2.7 B 10 825

Pro měření byly použity vzorky z Polymerního institutu Brno. Vzorek pro TA měření byl ve formě bílého s lehce nažloutlým nádechem, na jedné straně zploštělého neprůhledného, neprůsvitného válečku o průměru  $(2,928 \pm 0,003)$  mm a hmotnosti 11,035 mg Pro IČ měření byly použity vzorky ve formě bílé neprůhledné destičky o rozměrech 125x125x1 mm, které byly připraveny lisováním na ručním lisu. Z těchto destiček byly následně vyseknuty pásy o rozměrech 100x10x1 mm pro měření mechanických vlastností na trhačce.

Tabulka 4 - *Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 825.*

Složka	Hmot.%
PP EH 501	69,7
Irganox B 225	0,3
ADK FP 2200	30

PP EH 501 je blokový kopolymer s tepelnou aditivací a obsahem nukleačního činidla. Typ je určen pro vytlačování desek, profilů a trubek pro beztlaké aplikace, je vhodný rovněž pro vyfukování lahví; uvedený typ lze použít i pro výrobu různých kompaundů, zejména pro automobilový průmysl [41].

### 4.3 Podmínky měření

#### *Termické metody*

Měření všech vzorků probíhalo v atmosféře dusíku (50ml/min) při rychlosti ohřevu 10°C/min v teplotním intervalu 40-600°C.

*Infračervená spektroskopie*

Měření probíhalo při laboratorní teplotě při vlnočtech v rozmezí 600 až 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

*Mechanická analýza*

Měření probíhalo při laboratorní teplotě, vzdálenost čelistí byla 50 mm a posuv čelisti 20 mm/min.

## 5 VÝSLEDKY A DISKUZE

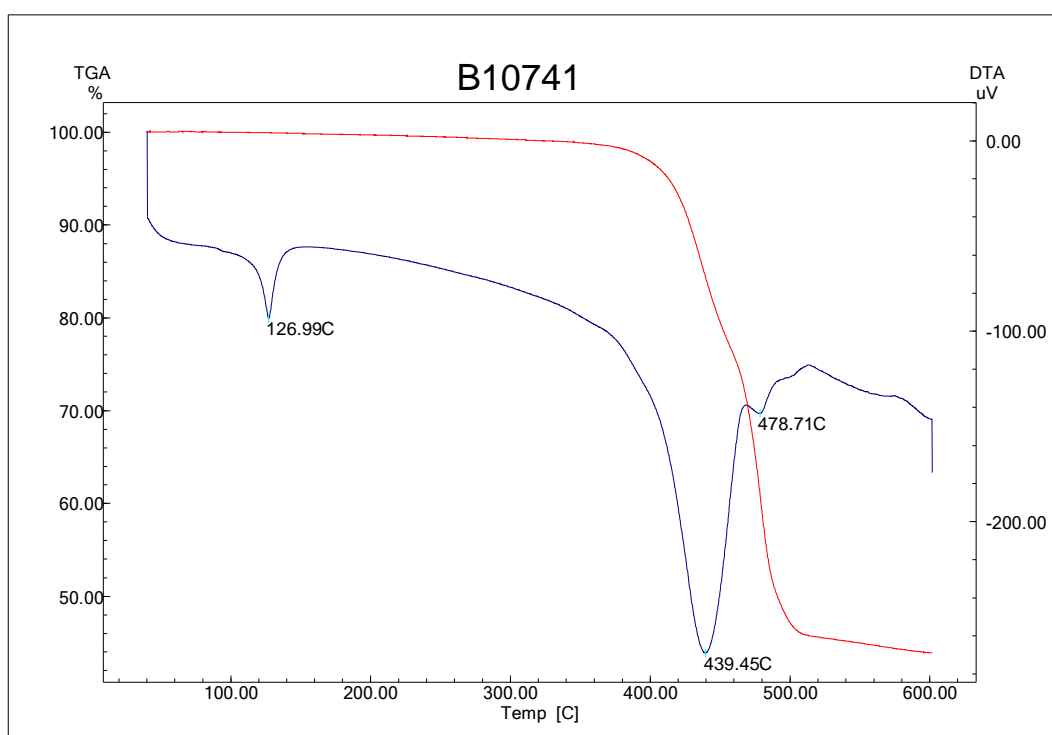
Vzorky polymerních materiálů byly analyzovány termickými metodami TGA (výsledky měření u polymerních materiálů obsahujících retardéry hoření byly porovnávány s materiálovými listy) a DTA, které nám mohou dát uspokojivé informace týkající se účinku retardace hoření a složení materiálu. Pomocí infračervené spektroskopie byly určeny vibrační skupiny obsažené v řetězci, a protože přídavek retardérů hoření má za následek zhoršení mechanických vlastností, byla provedena také tahová zkouška

### 5.1 Termické metody

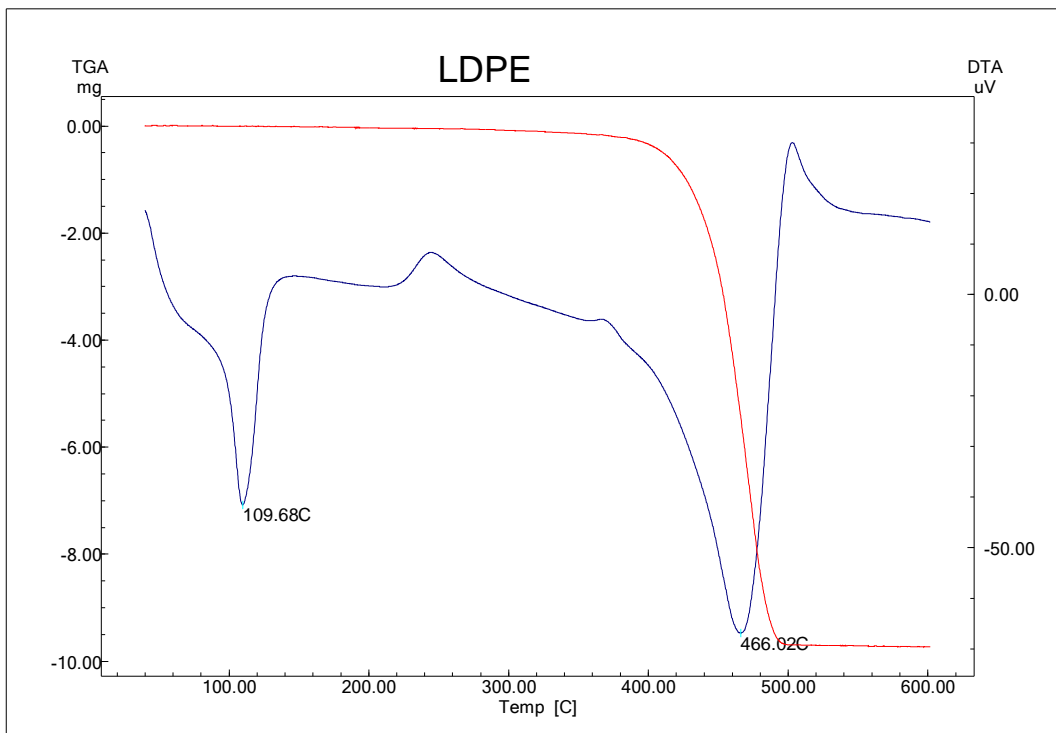
Při měření vzorku B10741 (Obr.11) se na termoanalytické (TA) křivce vyskytují 3 píky a to při teplotách 126,99°C, 439,45°C a 478,71°C. Pík při teplotě 126,99°C značí teplotu tání polymerní matrice, v tomto případě lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE), což si můžeme ověřit na křivce čistého polymeru (Obr.12). Na termoanalytické křivce čistého nízkohustotního polyethylenu (LDPE) se vyskytne pík při teplotě 109,68°C. Vzhledem k tomu, že LLDPE má o 10-15°C vyšší teplotu tání než LDPE, tak první pík u směsi i čistého polymeru odpovídá přibližně stejné teplotě tání polymeru. Druhý pík při teplotě 439,78°C, který není pozorován u čistého polymeru, vzniká z důsledku přidaného plniva retardéru hoření  $Mg(OH)_2$  a souvisí s reakcí jeho rozkladu (2). Zároveň je s tímto pikem spjat váhový úbytek v rozmezí teplot 309-439°C, jehož hodnota je 14,475% a odpovídá uvolnění vody z hydroxidu hořečnatého. Třetí pík, který je pozorován při teplotě 478,71°C, značí úplný rozklad polymerní matrice LLDPE, což je potvrzeno na termoanalytické křivce čistého polymeru. Tento degradační proces je také identifikován pomocí váhového úbytku hmotnosti na TGA křivce v rozmezí teplot 439-480°C, jehož hodnota je 25,619%. Třetí váhový úbytek nastává v rozmezí teplot 480-600°C, jehož hodnota je 15,177 %, souvisí s degradací přísadkových ostatních polymerních složek směsi B10741. Účinek retardéru hoření je patrný v porovnání s čistým nízkohustotním polyethylenem (Obr.13), který se do teploty 600°C zcela rozložil, ovšem směs B10741, ve které je polymer obohacen o retardér hoření, zdegradovala z 55,271%, což odpovídá obsahu polymerní složky a uvolněné vody z  $Mg(OH)_2$  [8, 24, 25, 26, 27, 28].

Tabulka 5 - Hmotnostní obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 741.

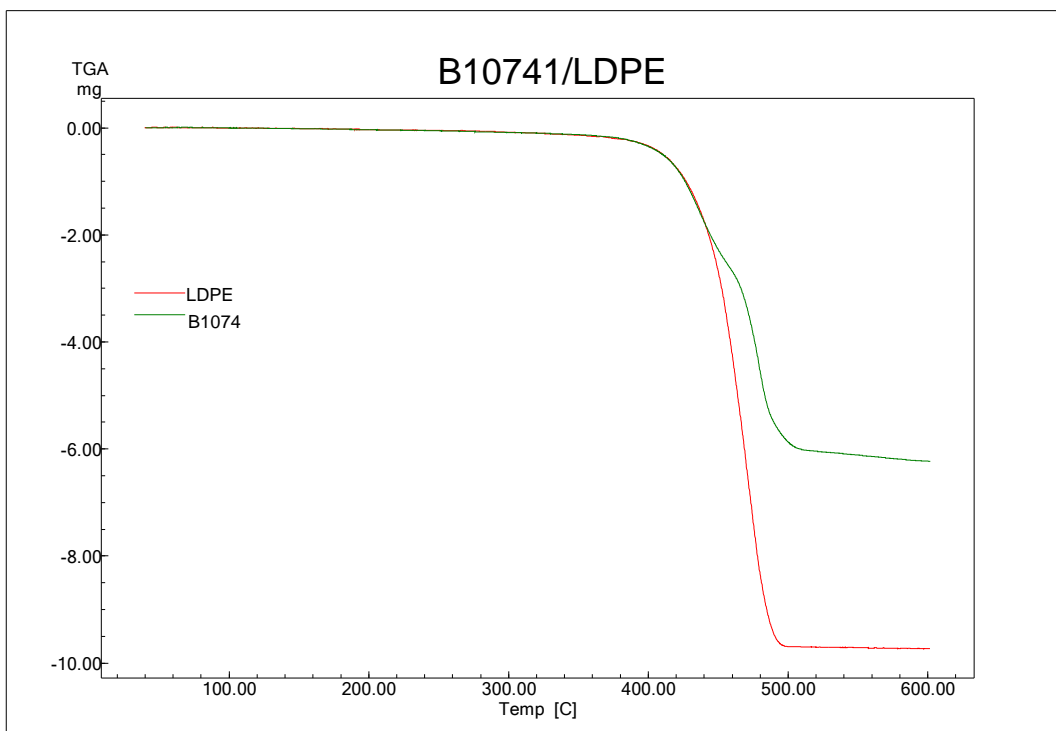
Složka	Hmot.%
Polymerní matrice	25,619
Ostatní polymerní složky	15,177
Retardér hoření	59,204



Obrázek 11 - Termoanalytická křivka vzorku B10741.



