


# **Příprava WPC kompozitu na bázi furfuryl alkoholu a snížení jeho hořlavosti**

Bc. Petr Šudřich

---

Diplomová práce  
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Petr Šudřich
Osobní číslo:	T20101
Studijní program:	N0722A130001 Inženýrství polymerů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Příprava WPC kompozitu na bázi furfuryl alkoholu a snížení jeho hořlavosti

## Zásady pro vypracování

Do řady polymerních materiálů je s ohledem na jejich aplikaci třeba přidávat retardéry hoření za účelem snížení jejich hořlavosti a naplnění legislativních předpisů. Vzhledem k rostoucím nárokům z hlediska zdravotní nezávadnosti použitých retardérů, či jejich dopadu na životní prostředí jsou neustále používány nové materiály jako retardéry hoření, případně jsou kombinovány dva a více typů se snahou o dosažení synergického efektu. Cílem diplomové práce bude připravit polymerní směsi se sníženou hořlavostí za použití retardérů hoření splňující nejmodernější legislativní požadavky. Jako hlavní zkouška testování hořlavosti připravených směsí bude pravděpodobně testování s využitím kónického kalorimetru, který sleduje množství uvolňovaného tepla ze vzorku při hoření. Experimentální část lze po konzultaci usměrnit domluveným směrem s ohledem na volbu matrice, testování, atd.

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

Mouritz A.P.; Gibson A.G. Fire properties of polymer composite materials. 2006. Springer Netherlands. ISBN 978-1-4020-5355-9

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Tomáš Plachý, PhD.**  
Centrum polymerních systémů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**  
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.**  
děkan

L.S.

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

## **PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE**

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

### **Prohlašuji,**

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Tato diplomová práce si klade za cíl přípravu WPC materiálu na bázi furfuryl alkoholu a následné zkoumání jeho hořlavosti ve směsi s různými retardéry hoření. Teoretická část byla věnována přípravě a charakterizaci furfuryl alkoholu a současnému stavu poznání úpravy dřeva. Dále možnostem snížení hořlavosti materiálů z hlediska využití pro stavební aplikace. Praktická část byla zaměřena na nalezení efektivního způsobu přípravy vzorků WPC, které se následně podrobily zkoušce hořlavosti na kónickém kalorimetru. Příprava vzorků zahrnovala nalezení vhodných vytvrzovacích podmínek reakce furfuryl alkoholu s malein anhydridem, zkoumání jeho tokových vlastností ve směsi s retardéry, nalezení vhodného poměru složek a formování tvaru pomocí lisování. Výsledkem je návrh přípravy WPC a srovnání jeho hořlavosti při použití různých retardérů hoření.

Klíčová slova: Furfuryl alkohol, furfurylace, WPC, hořlavost, retardéry hoření

## **ABSTRACT**

This diploma thesis aims to prepare WPC material based on furfuryl alcohol and subsequently an investigation of its flammability in a mixture with various flame retardants. The theoretical part was devoted to preparation and characterization the furfuryl alcohol and the current state of knowledge of wood treatment. Furthermore, this part includes the possibilities of reducing the flammability of materials in terms of use for construction applications. The practical part was focused on finding out an effective way for preparing the samples of WPC, which were subsequently subjected to the flammability test on a conical calorimeter. The preparation of samples involved finding out suitable curing conditions for the reaction of furfuryl alcohol with maleic anhydride, examining its flow properties when mixed with retarders, finding appropriate component ratio, and shaping the shape by compression. The result is proposal for the preparation of WPC and a comparison of its flammability using different flame retardants.

Keywords: Furfuryl alcohol, furfurylation, WPC, flammability, flame retardants

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce Ing. Tomášovi Plachému Ph.D. za jeho ochotu, cenné poznámky a rady, které mi pomohly při zpracování této práce.

Děkuji také mé rodině, která mě během studia vždy podporovala.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

# OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>9</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>10</b>
<b>1 FURFURYL ALKOHOL</b> .....	<b>11</b>
1.1 SYNTÉZA FA .....	12
1.1.1 Transferová hydrogenace s magnetickým katalyzátorem .....	12
1.1.2 Syntéza za katalýzy Cu/AC-SO <sub>3</sub> H .....	13
1.1.3 Další vývoj syntézy FA .....	14
1.2 POLYMERACE FA .....	14
<b>2 MODIFIKACE DŘEVA</b> .....	<b>16</b>
2.1 PRINCIP MODIFIKACE.....	16
2.2 CHEMICKÁ MODIFIKACE DŘEVA .....	17
2.2.1 Acetylce .....	18
2.2.2 Furfurylace .....	18
2.3 TEPELNÁ ÚPRAVA .....	21
2.4 POVRCHOVÉ ZHUŠTĚNÍ.....	21
<b>3 DŘEVO PLASTOVÉ KOMPOZITY</b> .....	<b>23</b>
<b>4 HOŘLAVOST POLYMERŮ</b> .....	<b>24</b>
4.1 HOŘENÍ POLYMERNÍ DESKY .....	25
<b>5 RETARDÉRY HOŘENÍ</b> .....	<b>27</b>
5.1 VÝZNAM RETARDÉRŮ HOŘENÍ A BEZPEČNOST .....	27
5.2 MECHANISMY RETARDACE HOŘENÍ .....	29
5.2.1 Snížení uvolňovaného tepla .....	29
5.2.2 Snížení množství hořlavých látek v plynné fázi .....	29
5.2.3 Izolovat plamen od kyslíku .....	29
5.3 TYPY RETARDÉRŮ .....	29
5.3.1 Halogenové retardéry .....	30
5.3.2 Fosforové retardéry .....	31
5.3.3 Hydroxidy kovů .....	31
5.3.4 Intumescentní systémy .....	32
Nanokompozity .....	33
<b>6 TESTY HOŘLAVOSTI WPC</b> .....	<b>34</b>
6.1 LIMITNÍ KYSLÍKOVÉ ČÍSLO .....	34
6.2 UL-94 .....	35
6.3 KÓNICKÝ KALORIMETR .....	35
<b>7 PŘÍKLADY FURFURYLOVANÉHO DŘEVA</b> .....	<b>37</b>
7.1 FURFURYLACE DŘEVA S OKYSELENÝM MONTMORILLONITEM .....	37

7.2	FURFURYLACE DŘEVA S POUŽITÍM NANOSILIKY .....	38
7.3	VYUŽITÍ JINÝCH TERMOSETICKÝCH MATRIC PŘI IMPREGNACE DŘEVA .....	39
7.4	KOPOLYMERACE FA S DALŠÍ TERMOSETICKOU MATRICÍ PRO IMPREGNACI DŘEVA .....	40
<b>II</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>	<b>41</b>
<b>8</b>	<b>POPIS EXPERIMETU .....</b>	<b>42</b>
8.1	POUŽITÉ MATERIÁLY A CHEMIKÁLIE .....	42
8.1.1	Dřevní moučka .....	42
8.1.2	Anhydrid kyseliny maleinové .....	42
8.1.3	Exolit OP 560 .....	42
8.1.4	Levagard DMPP .....	43
8.1.5	Dihydrogenfosforečnan amonný .....	43
8.1.6	Expandovatelný grafit .....	43
8.2	VÝROBA TESTOVACÍCH VZORKŮ .....	43
8.2.1	Charakterizace vytvrzování .....	43
8.2.2	Příprava směsí .....	44
8.2.3	Lisování .....	45
8.3	TESTOVACÍ METODY .....	47
8.3.1	DSC .....	47
8.3.2	Rotační reometr .....	48
8.3.3	Termogravimetrická analýza .....	48
8.3.4	Nasákavost .....	49
8.3.5	Kónický kalorimetr .....	49
<b>9</b>	<b>VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE .....</b>	<b>50</b>
9.1	DSC .....	50
9.1.1	Optimální množství síťovacího činidla .....	50
9.1.2	Stanovení doby a teploty lisování .....	52
9.1.3	Vliv retardérů na vytvrzovací reakci FA .....	53
9.2	REOLOGIE IMPREGNAČNÍCH SMĚSÍ .....	54
9.3	VÝSLEDKY LISOVÁNÍ .....	55
9.4	TGA .....	57
9.5	NASÁKAVOST .....	60
9.6	KÓNICKÝ KALORIMETR .....	61
9.6.2	Total heat release .....	65
9.6.3	MARHE .....	67
	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>69</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>71</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b>	<b>75</b>
	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>	<b>78</b>
	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>80</b>



## ÚVOD

Vyčerpávání fosilních zdrojů a rostoucí obavy o životní prostředí jsou v posledních letech faktory podněcující k rozvoji udržitelnosti a hledání obnovitelných zdrojů, které by dodávaly energii a materiály pro naši moderní společnost. V této souvislosti je vysoce žádoucí použití biomasy, která má slibný potenciál jako alternativa k fosilním zdrojům pro široké využití. Mezi dostupnými přírodními zdroji představuje dřevo jeden z klíčových materiálů, který přitahuje zájem ze strany akademické obce a průmyslu.

Díky své nízké hmotnosti, vysoké mechanické pevnosti, snadné zpracovatelnosti a dostupnosti se dřevo využívá již velmi dlouhou dobu jako inženýrský materiál pro stavebnictví. Vzhledem k omezení těžby dřeva kvůli nadměrnému odlesňování se předpokládá, že v mnoha zemích budou vznikat plantáže na rychle rostoucí druhy stromů. Tyto plantáže budou hrát důležitou roli při zásobování dřevem. Vysázené lesní stromy (například topol) však navzdory hojnosti a rychlému růstu poskytují dřevo, které má obvykle některé nežádoucí vlastnosti, jako je rozměrová nestabilita, horší mechanická pevnost a vysoká hořlavost, což omezuje jeho použití jako technického materiálu. Zlepšení fyzikálních a mechanických vlastností méně kvalitního dřeva pro aplikace s přidanou hodnotou je vysoce žádoucí, ale zůstává výzvou.

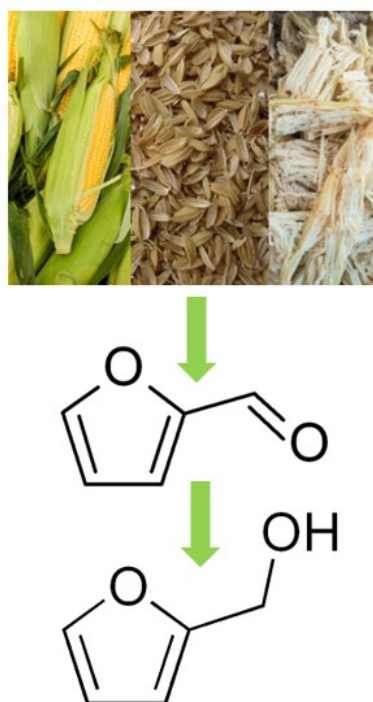
Pro zlepšení rozměrové stability, mechanických vlastností, životnosti a ohnivzdornosti dřeva bylo navrženo několik chemických a fyzikálních modifikací. Ačkoli chemická modifikace pomocí polymerů nebo minerálů poskytuje materiály se zlepšenými vlastnostmi, většina modifikací zahrnuje škodlivé chemikálie nebo rozpouštědla, která mohou představovat vážné environmentální a zdravotní problémy během zpracování a použití upraveného dřeva. V této souvislosti představují biochemické látky získané z obnovitelných zdrojů ekologicky nezávadnou a udržitelnou alternativu ke konvenčním chemikáliím na fosilní bázi. Jako chemická látka pocházející z biomasy je furfuryl alkohol (FA) slibným prostředkem pro modifikaci dřeva díky své silné polaritě (vysoká afinita ke složkám buněčné stěny) a dobré rozpustnosti ve vodě.