Obrázek 12 - Termoanalytická křivka LDPE.

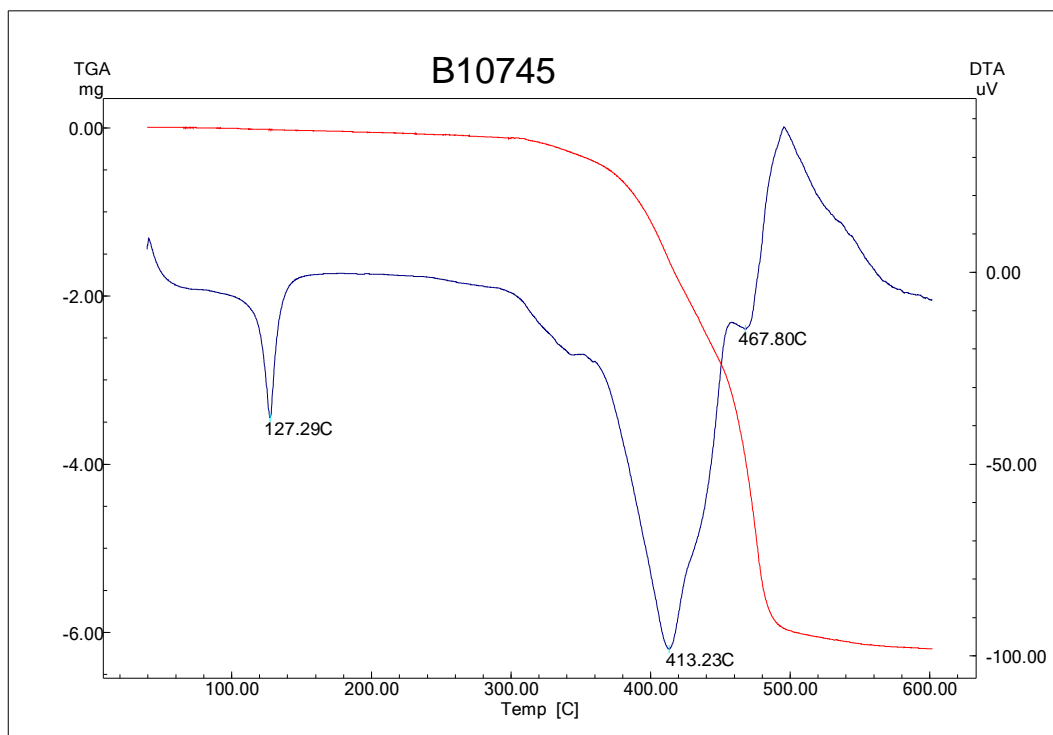


Obrázek 13 - Multi TGA křivky vzorků B1074/LDPE.

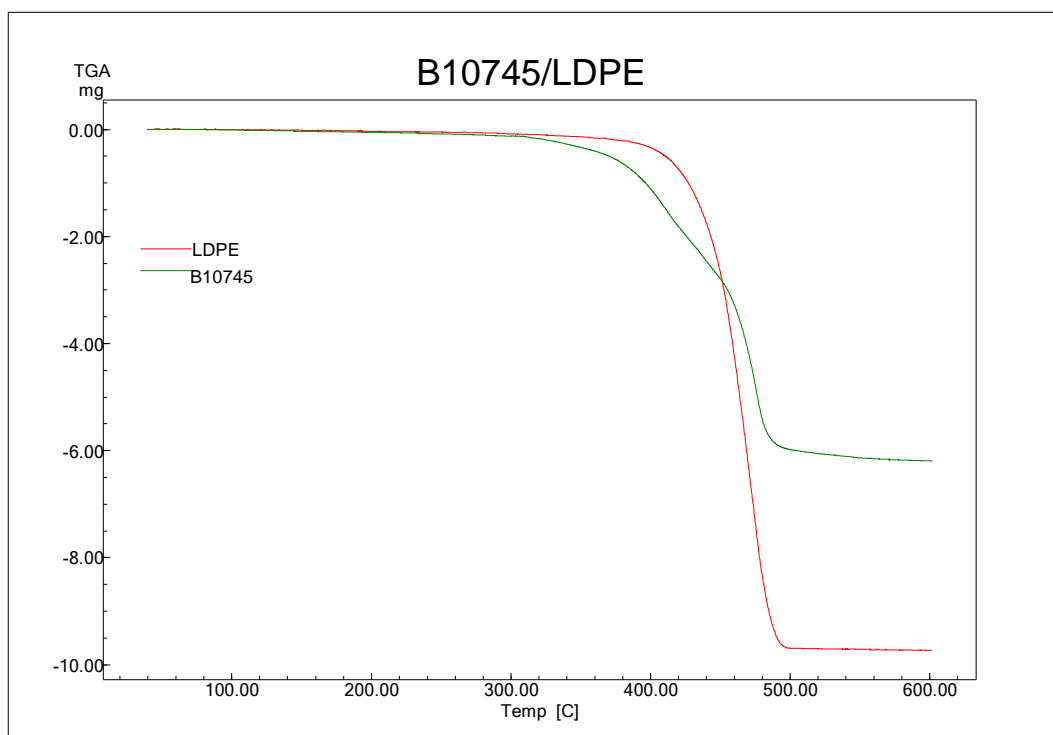
Při měření vzorku B10745 (Obr.14) na TA křivce můžeme pozorovat obdobné píky jako u směsi B10741. Vyskytují se zde tedy 3 píky a to při teplotách 127,29°C, 413,23°C a 467,80°C. Pík při teplotě 127,29°C je charakteristický pro teplotu tání polymerní matrice, konkrétně lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE). Tuto skutečnost si můžeme ověřit na křivce čistého polymeru (Obr.12). Pík při teplotě 413,23°C souvisí s uvolněním vody při rozkladu retardéru hoření hydroxidu hořečnatého. Množství uvolněné vody, které odpovídá úbytku hmotnosti na TGA křivce v rozmezí teplot 310-416°C, je 14,345%. Pík při teplotě 467,80°C související s úplným rozkladem polymerní matrice je vyšší u směsi B10745 než u čistého polymeru, což je důsledek přidavku retardační přísady. Obsah polymerní matrice ve směsi je určen hmotnostním úbytkem na TGA křivce v rozmezí teplot 416-473°C a jeho hodnota je 26,252%, což přibližně odpovídá procentuálnímu zastoupení LLDPE uvedeném v materiálovém listu směsi B10745. Třetí váhový úbytek, který je pozorován v rozmezí teplot 473-600°C a jehož hodnota je 15,625%, souvisí s degradací ostatních polymerních složek obsažených ve směsi B10745. Účinek retardéru hoření byl pozorován při porovnání s čistým nízkohustotním polyethylenem, který se do teploty 600°C zcela rozložil, na rozdíl od směsi B10745, ve které je polymer plněn retardérem hoření, která zdegradovala z 56,222% (Obr.15). Dále byly u směsi B10745 pozorovány píky při nižších teplotách než u směsi B10741, což může být způsobeno tím, že u směsi B10745 Mg(OH)<sub>2</sub> neobsahuje téměř žádnou vlhkost a povrch je modifikovaný polymerní povrchovou úpravou [8, 24, 25, 26, 27, 28].

Tabulka 6 - *Hmotnostní obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 745.*

Složka	Hmot.%
Polymerní matrice	26,252
Ostatní polymerní složky	15,625
Retardér hoření	58,123



Obrázek 14 - Termoanalytická křivka vzorku B10745.



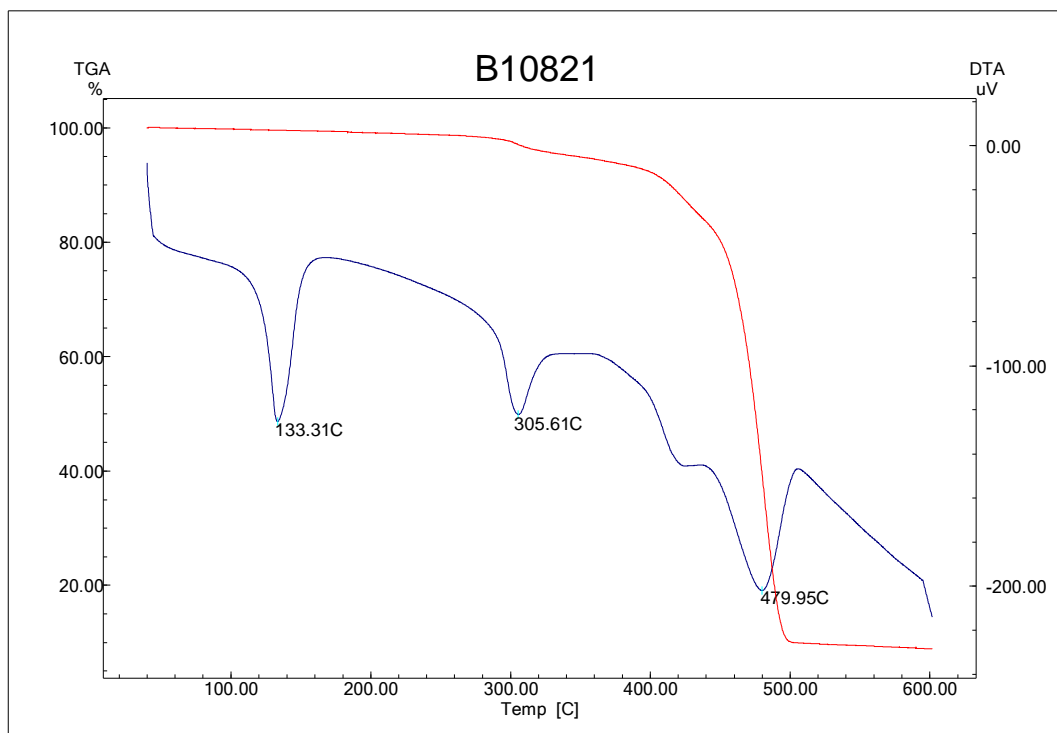
Obrázek 15 - Multi TGA křivky vzorků B10745/LDPE.