Tato práce se v teoretické části zaměřuje na představení FA, způsoby modifikace dřeva a požární bezpečnost s ohledem na aplikace ve stavebnictví. Experimentální část si klade za cíl připravit materiál WPC na bázi FA. Je důležité zmínit, že, na rozdíl od většiny známých publikací, v práci byla (pro impregnaci) místo masivu dřeva použita dřevěná moučka.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 FURFURYL ALKOHOL

Získávání paliv a chemikálií z obnovitelných zdrojů je v současné době velmi atraktivním tématem, a zároveň i zásadním tématem z hlediska udržitelnosti. Proto byly zkoumány různé cesty, snažící se o přeměnu sacharidů (hlavní složka biomasy) na užitečné chemikálie. Zjistilo se, že katalytická dehydratace pětiuhlíkatých monosacharidů (pentóz), získaných ze zemědělských zbytků rýžových slupek, bagasy a kukuřičných klasů, produkuje furfural (FUR). Tato chemikálie představuje mezistupeň pro výrobu dalších látek, mezi nimiž je i furfuryl alkohol (FA), který se obecně získá hydrogenací FUR v přítomnosti katalyzátoru. Furfuryl alkohol je tedy chemická sloučenina organického původu. Je to nahnědlá nízkoviskózní kapalina s hořkým zápachem spáleniny. Její kontakt s pokožkou může způsobit podráždění, ale toxickou se stává až při jejím požití nebo dlouhodobém vdechování. Výhodou FA je, že se jedná o látku pocházející z biomasy (Obrázek 1). Kvůli tomu je označován jako „zelený“, neboli šetrný k životnímu prostředí. Více než 75 % trhu s FUR je věnováno syntéze FA, jehož produkce neustále roste. To svědčí o potenciálu této suroviny. Za účelem poskytnutí vysokého výtěžku a nízké toxicity katalyzátoru, je hydrogenace FUR předmětem několika vědeckých publikací (více níže). Samotný FA jako monomer může být použit například jako palivo nebo jako vstupní surovina pro syntézu dalších cenných chemikálií. Hlavní aplikaci však nalézá při výrobě furanových pryskyřic. [1,2]



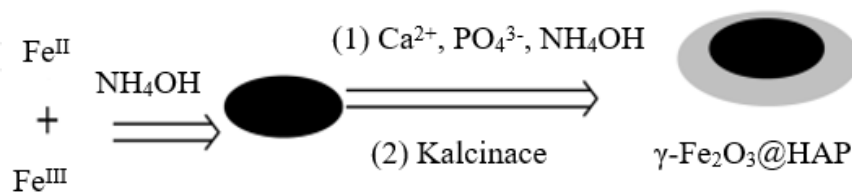
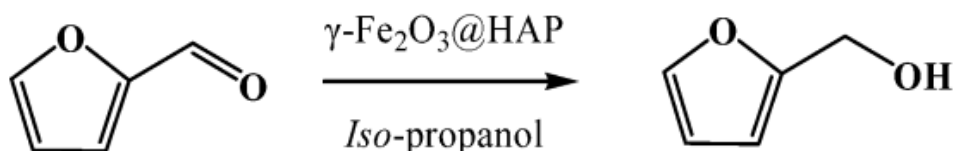
Obrázek 1: Schéma produkce FA

## 1.1 Syntéza FA

Redukční reakce FUR na FA je známá již delší dobu. Komerčně se provádí za katalýzy sloučenin mědi (Cu) a chromu (Cr) při teplotě 130–200 °C a tlaku 30 bar s vodíkovou atmosférou. Je zřejmé, že tato metoda skrývá několik nevýhod, jako jsou vysoké náklady na energii a použití toxických látek (na bázi Cr). Řada výzkumných skupin se na hydrogenaci FUR zaměřuje a zkoumají nové způsoby výroby. Mnoho studií bylo věnováno nahrazení Cu-Cr látek katalyzátory na bázi ušlechtilých kovů jako platina (Pt), paladium (Pd), ruthenium (Ru), rhodium (Rh), které běžně poskytují vysokou aktivitu i za mírných reakčních podmínek. Ukázalo se však, že z hlediska selektivity a ceny jsou lepší volbou spíše katalyzátory z neušlechtilých kovů. Jako nejslibnější se ukázaly být katalyzátory na bázi Cu, jejichž různé modifikace se v současnosti nejvíce podílí na vývoji syntézy FA. Cílem je zvýšit výtěžek reakce, snížit energetickou náročnost a zachovat počáteční šetrnost k životnímu prostředí. Některé nejaktuálnější z těchto alternativních cest syntézy FA jsou popsány níže. [1, 3]

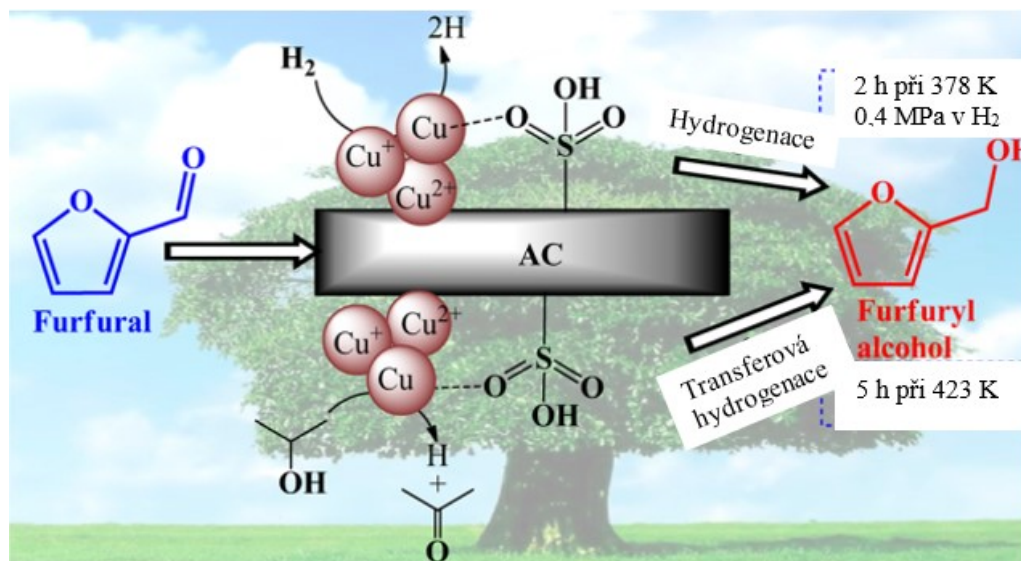
### 1.1.1 Transferová hydrogenace s magnetickým katalyzátorem

Katalytická transferová hydrogenace (CTH) nevyužívá jako zdroj vodíku atmosféru, v níž je reakce prováděna. V tom se liší od klasické syntézy. Pro redukci C=O vazby je zde použit alkohol, konkrétně isopropanol, který funguje jako donor vodíku, ale taky jako rozpouštědlo. Pro katalýzu této reakce byl zvolen magnetický oxid železitý  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$ ). Jeho příprava vyžaduje disociaci iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  v alkalickém roztoku za atmosféry dusíku. Ionty při těchto podmínkách produkují nanočástice  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , které se poté zapouzdří vrstvou hydroxyapatitu (HAP). Následně se tento materiál kalcinuje při 300 °C po dobu 3 hodin (Obrázek 2), čímž se vytvoří červenohnědý prášek  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$ . Výhodou by mělo být to, že jej lze snadno oddělit od reakční směsi vnějším magnetem. Při recyklaci katalyzátoru tak nedochází ke ztrátě hmotnosti produktu, která bývá obecně pozorována u tradiční metody filtrace. Během reakčního procesu CTH (Obrázek 3) se tvoří také vedlejší produkt, jehož výtěžek je udržován na nízké úrovni. Selektivita pro FA se pohybuje kolem 90 %. Celková reakce trvá 10 hodin, probíhá za teploty 180 °C a je při ní dosaženo konverze FUR 96,2 % s výtěžkem FA 91,7 %. Výběrem jiného donoru vodíku, či úpravou reakční teploty je možné snížit selektivitu pro FA a získat tak i jiné cenné chemikálie. Tato varianta syntézy FA je ekonomičtější a vzhledem k výbušné povaze vodíkové atmosféry i bezpečnější než zavedené postupy. [4]

Obrázek 2: Výroba katalyzátoru  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$ Obrázek 3: Syntéza FA přes magnetický katalyzátor  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$ 

### 1.1.2 Syntéza za katalýzy Cu/AC-SO<sub>3</sub>H

Dalším způsobem výroby FA je hydrogenace FUR za použití katalyzátoru na bázi mědi, který je podporován sulfonátovou skupinou naroubovanou na aktivním uhlí (Cu/AC-SO<sub>3</sub>H). Tato cesta umožňuje využití zdroje vodíku jak z atmosféry reaktoru, tak i transferovým způsobem přes donor, zde konkrétně isopropanol. Modifikovaný měděný katalyzátor, vykazuje dobrou selektivitu pro FA s výtěžkem téměř 100 %, kterého je dosaženo při teplotě kolem 105 °C, tlaku 0,4 MPa (atmosféra H<sub>2</sub>) a času reakce 2 hodiny. Při transferové hydrogenaci bylo dosaženo podobného výtěžku za teploty 150 °C a času 5 hodin (Obrázek 4). Autoři článku [5] uvádějí, že efektivita katalyzátoru nejspíš spočívá v dobré disperzi částic a adsorpci reaktantů, kterou zajišťují sulfonátové skupiny. V důsledku toho se dosáhne lepší adsorpce FUR a zvýší se tak množství redukováných vazeb C=O. Významný vliv na účinnost mají také podmínky reakce (teplota, tlak, reakční doba). Cu/AC-SO<sub>3</sub>H katalyzátor lze recyklovat a znovu použít několikrát bez znatelně snížené katalytické aktivity hydrogenace. [5]

Obrázek 4: Syntéza FA přes Cu/AC-SO<sub>3</sub>H katalyzátor

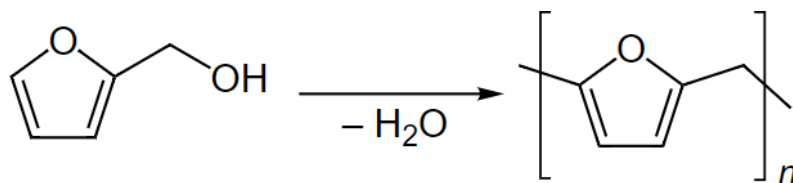
### 1.1.3 Další vývoj syntézy FA

Další syntézy FA využívají více méně podobné principy zahrnující modifikaci katalyzátoru na bázi Cu. Zkoumají se spíše nejrůznější přípravy a použití uhlíkových materiálů jako podpůrných nosičů zvyšujících efektivitu katalyzátoru. Pro syntézu těchto nosičů je klíčový zdroj uhlíku, který lze získat z celé řady zdrojů, jako jsou rostliny, uhlí, ropa nebo některé chemikálie. Ve většině případů jsou však tyto zdroje nešetrné k životnímu prostředí kvůli složitým a energeticky náročným postupům při jejich zpracování. Proto je tomuto tématu věnována pozornost v několika publikacích. Například autoři článku [6] se zaměřují na vývoj „zelené“ syntézy kovových nanočástic na uhlíkovém nosiči, jehož zdrojem je pomelová kůra, a následnému využití systému při syntéze FA.