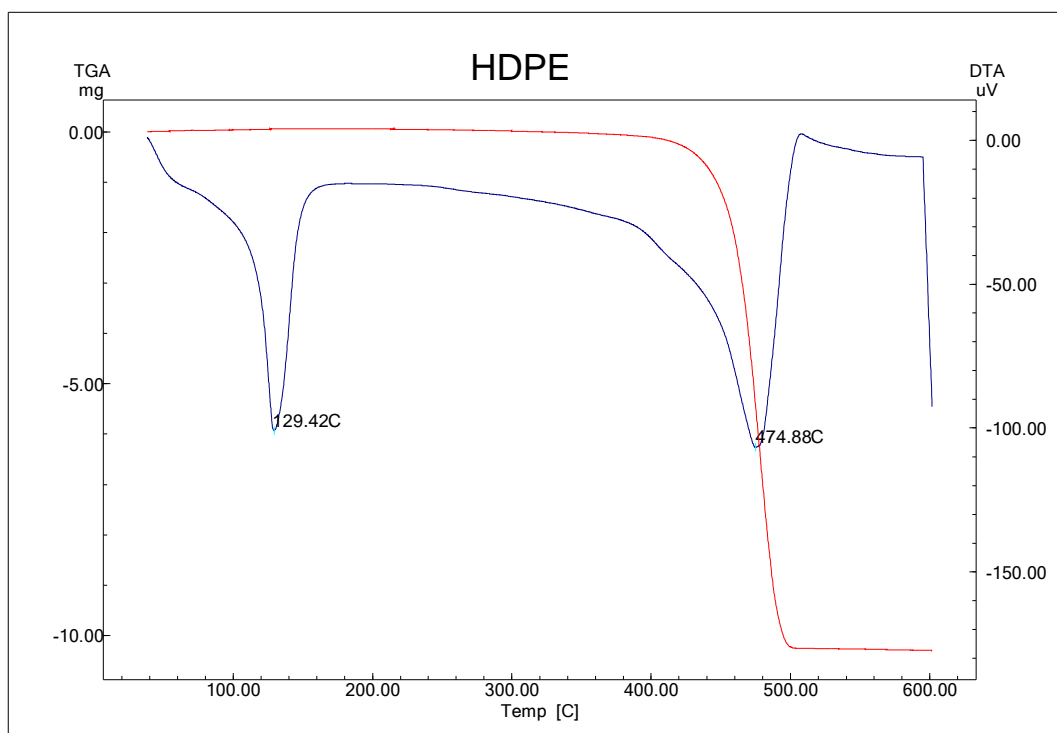
Při měření vzorku B10821 (Obr.16) se na TA křivce vyskytují 3 píky a to při teplotách 133,31°C, 305,61°C a 479,95°C. Pík při teplotě 133,31°C odpovídá teplotě tání polymerní matrice, v tomto případě vysokohustotního polyethylenu (HDPE), což si můžeme ověřit na křivce čistého polymeru (Obr.17). Na křivce čistého vysokohustotního polyethylenu (HDPE) se nám vyskytl pík při teplotě 129,42°C. Účinek retardéru hoření představuje pík při teplotě 305,61°C, při které dochází k rozkladu fosfátů a řetězců akrylu a akrylátů, které způsobují endotermní reakci a také vzniku uhlíkových krust zamezujících přístup kyslíku. S rozkladem fosfátu a řetězců akrylu a akrylátu také souvisí váhový úbytek na TGA křivce, který nastává v rozmezí teplot 296-355°C a jehož hodnota je 3,121%. Následný úbytek hmotnosti v rozmezí teplot 355-441°C, jehož hodnota je 11,408%, souvisí s prudkým rozkladem nestabilních uhlíkových krust. Třetí váhový úbytek, jehož hodnota je 74,467% a pozorujeme ho v rozmezí teplot 441-600°C, souvisí s úplnou degradací polymerní matrice, tedy vysokohustotního polyethylenu (HDPE), což potvrzuje pík při teplotě 479,95°C značící teplotu úplného rozkladu polymerní matrice. Pík při obdobné teplotě, konkrétně 474,88°C, pozorujeme také na křivce čistého vysokohustotního polyethylenu (HDPE), tudíž bylo vypořádováno, že ve směsi B10821 došlo k mírnému zvýšení teploty úplného degradace polymerní matrice, což může být způsobené přidáním retardéru hoření. Účinek retardéru hoření je patrný v porovnání s čistým vysokohustotním polyethylenem (Obr.18), který se do teploty 600°C zcela rozložil, oproti tomu směs B10821, která obsahuje retardér hoření na bázi fosforu, zdegradovala z 88,996% [11, 24, 29, 30].

Tabulka 7 - Hmotnostní obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 821.

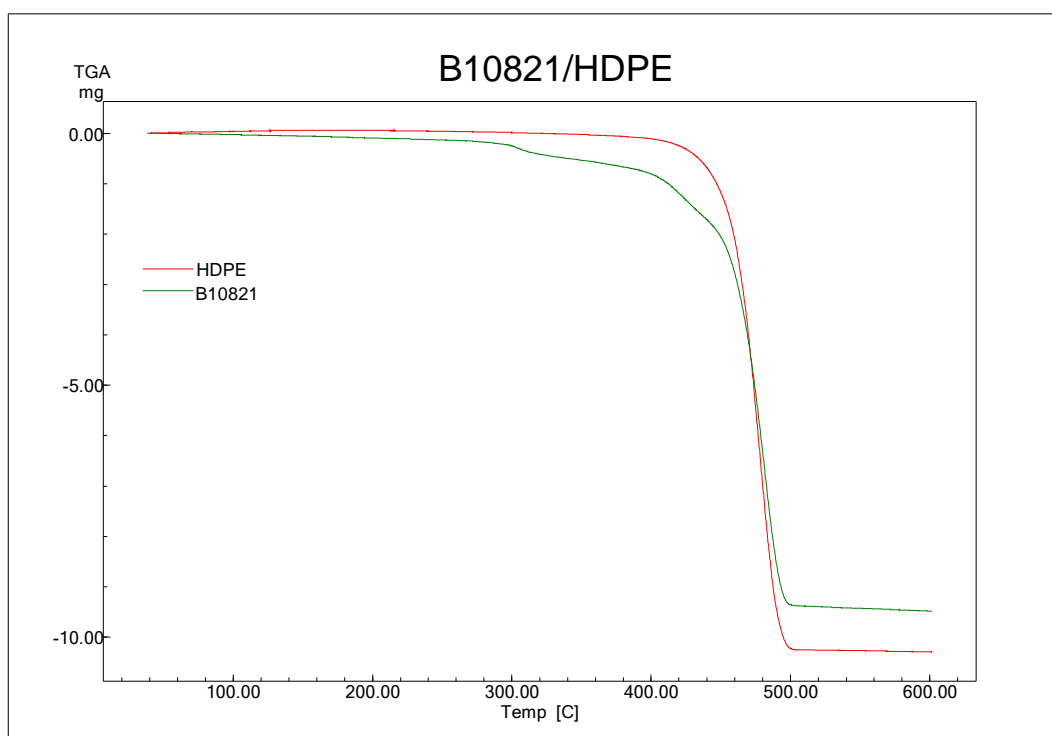
Složka	Hmot.%
Polymerní matrice	74,467
Retardér hoření	25,533



Obrázek 16 - Termoanalytická křivka vzorku B10821.



Obrázek 17 - Termoanalytická křivka HDPE.



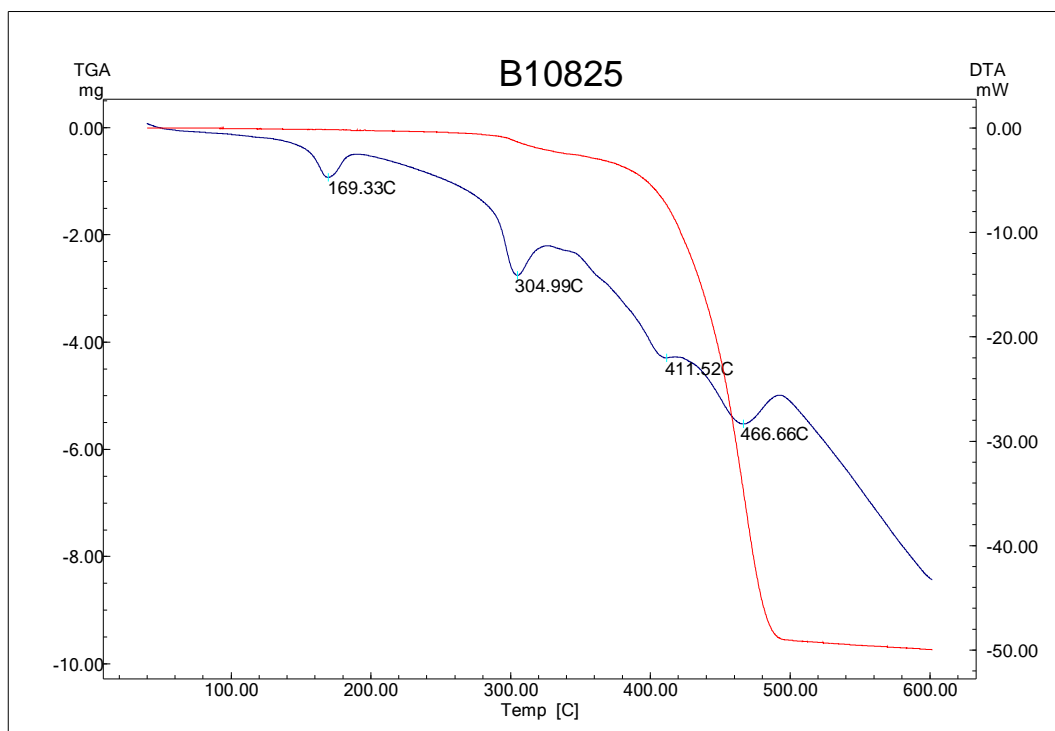
Obrázek 18 - Multi TGA křivky vzorků B10821/HDPE.