## 1.2 Polymerace FA

Ve směsi s kyselou složkou a při zahřátí nad 100 °C se FA polymeruje, pomocí kationtové kondenzace, na polyfurfuryl alkohol (PFA, Obrázek 5) a vytváří tak hustě zesíťované černé 3D struktury. Výběr katalyzátoru reakce je flexibilní a polymerace může probíhat v různých rozpouštědlech. Jako katalyzátor/síťovací činidlo se typicky používají cyklické anhydridy karboxylových kyselin. Díky své dobré tepelné stabilitě a odolnosti vůči chemikáliím se PFA ve velké míře používá při výrobě povlaků, nátěrů a lepidel na dřevo nebo jako pojivo ve slévárenském písku. Omezení v některých aplikacích představuje jeho křehkost. Nicméně ta lze zlepšit smícháním PFA s dalšími polymery. Pro dosažení požadovaných vlastností materiálu musí však tyto polymery mít s PFA kompatibilní reakční skupiny. Další vlastností

PFA je, že při pyrolýze poskytuje vysoký výtěžek uhlíku. Proto se také využívá jako prekurzor pro výrobu nanomateriálů na bázi uhlíku pro aplikace, jako jsou adsorbenty molekulárního síta a elektrody. Polyfurfuryl alkohol je také látka, o které lze říct že disponuje velkým potenciálem pro modifikaci dřeva. Díky silné polaritě, vykazuje monomer FA vysokou afinitu k buněčné stěně a výhodná je i jeho nízká viskozita, která zajišťuje dobré zatečení hluboko do pórů dřeva. Taková modifikace je žádoucí zvláště u méně kvalitních typů jako je například dřevo topolové, které sice rychle roste, ale jeho vlastnosti nedosahují požadavků pro stavební materiál. [1, 7, 8]



Obrázek 5: Polymerace FA na PFA

## 2 MODIFIKACE DŘEVA

Modifikace dřeva je termín, který popisuje použití chemických, mechanických, fyzikálních nebo biologických metod, které vedou k vylepšení vlastností dřevěných materiálů. Dalo by se říct, že je alternativou k ošetřování dřeva toxickými konzervačními chemikáliemi. Trh s modifikovaným dřevem se v posledních několika letech výrazně zvýšil, zejména v Evropě. Zájem o výrobky z tohoto materiálu je způsoben právě omezením používání toxických konzervačních látek, v důsledku snahy o snížení zátěže životního prostředí, ale i méně náročnou údržbou (prakticky skoro žádnou). Vzhledem k tomu, že se téma udržitelnosti stává stále důležitější, měl by být dopad stavebních a interiérových materiálů na životní prostředí zahrnut do plánování jejich životního cyklu. Modifikované dřevo by samo o sobě mělo být za provozních podmínek netoxické a ani po skončení jeho životnosti by nemělo docházet k uvolňování žádných toxických látek. Je třeba poznamenat, že níže uvedené způsoby nutně nevylučují použití nebezpečných chemických látek při modifikaci dřeva, za předpokladu, že po dokončení procesu nezůstanou žádné nebezpečné zbytky. Struktura dřeva může být změněna fyzikálně nebo chemicky a obě možnosti mohou vést k výrobě odolnějšího materiálu. V této práci bude dále diskutováno několik možností modifikace dřeva se zaměřením na chemickou modifikaci s FA. [9, 10]

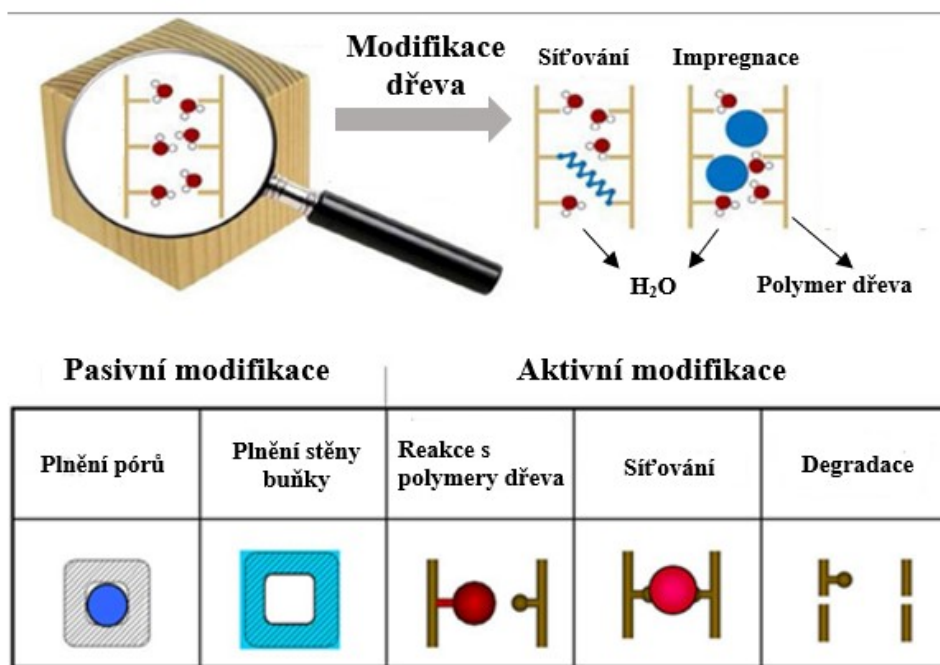
### 2.1 Princip modifikace

Úprava dřeva může zahrnovat aktivní modifikace, které vedou ke změně chemické povahy materiálu, nebo pasivní modifikace, při které dochází ke změně vlastností, aniž by došlo ke změně struktury. K aktivní modifikaci dochází při chemické reakci činidla (látka, kterou se dřevo upravuje) s hydroxylovými skupinami (-OH) polymerů buněčné stěny, tj. celulóza, hemicelulóza a lignin. Tyto hydroxylové skupiny se vyznačují nejvyšší reaktivitou a hrají klíčovou roli v interakcích dřevo – voda. Při ponechání neošetřeného dřeva v prostředí o vysoké vlhkosti se molekuly vody usazují mezi polymery buněčné stěny a vytvářejí mezi nimi vodíkové vazby. Přijetí velkého počtu těchto molekul vody do struktury dřeva má za následek botnání a tím způsobenou rozměrovou nestabilitu. Všechny následující typy modifikací fungují na principu ovlivňování interakcí dřeva s vodou. [10]



## 2.2 Chemická modifikace dřeva

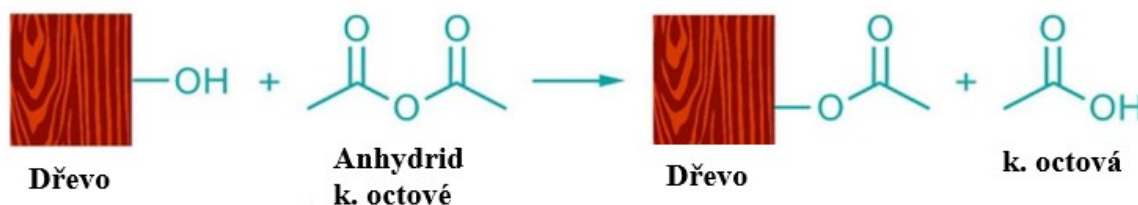
K chemické modifikaci dřeva dochází, když proběhne chemická reakce mezi činidlem a polymerními složkami dřeva (lignin, hemicelulóza nebo celulóza), která vede k vytvoření stabilní kovalentní vazby. V důsledku toho je chemická modifikace dřeva považována za aktivní, protože vede ke změně struktury v polymerech buněčné stěny. Takto ošetřené dřevo znamená pro různé brouky, houby nebo mikroorganismy obtížný rozklad a v důsledku snížené vlhkosti nevhodné prostředí k množení. Zvýšenou odolnost lze také přičíst fyzickému blokování růstu hnilobných hub z mikropórů buněčných stěn a inhibici působení specifických enzymů. Další způsob úpravy zahrnuje impregnaci dřeva chemickou látkou nebo kombinací chemikálií, které spolu reagují za vzniku materiálu, jenž je „uzamčen“ do buněčné stěny. Jedná se o pasivní proces modifikace, což znamená, že ačkoli jsou ovlivněny vlastnosti dřeva, nedochází k žádné změně v chemii materiálu. Tento typ modifikace dřeva může konkrétně zahrnovat impregnaci buněčné stěny monomerním, který je následně in situ polymerován. Působí tak, že zvětšuje buněčnou stěnu nebo zaplňuje její lumény (Obrázek 6). V některých případech může docházet i ke kombinaci jednotlivých způsobů. [10, 11]



Obrázek 6: Interakce mezi dřevem a vodou

### 2.2.1 Acetylace

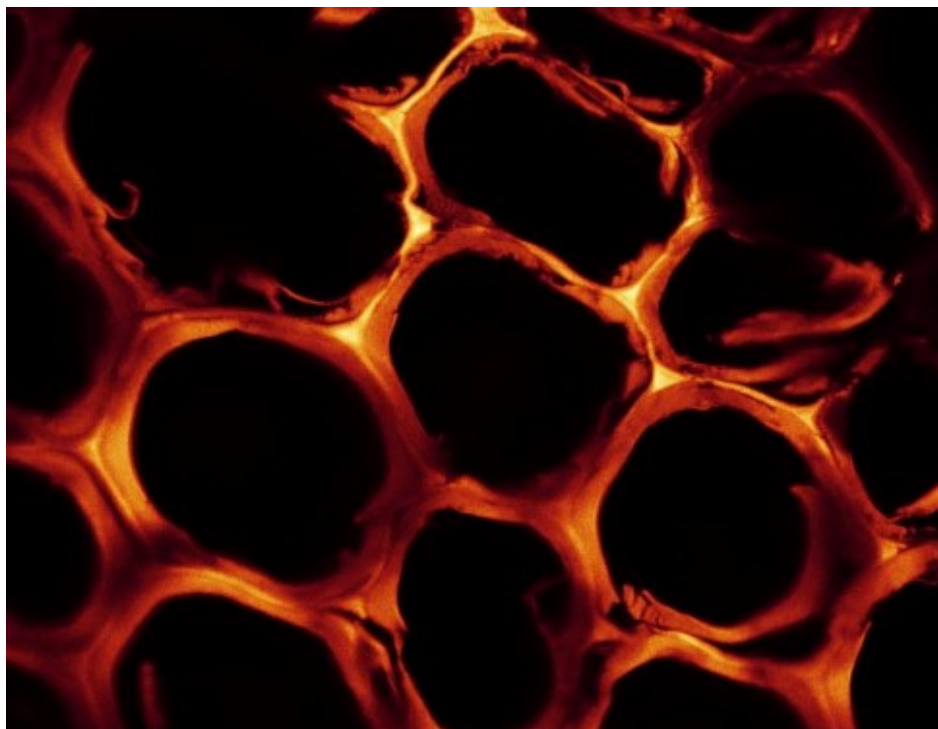
Acetylace dřeva byla poprvé provedena jako reakce v kapalně fázi, za použití acetanhydridu katalyzovaného chloridem zinečnatým nebo pyridinem. Od té doby bylo testováno několik dalších katalyzátorů, jak s kapalinovými, tak s parními systémy. Většina acetylačních úprav se dnes však realizuje bez použití katalyzátoru, a to reakcí acetanhydridu se dřevem v autoklávu, za zvýšené teploty a tlaku. Zde dochází k esterifikaci dostupných hydroxylových skupin v buněčné stěně za vzniku vedlejšího produktu, kyseliny octové (Obrázek 7). Čím je vyšší hmotnostní přírůstek (stupeň impregnace), tím se vlastnosti dřeva zlepšují. Acetylací lze dosáhnout zvýšení rozměrové stability a biologické odolnosti. To je způsobeno snížením počtu hydroxylových skupin, respektive hygroskopických vlastností dřeva. Buněčná stěna je vyplněna chemicky vázanými acetylovými skupinami, které využívají její prostor a odpírají přístup molekulám vody. V důsledku toho se botnání a smršťování sníží o 70–80 % s velmi malou změnou mechanické pevnosti a modulu pružnosti, ve srovnání s neošetřeným dřevem. Toxické účinky acetylace byly vyhodnoceny jako velmi nízké, proto je v současnosti takto modifikované dřevo uváděno na trh s označením „zelený“ produkt. Klíčovými aplikacemi jsou venkovní terasy, obklady, ale i některé nosné konstrukce. [9, 10, 12]