Při měření vzorku B10825 (Obr.19) se na DTA křivce vyskytují 4 endotermní píky a to při teplotách 169,33°C, 304,99°C, 411,52°C a 466,66°C. Pík při teplotě 169,33°C značí teplotu tání polymerní matrice, v tomto případě polypropylenu (PP), což můžeme ověřit na křivce čistého polymeru (Obr.20), tedy čistého polypropylenu (PP), kde se vyskytl obdobný pík při teplotě 167,72°C. Pík při teplotě 304,99°C odpovídá degradaci fosfátů a řetězců akrylu a akrylátu a také vzniku uhlíkových krust, které též způsobují retardaci hoření zamezením přístupu kyslíku. Tento proces je také identifikován váhovým úbytkem v rozmezí teplot 269,16-345°C, jehož hodnota je 1,840%. Druhým pikem, který souvisí s přidáním retardéru hoření je pík pozorovaný při teplotě 411,52°C, jenž je přisuzován prudkému rozkladu nestabilních uhlíkových krust, s čímž souvisí váhový úbytek, který nastává v rozmezí teplot 345-425°C, jehož hodnota je 9,008%. Poslední váhový úbytek, pozorovaný při měření, nastává v rozmezí teplot 425-600°C. Jeho hodnota je 77,028% a souvisí s úplnou degradací polymerní matrice, tedy polypropylenu (PP), což je ověřeno výskytem píku na DTA křivce, jenž se nachází ve zmíněném teplotním intervalu, konkrétně při teplotě 466,66°C, který je možno porovnat s pikem na termoanalytické křivce čistého polypropylenu (PP), jehož hodnota činí 436,47°C, tudíž bylo vypořazováno ve směsi B10825 výrazné zvýšení teploty, při

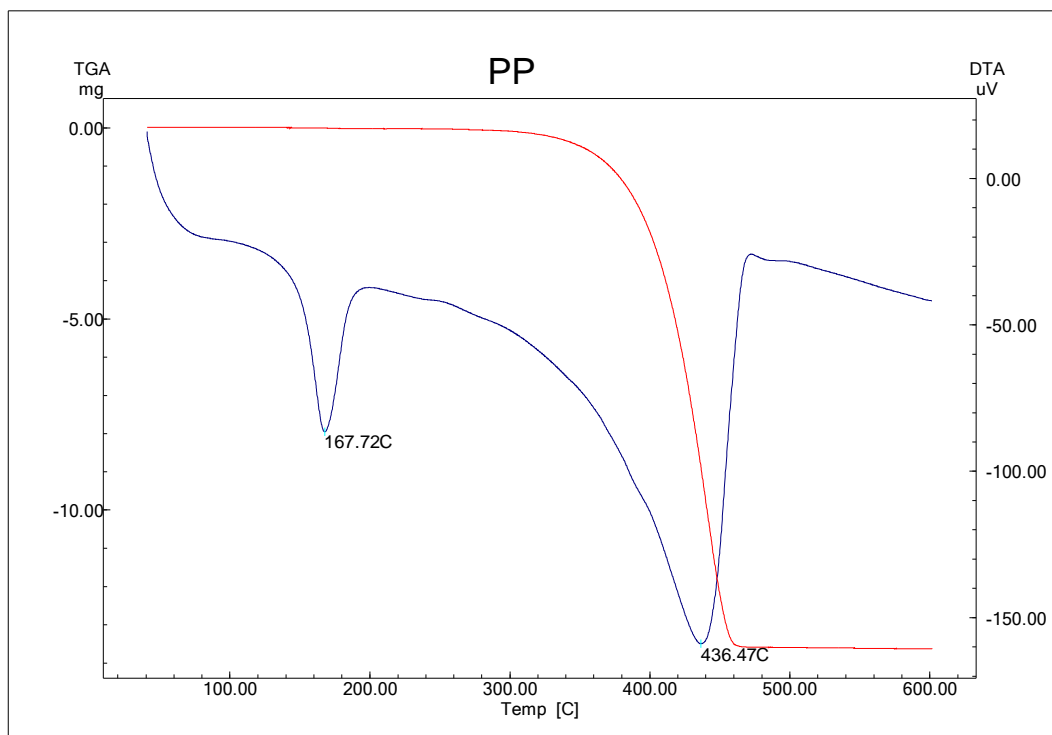
keré polymer zcela zdegradoval a mírné zvýšení teploty tání, což je způsobené přidavkem retardéru hoření. Účinek retardéru hoření je patrný v porovnání s čistým polypropylenem (Obr.21), který se do teploty 600°C zcela rozložil, což se u směsi B10825, která se skládá kromě polymerní matrice také z retardéru hoření, nepozorujeme, protože ta zdegradovala z 87,287% [11, 24, 31].

Tabulka 8 - Hmotnostní obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 825.

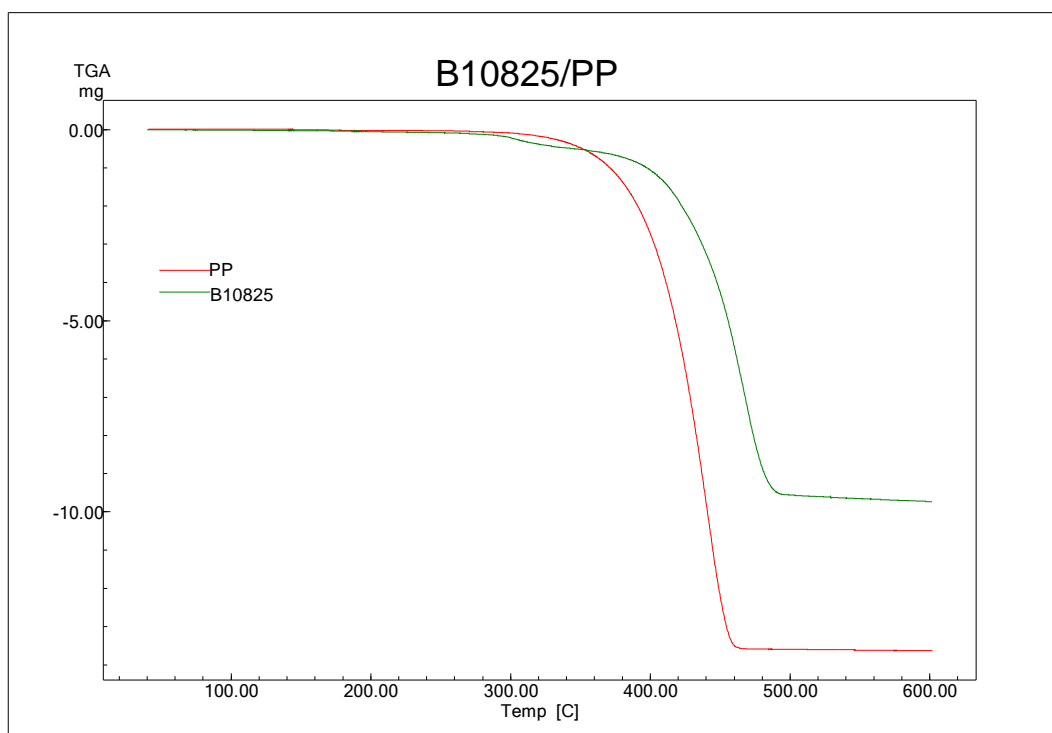
Složka	Hmot.%
Polymerní matrice	68,736
Retardér hoření	31,264



Obrázek 19 - Termoanalytická křivka vzorku B10825.



Obrázek 20 - Termoanalytická křivka PP.

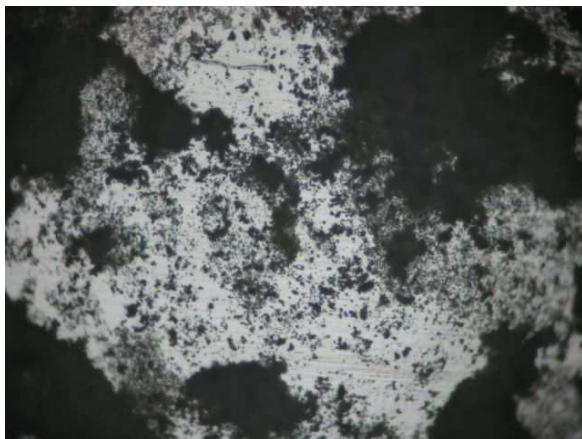


Obrázek 21 - Multi TGA křivky vzorků B10825/PP.

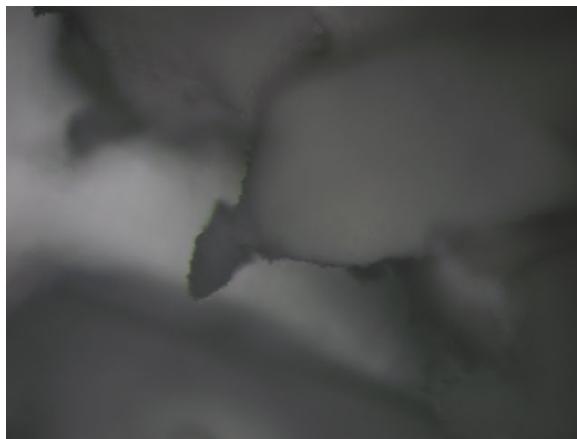
Na TA křivkách byl pozorován v polymerních směsích účinek retardérů hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin (B10741, B10745) a retardérů hoření na bázi fosforu (B10821, B10825). Výsledky potvrzují, že polymerní směsi obsahující retardéry hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin (B10741, B10745) musí být plněny vyšším obsahem retardační látky než polymerní směsi obsahující retardérů hoření na bázi fosforu, které jsou účinné již při nižším plnění, čímž také méně ovlivňují ostatní vlastnosti původních čistých polymerů.

#### *Mikroskopická analýza vzorků po termické analýze*

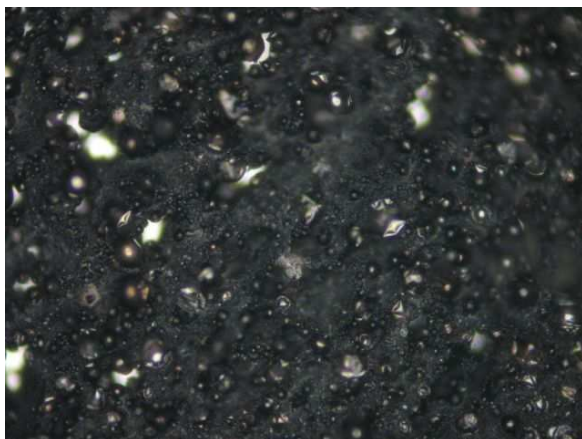
Měření termické analýzy probíhalo do teploty 600°C, tudíž čisté polymery zcela zdegradovaly a účinek retardace hoření může být patrný i z mikroskopických snímků vyfocených následně po měření, jak je patrné z následujících obrázků. Zbytky směsí B10741 (Obr.22.) a B10745 (Obr.23.) byly ve formě bílého prášku MgO, ze směsi B10821 (Obr.24.) zůstal černý popel a ze směsi B10825 (Obr.25.) zůstala černá nabobtnalá krusta. Vzorky jsou v měřítku 3648x2736x24 BPP (bits per pixel).



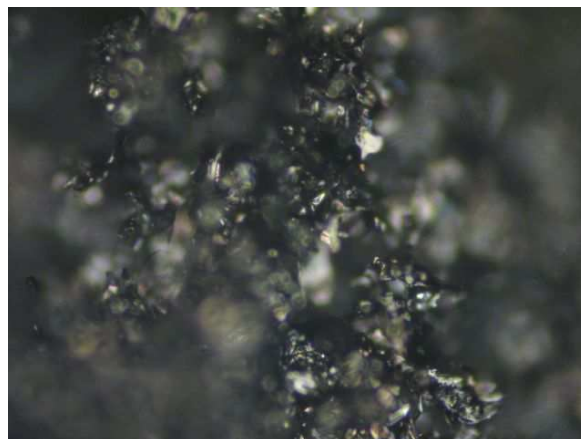
Obrázek 22 - Zbytek vzorku B10 741.



Obrázek 23 - Zbytek vzorku B10 745.



Obrázek 24 - Zbytek vzorku B10 821.