Obrázek 7: Acetylace dřeva

### 2.2.2 Furfurylace

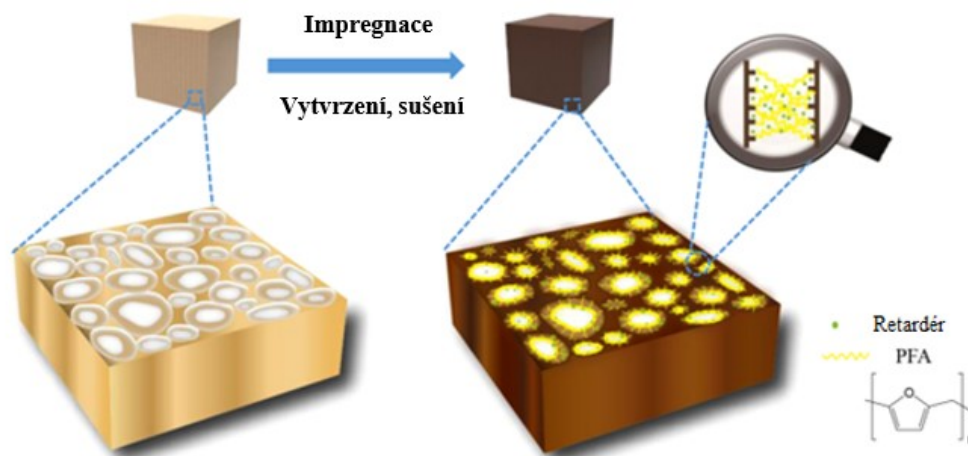
Raný výzkum této chemické modifikace dřeva začal již na počátku 50. let 20. století. K průlomů v této oblasti došlo však až na počátku 90. let, kdy byly pro furfurylaci použity, dnes již klíčové katalyzátory, cyklické anhydridy karboxylových kyselin, zejména anhydrid kyseliny maleinové. Tyto katalyzátory jsou rozpustné v FA bez přidání vody, navíc mají podobnou velikost molekul a polaritu. Systémy FA + katalyzátor jsou stabilní roztoky s dobrými impregnačními vlastnostmi, jejichž molekuly mohou díky své polaritě pronikat hluboko do pórů dřeva. Ukládají se převážně v dutinách buněčných stěn (Obrázek 8). [9, 10]



Obrázek 8: Příčný řez dřevem s buněčnými stěnami obsahujícími PFA (v načervenalých oblastech)

Furfurylace se tedy provádí přes impregnaci dřeva směsí FA s katalyzátorem a následným zahříváním za účelem in situ polymerace, která probíhá v mikroskopických buněčných dutinách. Během polymerace FA na PFA dochází k reakcím s hydroxylovými skupinami uvnitř buněčné stěny. Polyfurfuryl alkohol tak vytváří síť mezi polymery dřeva, která vylepšuje konečné vlastnosti materiálu. Naroubovaný polymer navíc zabírá část prostoru, který normálně vyplňují molekuly vody, když je dřevo vystaveno vlhkému prostředí. V případě využití furfurylace se směsí, ve které je obsažen retardér hoření, může zesíťovaná struktura zabránit jeho migraci nebo vylouhování v průběhu životního cyklu materiálu (Obrázek 9). Furfurylace dřeva tedy vede k vysoké ochraně před biodegradací houbami či mikroorganismy a také snižuje pohlcování vlhkosti, čímž výrazně zlepšuje rozměrovou stabilitu dřeva. Autoři článku [13] uvádí výsledky testu odolnosti proti hnilobě po době 9 let, které ukázaly že furfurylované dřevo vykazuje srovnatelnou odolnost s odolností dřeva ošetřeného účinným konzervačním roztokem na bázi chromu. Efektivita modifikace s FA proti smršťování/botnání se uvádí v rozmezí od 30 do 80 % v závislosti na stupni impregnace a použitých druzích dřeva. Mechanické vlastnosti se po furfurylaci výrazně nemění, pouze bývá pozorována zvýšená křehkost a menší odolnost proti nárazu. Výsledný materiál se vyznačuje sytou hnědou barvou, což je esteticky atraktivní a umožňuje světlým dřevům

simulovat tmavé, drahé dřeviny. Čím více je dřevo prosyceno FA, tím získává tmavší barvu. Nedávné publikace neprokázaly žádnou závažnou toxicitu furfurylovaného dřeva. [9, 10]



Obrázek 9: Furfurylace dřeva s retardérem hoření

Průmyslový proces furfurylace dřeva zahrnuje následující kroky:

- *Skladování a míchání chemikálií* – roztoky pro modifikaci se připravují v samostatné míchací nádrži, kde se k nim přidávají další chemikálie (iniciátory/katalyzátory, pufrý, povrchově aktivní látky, voda).
- *Impregnace* – dřevěný materiál je impregnován připraveným roztokem za daných podmínek (tlak, vakuum, teplota).
- *Reakce a vytvrzování* – během tohoto kroku dochází k in situ polymeraci na PFA a roubovacím reakcím na polymerní složky dřeva. Vytvrzovací komora je vyhřívána přímým vstřikováním páry a dosažená teplota závisí na konečném použití produktu. Komora je během doby vytvrzování provozována jako uzavřený systém, s výjimkou doby ventilace na konci. Ventilační plyn se ochladí a kondenzát se od plynu oddělí, poté jde kondenzát zpět do nádrže k opětovnému použití.
- *Sušení* – konečné sušení upraveného dřevěného materiálu v sušárně je zásadní pro minimalizaci emisí a získání požadovaného konečného obsahu vlhkosti.
- *Čištění* – emise vzniklé během procesu jsou řízeny čištěním odvětrávaných plynů.