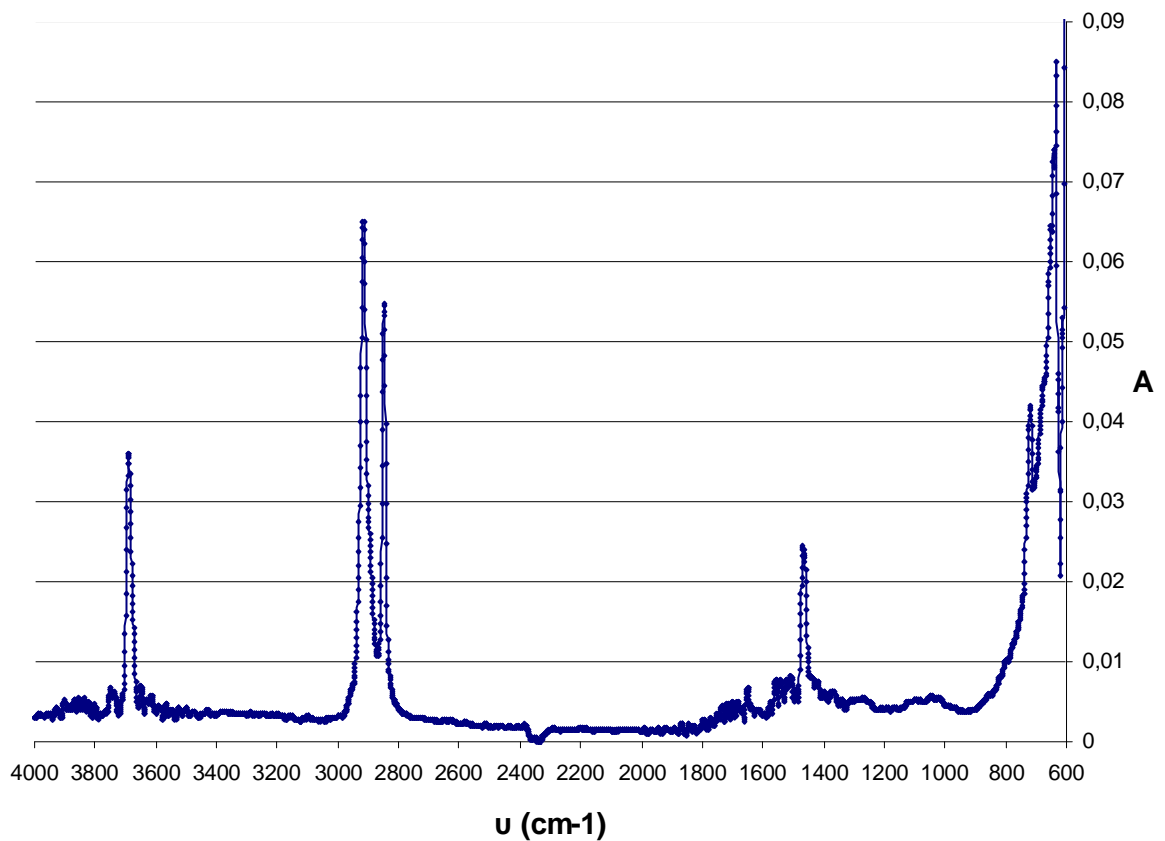
Obrázek 25 - zbytek vzorku B10 825.

## 5.2 Infračervená spektroskopie

Z naměřených spekter u vzorku B 10741 jsou v rozmezí  $600$  až  $4000\text{cm}^{-1}$  patrné tyto absorpční pásy (viz. Tab.9.). Vibrační skupiny  $\text{CH}_2-$  a C-H identifikuje polymerní matrice polyethylenu a vibrační skupina  $-\text{OH}$  v řetězci dokazuje přítomnost plniva  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (Obr.26.) [42].

Tabulka 9 - Naměřená spektra vzorku B10741.

Vlnocet ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrační skupina
719	$\text{CH}_2-$
1469	$\text{CH}_2-$
2848	C-H
2917	C-H
3961	OH



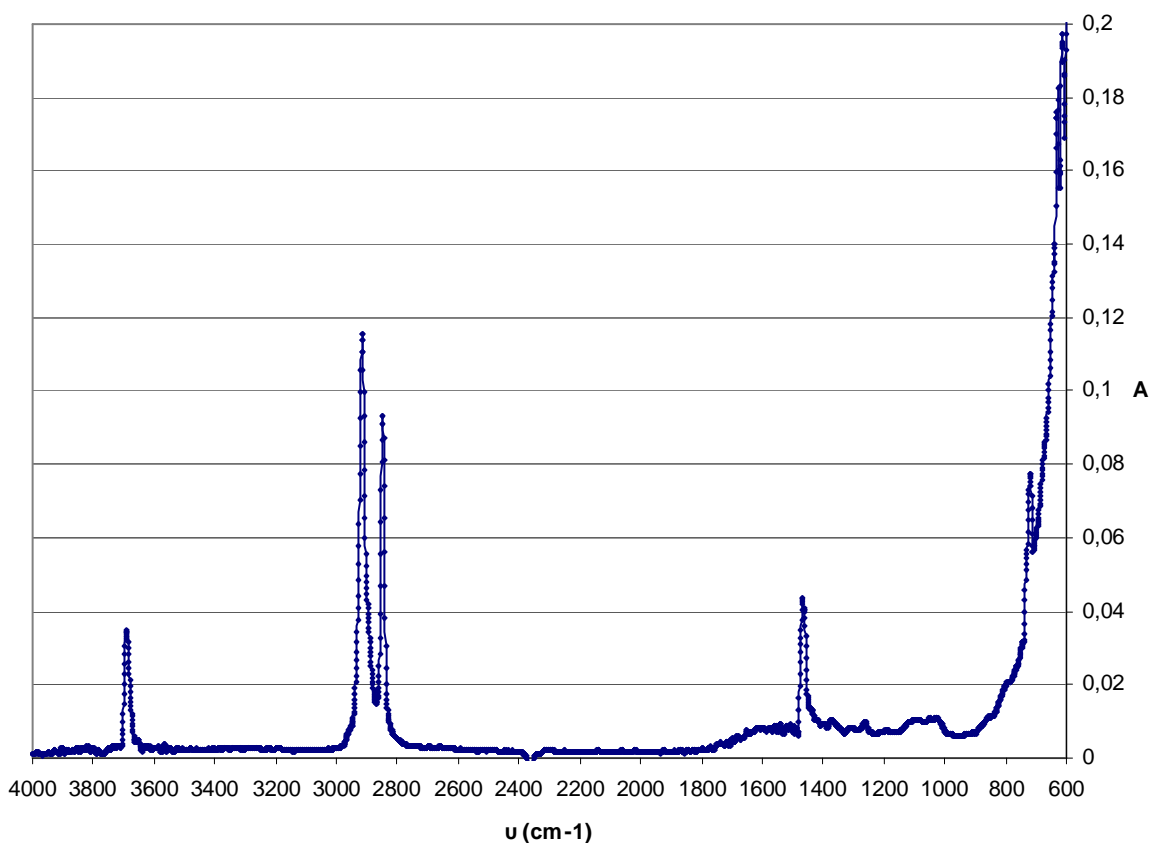
Obrázek 26 - IČ spektrum B10741.

Z naměřených spekter u vzorku B 10745 jsou v rozmezí 600 až 4000cm<sup>-1</sup> patrné tyto absorpční pásy (viz. Tab.10). Pomocí vibračních skupin CH<sub>2</sub>– a C-H je identifikována polymerní matrice polyethylenu a díky vibračním skupinám -OH v řetězci je odhalena přítomnost plniva Mg(OH)<sub>2</sub> (Obr.27) Naměřená spektra směsí B10741 a B10745 jsou v podstatě shodná, což je důsledkem stejného složení obou směsí, které se liší pouze typem hydroxidu hořečnatého [42].



Tabulka 10 - Naměřená spektra vzorku B10745.

Vlnčet ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrační skupina
719	$\text{CH}_2-$
1468	$\text{CH}_2-$
2869	C-H
2917	C-H
3963	OH



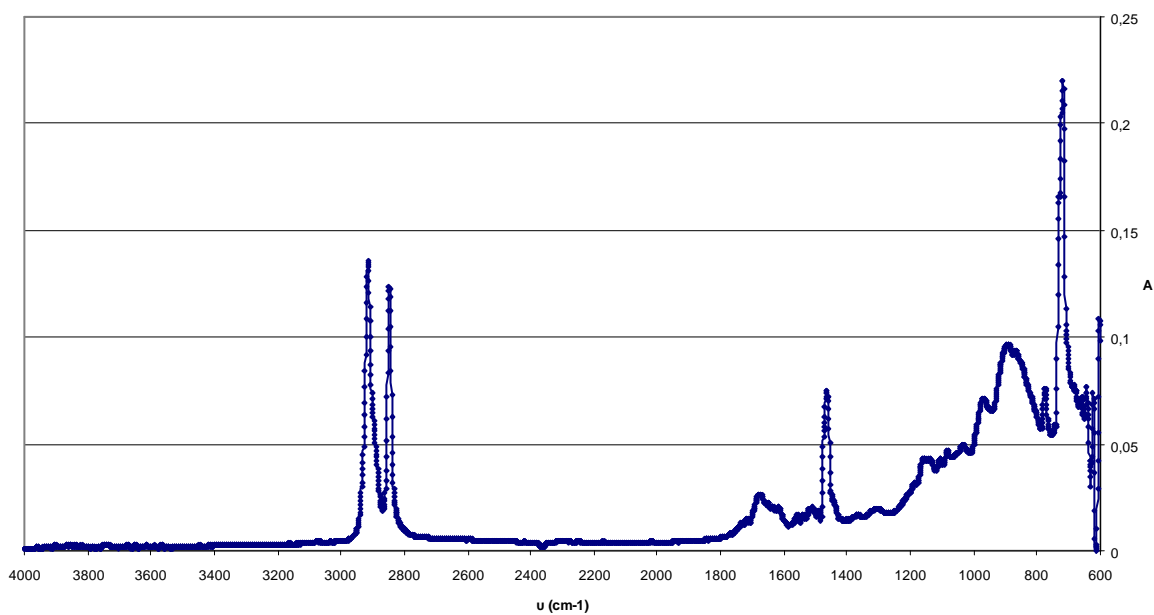
Obrázek 27 - IČ spektrum B10745.

Z naměřených spekter u vzorku B 10821 (Obr. 28) jsou v rozmezí  $600$  až  $4000\text{cm}^{-1}$  vyzorovány absorpční pásy (viz Tab.11) Vibrační skupiny  $\text{CH}_2-$  a C-H pomáhají určit přítomnost polymerní matrice vysokohustotního polyethylenu, vibrační skupiny  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$

RCH=CH<sub>2</sub>, které poukazují na výskyt benzenových jader, terciální alkohol a keton se vyskytují v řetězci látky Irganox B 225, která je součástí směsi B10821 [42].

Tabulka 11 - Naměřená spektra vzorku B10821.

Vlnočet (cm <sup>-1</sup> )	Vibrační skupina
718	CH <sub>2</sub> -
900	RR' C=CH <sub>2</sub>
976	RCH=CH <sub>2</sub>
1162	terciální alkohol
1467	CH <sub>2</sub> -
1683	keton
2842	C-H
2915	C-H

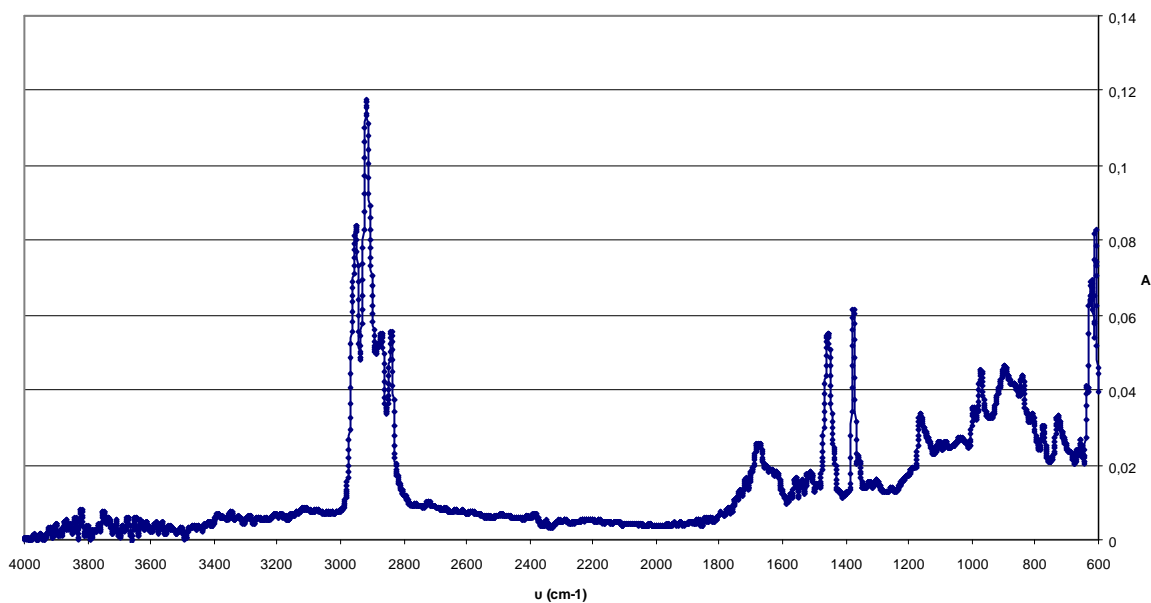


Obrázek 28 - IČ spektrum B10821.

Z naměřených spekter u vzorku B 10825 (Obr.29) jsou v rozmezí  $600$  až  $4000\text{cm}^{-1}$  vypočítány absorpční pásy (viz Tab.12). Vibrační skupiny  $\text{CH}_3-$ ,  $(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_n$  a  $-\text{CH}_2-$  jsou charakteristické pro polypropylen, vibrační skupiny  $\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$  a  $\text{RCH}=\text{CH}_2$ , dokazující výskyt benzenových jader, terciální alkohol a keton se vyskytují v řetězci látky Irganox B 225, která je součástí směsi B10825. IČ spektra směsí B10821 a B10825 mají obdobné absorpční pásy, z toho důvodu, že obsahují stejné přísady, ale liší se absorpčními pásy svých polymerních matic, tedy vysokohustotního polyethylenu (HDPE) a polypropylenu (PP) [42].

Tabulka 12 - Naměřená spektra vzorku B10825.

Vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrační skupina
901	$\text{RR}'\text{C}=\text{CH}_2$
974	$\text{RCH}=\text{CH}_2$
974	$(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_n$
1166	$(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_n$
1166	terciální alkohol
1376	$-\text{CH}_3$
1458	$-\text{CH}_2-$
1683	keton

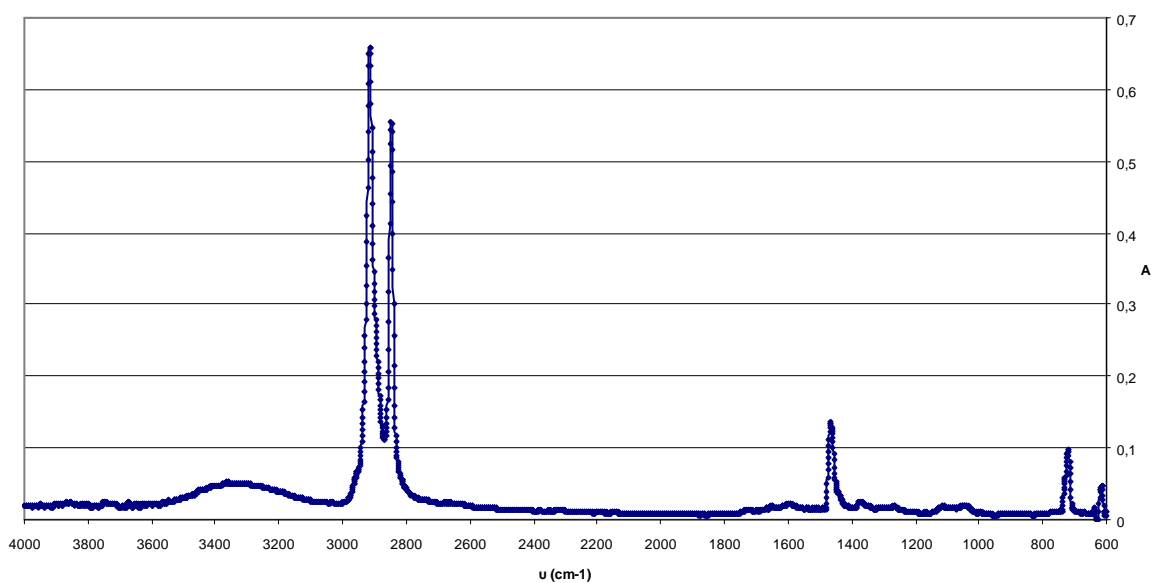


Obrázek 29 - IČ spektrum B10825.

Z naměřených spekter nízkohustotního polyethylenu (LDPE) (Obr.30) jsou v rozmezí 600 až 4000  $\text{cm}^{-1}$  pozorovány absorpční pásy (viz. Tab.13). Tyto naměřené vlnočty odpovídají nalezeným tabulkovým hodnotám polyethylenu [42].

Tabulka 13 - Naměřená spektra LDPE.

Vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrační skupina
722	$\text{CH}_2-$
1468	$\text{CH}_2-$
2847	C-H
2915	C-H

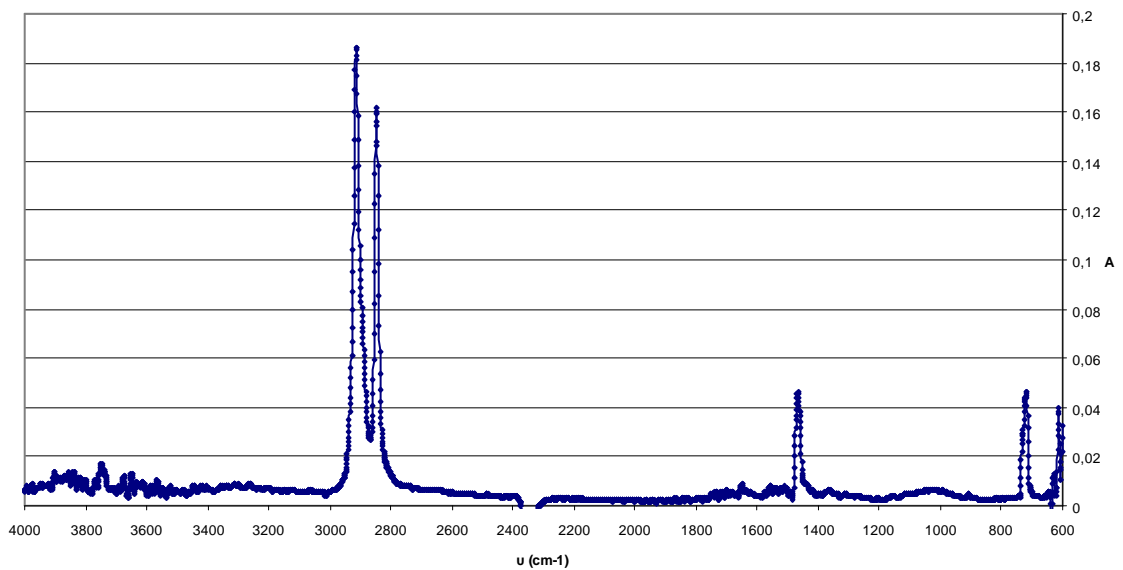


Obrázek 30 - IČ spektrum LDPE.

Z naměřených spekter vysokohustotního polyethylenu (HDPE) (Obr.31) byly v rozmezí 600 až 4000  $\text{cm}^{-1}$  odhaleny absorpční pásy (viz. Tab.14) Tyto naměřené absorpční pásy jsou v podstatě shodné s absorpčními pásy ve spektru nízkohustotního polyethylenu, což je způsobeno tím, že v obou typech polyethylenů se vyskytují stejné skupiny, tedy i vlnočty vysokohustotního polyethylenu odpovídají nalezeným tabulkovým hodnotám polyethylenu [42].

Tabulka 14 - Naměřená spektra HDPE.

Vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrační skupina
720	$\text{CH}_2-$
1468	$\text{CH}_2-$
2847	C-H
2914	C-H

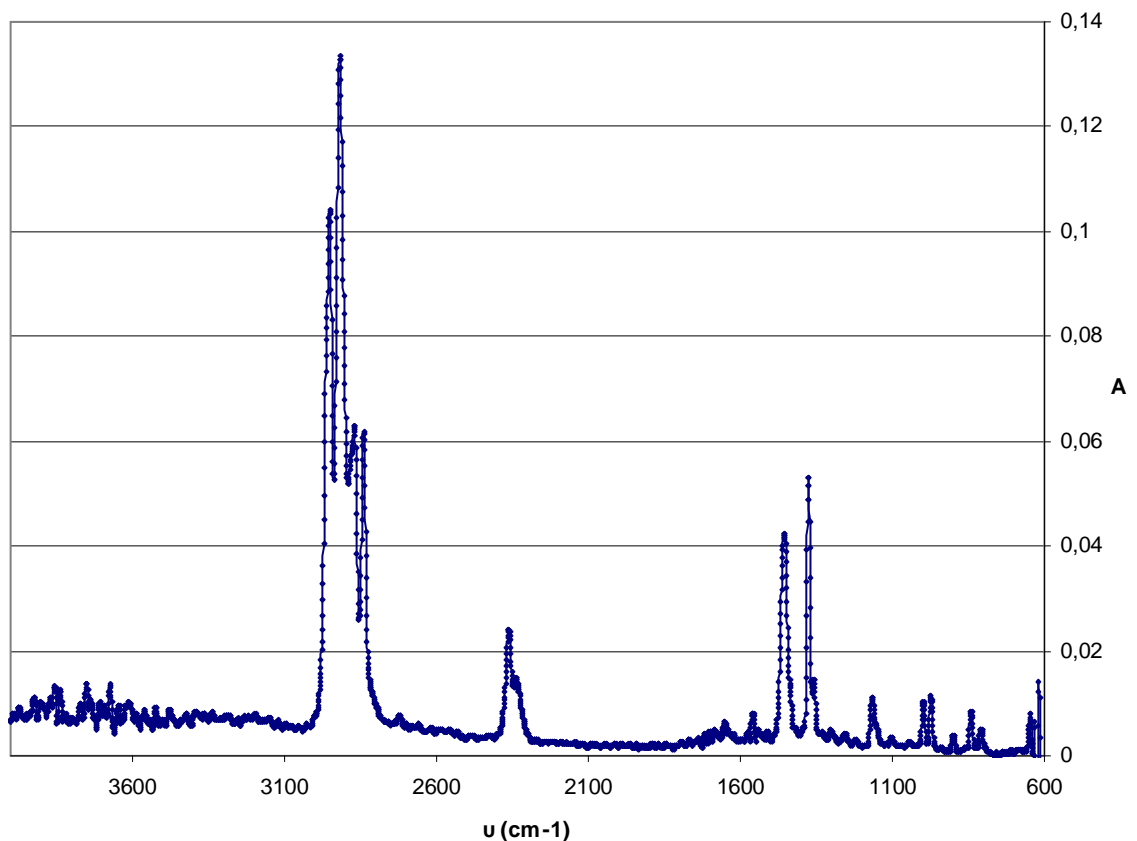


Obrázek 31 - IČ spektrum HDPE.

Z naměřených spekter polypropylenu (PP) (Obr.32) byly zjištěny v rozmezí 600 až 4000  $\text{cm}^{-1}$  absorpční pásy (viz. Tab.15). Tyto absorpční pásy jsou charakteristické pro polypropylen podle tabulek. Při našem měření se ovšem objevily také absorpční pásy při vyšších vlnočtech, konkrétně 2364  $\text{cm}^{-1}$  a v okolo hodnoty 2918  $\text{cm}^{-1}$ , které neodpovídají tabulkovým hodnotám pro spektrum polypropylenu [42].

Tabulka 15 - Naměřená spektra PP.

Vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibrační skupina
975	$(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_n$
1169	$(\text{CH}_3\text{CHCH}_2)_n$
1376	$-\text{CH}_3$
1458	$-\text{CH}_2-$



Obrázek 32 - IČ spektrum PP.

### 5.3 Zkoušky mechanických vlastností

Při měření mechanických vlastností vzorku B10741 byly vypočteny hodnoty elastického modulu a maximální síly při přetržení, které činily  $E = (249,8 \pm 8,8)$  MPa a

$F_{\max} = (108,1 \pm 3,7)$  N, z čehož vyplývá, že došlo ke snížení mechanických vlastností přidáním plniva  $Mg(OH)_2$  do polymerní matrice čistého nízkohustotního polyethylenu (LLDPE), protože hodnota elastického modulu čistého polymeru LLDPE může dosáhnout hodnot 700 MPa. Elastický modul vyjadřuje odpor proti pružné deformaci, tudíž při přidání plniva do polymerní matrice dochází k tomu, že materiál se stává křehkým, zhorší se jeho odpor proti deformaci, což je dokumentováno nižší hodnotou elastického modulu [28].

Naměřené hodnoty elastického modulu a maximální síly při přetržení u vzorku B10745 byly  $E = (201,7 \pm 13,6)$  MPa a  $F_{\max} = (68,9 \pm 2,1)$  N. Při porovnání elastického modulu směsi obsahující retardér hoření a teoretické hodnoty elastického modulu čistého lineárního nízkohustotního polyethylenu (LLDPE) lze pozorovat snížení elastického modulu směsi oproti čistému polymeru.

kohustotního polyethylenu (LLDPE), která dosahuje hodnot 700 MPa, se potvrzuje předpoklad zhoršení mechanických vlastností přidavkem retardéru hoření  $Mg(OH)_2$ . Vzhledem k tomu, že vzorek B10745, stejně jako vzorek B10741, se jevil již na dotek poměrně křehký, musely být připraveny pásy pro měření ručně, tudíž povrch okraje vzorků mohl být částečně nepravidelný, což může být jeden z důvodů odchylek ve výsledcích měřených vzorků B10741 a B10745, i přesto, že mají téměř totožné složení. Dalším důvodem mohl být odlišný typ retardéru hoření  $Mg(OH)_2$  [28].

Z měření mechanických vlastností vzorku B10821 byly získány hodnoty

$E = (333,1 \pm 25,3)$  MPa a  $F_{max} = (162,5 \pm 2,7)$  N. Tyto hodnoty elastického modulu jsou nižší než teoretická hodnota čistého vysokohustotního polyethylenu (HDPE), která se pohybuje v rozmezí hodnot 700-1400 MPa, tudíž se potvrzuje negativní vliv retardéru hoření na mechanické vlastnosti. Tento vzorek se nejevil křehce, jako předešlé vzorky B10741 a B10745, což bylo způsobeno nižším plněním retardéru hoření, kterým byla směs fosforu dusíku a pásy již nebyly připraveny ručně, ale vysekány [24].

Z naměřených hodnot vzorku B10825, které činily  $E = (295,9 \pm 3,9)$  MPa a

$F_{max} = (170,7 \pm 4,4)$  N, bylo také vypořádáno zhoršení elastického modulu směsi obsahující retardér hoření v porovnání s čistým polypropylenem (PP), jehož hodnota se pohybuje v rozmezí 1100-1500 MPa. Podobně jako u vzorku B10821 se měřený vzorek nejevil křehce z důsledku nižšího obsahu retardéru hoření, konkrétně směsi fosforu dusíku, tudíž i pásy pro měření tohoto vzorku byly vysekány. Hodnoty směsi obsahující jako retardér hoření fosfor dusíku (B10821, B10825) mají vyšší hodnoty elastických modulů než směsi obsahující retardér hoření  $Mg(OH)_2$ , což je způsobeno nižším obsahem plniva a vyššími hodnotami elastických modulů polymerní matrice, z čehož vyplývá, že směsi B10821 a B10825 jsou vhodnější pro použití v aplikacích, ve kterých kromě potřeby zlepšení tepelných vlastností, musíme také dbát na co nejmenší zhoršení mechanických vlastností původních čistých polymerních směsí [24].



## ZÁVĚR

Tato práce byla zaměřena na charakterizaci retardérů hoření na polymerní bázi. Teoretická část obsahuje obecné poznatky o retardérech hoření, principy retardace hoření, typy retardérů hoření, ale také principy měření metodami DTA, TGA a infračervenou spektroskopií, U typů retardérů hoření je uvedeno jaké látky jsou používány pro dané typy, jakým způsobem probíhá retardace hoření nebo také jaké typy je zakázáno používat s ohledem na zdravotní a ekologické rizika.

V praktické části byly analyzovány polymerní směsi, které obsahovaly retardéry hoření na bázi hydroxidů kovů alkalických zemin (B10741, B10745) a na bázi sloučenin fosforu (B10821, B10825). Z důvodu zjištění retardačního účinku byly měřeny také čisté polymery, které tvořily polymerní matrice směsí obsahujících retardéry hoření. Při měření termickými metodami byl účinek retardace hoření pozorován díky píku (u směsi B10825 dvou píků) na DTA křivce, který se při měření čistého polymeru neobjevil. Tento pík souvisí s procesem rozkladu retardéru hoření, konkrétně se při něm uvolňovaly nebo vytvářely látky způsobující retardaci hoření. Účinek retardéru hoření byl také dokázán porovnáním TGA měření, při kterém se čistý polymer do teploty 600°C zcela rozložil, oproti tomu směsi obsahující retardéry hoření zdegradovaly jen zčásti. Infračervenou spektroskopií byla objasněna struktura měřených vzorků pomocí vibračních skupin, díky kterým byly identifikovány jak polymerní matrice, tak i přídavné látky. Z důvodu předpokladu negativního ovlivnění mechanických vlastností přidáním retardéru hoření bylo také provedeno měření na trhačce, které potvrdilo snížení elastického modulu u směsí obsahujících retardéry hoření v porovnání s čistými polymery. Směsi, které byly více plněné (B10741, B10745), se jevily jako křehké, což výrazně omezuje jejich použití v aplikacích, ve kterých sice potřebujeme zvýšit tepelnou odolnost čistého polymeru, ale zároveň je nutné, aby byly co nejméně sníženy mechanické vlastnosti polymerních směsí.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] LINHART, K., Retardéry hoření, Gabriel-Chemie Bohemia. Dostupný z WWW:  
<http://www.industry-eu.cz/novinky/9421.pdf> (10.3.2010).
- [2] CHMELÍK, T., Ochrana dřeva III., Obnova.sk. Dostupný z WWW:  
<http://www.obnova.sk/clanok-1302.html&mode=thread&order=0&thold=0>  
(11.3.2010).
- [3] SAIN, N., PARK, S.H., SUHARA, F., LAW, S., Flame retardant and mechanical properties of natural fibre-PP composites containing magnesium hydroxide, Polymer degradation and stability, 83, 2004, 363-367.
- [4] SKŘIVAN, M., Bezhalogenové nehořlavé kabely. Dostupný z WWW:  
[http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id\\_document=23805](http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=23805) (14.2.2010).
- [5] EU2009, Stockholmská úmluva byla rozšířena o dalších devět látek. Dostupný z WWW:  
<http://www.eu2009.cz/cz/news-and-documents/press-releases/stockholmska-umluva-byla-rozsirena-o-dalsich-devet-latek--21844/> (18.10.2009).
- [6] KAŠPAR, J., Stockholmská úmluva byla rozšířena o dalších devět látek, MŽP. Dostupný z WWW:  
<http://www.eurochem.cz/index.php?LA=CS&MN=Stockholmsk%E1+%FAmluva+byla+roz%9A%ED%F8ena+o+dal%9A%EDch+dev%ECt+l%E1tek&ProdID=00021F06D8EDF5860002E8C9&DT=4097&TXTID=2070&PHPSESSID=78a5d45f59bb05c332922001b78b2f9c> (18.10.2009).
- [7] MATUSCHEK, G., Thermal degradation of different fire retardant polyurethane foams, Thermoacademia Acta, 263, 1995, 59-71.
- [8] AFFOLTER, S., SCHMID, M., Thermal analysis experiments with fire-retarded polymers, firemní materiály Mettler Toledo UserCom, 2/2005, 12-16.
- [9] ŠUTA, M., Bromované zpomalovače hoření a jejich rizika. Dostupný z WWW:  
[http://ihned.cz/2-16302730-000000\\_d-c5](http://ihned.cz/2-16302730-000000_d-c5) (7.2.2010).

- [10] HAJŠLOVÁ, J., Polybromované difenylethery, VŠCHT Praha. Dostupný z WWW:  
[http://www.recetox.muni.cz/pops-centrum/res/File/NIPOPs\\_CR\\_2007/polybromovane%20difenylethery.pdf](http://www.recetox.muni.cz/pops-centrum/res/File/NIPOPs_CR_2007/polybromovane%20difenylethery.pdf)  
(14.2.2010).
- [11] CHEN, X., JIAO, CH., Thermal degradation characteristics of a novel flame retardant coating using TG-IR technique, *Polymer Degradation and Stability*, 93, 2008, 2222-2225.
- [12] GENOVESE, A., SHANKS, R. A., Structural and thermal interpretation of the synergy and interactions between the fire retardants magnesium hydroxide and zinc borate, *Polymer Degradation and Stability*, 92, 2007, 2-13.
- [13] YANG, J., LIANG, J. Z., TANG, C. Y., Studies on melt flow properties during capillary extrusion of PP/Al(OH)<sub>2</sub>/Mg(OH)<sub>2</sub> flame retardant composites, *Polymer Testing*, 28, 907-911.
- [14] VANÍČEK, J., Metody termické analýzy, TU Liberec. Dostupný z WWW:  
<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/materialy> (15.11.2009).
- [15] MAITI, S., Analysis and Charakterization of Polymers, AP Midnapore 2003, 163-181.
- [16] BLAŽEK, A., Termická analýza, vydavatelství Praha, SNTL 1972, 10-109.
- [17] ČAKRT, M. a kolektiv, Praktikum z analytické chemie, Alfa, Bratislava, 1989, 432-444.
- [18] ČŮTA F., POPL M. a kolektiv, Instrumentální analýza, SNTL Praha, 1986, 96-104.
- [19] KANIA, P., Infračervená spektroskopie, VŠCHT Praha. Dostupný z WWW:  
[http://www.vscht.cz/anl/lach1/7\\_IC.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf) (6.4.2010).
- [20] Mechanické zkoušení kovů, VŠCHT Praha. Dostupný z WWW:

- [http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm\\_mechanicke\\_zkouseni/](http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_mechanicke_zkouseni/)  
(12.5.2010).
- [21] ATeam, Mechanické vlastnosti, ZČU Plzeň. Dostupný z WWW:  
[http://www.ateam.zcu.cz/mechanicke\\_vlastnosti.pdf](http://www.ateam.zcu.cz/mechanicke_vlastnosti.pdf) (12.5.2010).
- [22] Vybavení - přístroje umístěné na ústavu, UTB Zlín. Dostupný z WWW:  
<http://www.ft.utb.cz/czech/ufmi/vybaveni.html> (5.5.2010).
- [23] UK LABS DIRECT, Nikon Elipse 50i. Dostupný z WWW:  
[http://www.uklabs-direct.co.uk/html/used\\_microscopes.html](http://www.uklabs-direct.co.uk/html/used_microscopes.html) (5.5.2010).
- [24] STOKLASA, K., Makromolekulární chemie II, UTB ve Zlíně, 2005, 9-16.
- [25] Kolektiv autorů expertního systému, Nízkohustotní polyethylen, Expertní systém identifikace polymerů. Dostupný z WWW:  
<http://fyzika.ft.utb.cz/klic/index.php?lang=cz&char=LDPE&menu=4> (13.4.2010).
- [26] Petroleum, Nízkohustotní polyethylen (LDPE), VŠCHT Praha. Dostupný z WWW: <http://www.petroleum.cz/vyroby/ldpe.aspx> (13.4.2010).
- [27] DUCHÁČEK, V., Polymery a kopolymery ethylenu v obalové technice, VŠCHT Praha. Dostupný z WWW:  
[http://www.packaging-cz.cz/pdf/2006\\_01/Packaging\\_01\\_06-4.pdf](http://www.packaging-cz.cz/pdf/2006_01/Packaging_01_06-4.pdf) (13.4.2010).
- [28] MATBASE, LLDPE. Dostupný z WWW:  
<http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/lldpe/properties>  
(13.4.2010).
- [29] Kolektiv autorů expertního systému, Vysokohustotní polyethylen, Expertní systém identifikace polymerů. Dostupný z WWW:  
<http://fyzika.ft.utb.cz/klic/index.php?lang=cz&char=HDPE&menu=4>  
(13.4.2010).
- [30] Petroleum, Vysokohustotní polyethylen, (HDPE), VŠCHT Praha. Dostupný z WWW: <http://www.petroleum.cz/vyroby/hdpe.aspx> (13.4.2010).
- [31] Kolektiv autorů expertního týmu, Polypropylén, Expertní systém identifikace polymerů. Dostupný z WWW:

- <http://fyzika.ft.utb.cz/klic/index.php?lang=cz&char=PP&menu=4> (13.4.2010).
- [32] WIPO, Escorene LL 6301RQ. Dostupný z WWW:  
<http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=1994012568&IA=EP1993003355&DISPLAY=DESC> (22.2.2010).
- [33] Exxon Mobil Chemical, Escorene LL 1004YB. Dostupný z WWW:  
<http://exxonmobilchemical.ides.com/en-US-58933-29579258-1/ds51307/ExxonMobil%E2%84%A2%20LLDPE%20LL%201004YB%20Film.aspx> (22.2.2010).
- [34] MATWEB, Engage 8200. Dostupný z WWW:  
<http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=695bbdaf86aa4ab98c0b6b6d353e1cc2> (22.2.2010).
- [35] CIBA SPECIALTY CHEMICALS, Irganox B225. Dostupný z WWW:  
[http://www.tri-iso.com/SiteAdmin/Portals/0/12\\_240\\_Irganox%20B225.pdf](http://www.tri-iso.com/SiteAdmin/Portals/0/12_240_Irganox%20B225.pdf) (22.2.2010).
- [36] MAGNIFIN, Magnifin H5. Dostupný z WWW:  
[http://www.magnifin.com/magnifin\\_flame.htm](http://www.magnifin.com/magnifin_flame.htm) (22.2.2010).
- [37] SpecialChem, Magnifin H5HV. Dostupný z WWW:  
<http://www.specialchem4polymers.com/tds/magnifin-h5hv/albemarle/10331/index.aspx> (22.2.2010).
- [38] ALBEMARLE CORPORATION, Magnifin H5HV. Dostupný z WWW:  
[http://www.albemarle.com/Products\\_and\\_services/Polymer\\_additives/Flame\\_retardants/Flame\\_retardants\\_application\\_selector/acrofiles/ac0183f\\_MAGNIFIN\\_H5HV\\_datasheet.pdf](http://www.albemarle.com/Products_and_services/Polymer_additives/Flame_retardants/Flame_retardants_application_selector/acrofiles/ac0183f_MAGNIFIN_H5HV_datasheet.pdf) (22.2.2010).
- [39] CHEMOPETROL, HDPE Liten BB 38. Dostupný z WWW:  
<http://www.ides.com/grades/ds/E69213.htm> (22.2.2010).
- [40] SpecialChem, ADK FP 2200. Dostupný z WWW:  
<http://www.specialchem4polymers.com/tds/adk-stab-fp-2200/adeka-palmarole/12388/index.aspx> (22.2.2010).

[41] Unipetrol, PP Mosten EH 501. Dostupný z WWW:

<http://www.unipetrol.cz/cs/nabidka-produktu/petrochemicke-produkty/polyolefiny/product-detail.jsp?product=EH501&category=PP&lang=cs>  
(13.4.2010).

[42] LAPČÍKOVÁ, B., Studijní materiály UTB z předmětu Instrumentální metody strukturní analýzy.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

ATH	Hydroxid hlinitý
MDH	Hydroxid hořečnatý
MgO	Oxid hořečnatý
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid hlinitý
H <sub>2</sub> O	Voda
BFR	Bromité retardéry hoření
HBr	Kyselina bromovodíková
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Oxid antimony
TBBPA	Tetrabrombisfenol A
PBDE	Polybromovaný difenylether
CO	Oxid uhelnatý
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
PA	Polyamid
t	Čas
T	Teplota
$\nu$	Vibrační kvantové číslo
E <sub>0</sub>	Energie vibrace
h	Planckova konstanta
NaCl	Chlorid sodný
KBr	Bromid draselný
ATR	Attenuated Total Reflection
NMR	Nukleární magnetická resonance
UV	Ultrafialová
VIS	Viditelná

---

E	Elastický (Youngův) modul
R	Napětí
$\varepsilon$	Deformace
LDPE	Nízkohustotní polyethylen
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
PP	Polypropylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyethylen
BPP	Bits per pixel
$F_{\max}$	Maximální síla



**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1 - <i>DTA křivka</i> .....	16
Obrázek 2 - <i>Idealizovaná DTA křivka</i> .....	18
Obrázek 3 - <i>TGA křivka</i> .....	19
Obrázek 4 - <i>DTG - 60/60H firmy SHIMADZU</i> .....	26
Obrázek 5 - <i>FTIR-8201PC + AIM-8000R Infrared Microscope</i> .....	27
Obrázek 6 - <i>Mikroskop Nikon eclipse 50i</i> .....	28
Obrázek 7 - <i>Ultra-High-precision Universal Testing Machines AG-X SHIMADZU</i> .....	28
Obrázek 8 - <i>Strukturní vzorec LDPE</i> .....	29
Obrázek 9 - <i>Strukturní vzorec HDPE</i> .....	30
Obrázek 10 - <i>Strukturní vzorec PP</i> .....	30
Obrázek 11 - <i>Termoanalytická křivka vzorku B10741</i> .....	37
Obrázek 12 - <i>Termoanalytická křivka LDPE</i> .....	38
Obrázek 13 - <i>Multi TGA křivky vzorků B10741/LDPE</i> .....	38
Obrázek 14 - <i>Termoanalytická křivka vzorku B10745</i> .....	40
Obrázek 15 - <i>Multi TGA křivky vzorků B10745/LDPE</i> .....	40
Obrázek 16 - <i>Termoanalytická křivka vzorku B10821</i> .....	42
Obrázek 17 - <i>Termoanalytická křivka HDPE</i> .....	42
Obrázek 18 - <i>Multi TGA křivky vzorků B10821/HDPE</i> .....	43
Obrázek 19 - <i>Termoanalytická křivka vzorku B10825</i> .....	44
Obrázek 20 - <i>Termoanalytická křivka PP</i> .....	45
Obrázek 21 - <i>Multi TGA křivky vzorků B10825/PP</i> .....	45
Obrázek 22 - <i>Zbytek vzorku B10 741</i> .....	44
Obrázek 23 - <i>Zbytek vzorku B10 745</i> .....	46
Obrázek 24 - <i>Zbytek vzorku B10 821</i> .....	45
Obrázek 25 - <i>Zbytek vzorku B10 82</i> .....	47
Obrázek 26 - <i>IČ spektrum B10741</i> .....	48
Obrázek 27 - <i>IČ spektrum B10745</i> .....	49
Obrázek 28 - <i>IČ spektrum B10821</i> .....	50
Obrázek 29 - <i>IČ spektrum B10825</i> .....	52
Obrázek 30 - <i>IČ spektrum LDPE</i> .....	53
Obrázek 31 - <i>IČ spektrum HDPE</i> .....	54

---

Obrázek 32 - *IC* spektrum *PP* ..... 55

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1 - <i>Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 741</i> .....	31
Tabulka 2 - <i>Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 745.</i> .....	33
Tabulka 3 - <i>Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 821.</i> .....	33
Tabulka 4 - <i>Hmotnostní obsah jednotlivých komponent ve vzorku B10 825.</i> .....	34
Tabulka 5 - <i>Hmot. obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 741.</i> .....	37
Tabulka 6 - <i>Hmot. obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 745.</i> .....	39
Tabulka 7 - <i>Hmot. obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 821.</i> .....	41
Tabulka 8 - <i>Hmot. obsah polymerní složky a retardéru hoření ve vzorku B10 825</i> .....	44
Tabulka 9 - <i>Naměřená spektra vzorku B10741</i> .....	47
Tabulka 10 - <i>Naměřená spektra vzorku B10745</i> .....	49
Tabulka 11 - <i>Naměřená spektra vzorku B10821</i> .....	50
Tabulka 12 - <i>Naměřená spektra vzorku B10825</i> .....	51
Tabulka 13 - <i>Naměřená spektra LDPE</i> .....	52
Tabulka 14 - <i>Naměřená spektra HDPE</i> .....	53
Tabulka 15 - <i>Naměřená spektra PP</i> .....	54