V současné době se vyrábí dva druhy furfurylovaného dřeva – vysoce sycené a méně sycené. Typické vlastnosti vysoce syceného jsou tvrdost a tmavá barva. Na tento typ se používají dřeviny jako borovice radiata, borovice žlutá a javor. Využívá se hlavně na venkovní

podlahoviny. Dřevo méně prosycené furfurylem pak nalézá aplikaci při výrobě obkladů, zastřešení a venkovním nábytku (Obrázek 10). [10]



Obrázek 10: Aplikace méně prosycených druhů furfurylovaného dřeva

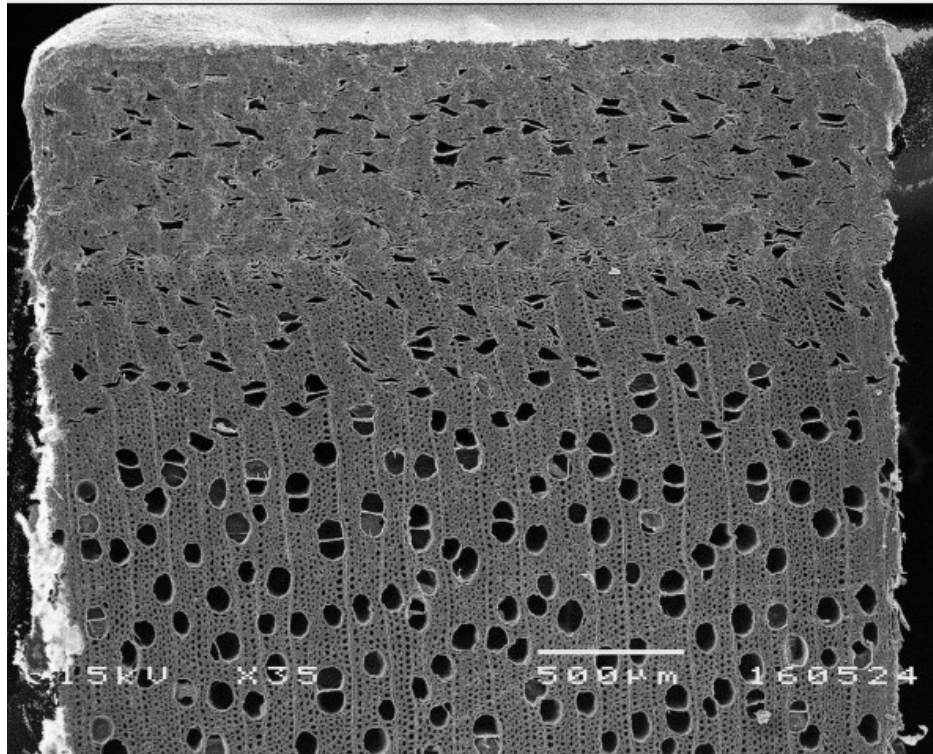
### 2.3 Tepelná úprava

Tepelná úprava dřeva zahrnuje změny ve složení buněčné stěny a ve fyzikálních vlastnostech, které se mění za působení teplot vyšších než cca 160 °C a atmosféry se sníženým obsahem kyslíku. Procesy tepelné modifikace lze aplikovat na širokou škálu dřevin, ale pro každý druh je nutná optimalizace. Zlepšení vlastností je vysoce závislé na podmínkách procesu, intenzitě ošetření (teplota, doba trvání) a druhu dřeva. V důsledku ztráty hygroskopických hemicelulósových polymerů během tepelné modifikace se snižuje tendence dřeva k navlhavosti. Tepelná úprava dřeva však také vede ke snížení pevnosti. Výsledné materiály nalézají využití například jako obklady, terasy, zahradní nábytek, sauny a dekorativní panely. Ze všech modifikací je tato nejlépe dostupná a vyžaduje nejvyšší náklady. [10]

### 2.4 Povrchové zhuštění

Povrchové zhuštění dřeva znamená příčné stlačování za účelem dosažení trvalé deformace dřevěných buněk, při zvýšené teplotě a vlhkosti. Hlavním cílem zhušťování je zvýšení tvrdosti a pevnosti povrchu. Pro vytvoření povrchu s vysokou hustotou musí být adekvátní objem dřeva pod povrchem změkčen. To se zajistí lokálním zvlhčením. Zvlhčení je důležité taky proto, že zlepšuje přenos tepla do dřeva, což pomáhá ještě více změkčit povrchovou oblast dřeva a zajistit jeho stlačitelnost. Jakmile požadovaný objem dřevěného materiálu změkne, je stlačen působením vnějšího zatížení. Důležité je řídit zhušťování tak, aby byly

stlačeny pouze buňky těsně pod povrchem, zbytek objemu dřeva deformaci nepodléhá (Obrázek 11). Při správném provedení této úpravy by měl výsledný materiál odolávat změnám vlhkosti v okolí. [10]



Obrázek 11: Snímek toplového dřeva po navýšení hustoty jeho povrchu

### 3 DŘEVO PLASTOVÉ KOMPOZITY

Dřevo plastové kompozity (Wood plastic composite – WPC) zahrnují všechny materiály kombinující dřevo a polymery, tj. modifikované dřevo pomocí termosetů (pryskyřic) nebo jakékoliv kompozity, které obsahují rostlinná vlákna (na bázi celulózy) či dřevěnou moučku většinou s termoplasty, ale mohou být i s termosety. Dřevo plastové kompozity se připravují smícháním obou složek v určitém poměru a směs se následně zpracovává za pomoci technologií vytlačování, vstřikování (s termoplasty) a lisování (s termosety). Samozřejmě se k této směsi přidávají další aditiva, jako jsou barviva, kompatibilizátory, UV stabilizátory, nadouvadla, ztužovadla, maziva, a to buď z důvodu zlepšení zpracovatelnosti nebo přizpůsobení konečného produktu pro konkrétní aplikaci. Omezením pro polymery používané ve WPC jsou procesní podmínky (teplota taveniny, tlak), které musí být nastaveny tak, aby tepelně nedegradovaly dřevěné plnivo. [14, 15]. Dřevo degraduje kolem 220 °C, proto se pro výrobu WPC typicky používají polymery, které je možné zpracovávat při nižších teplotách, např. polypropylen (PP), polyethylen (PE) a polyvinylchlorid (PVC). Hlavní výhodou WPC oproti samotnému dřevu je možnost úpravy materiálu do požadovaného tvaru. V současnosti se mnoho vstřikovaných dílů vyrobených z WPC zavádí do různých průmyslových odvětví, včetně elektrických krytů, obalů, potřeb pro každodenní život a aplikací ve stavebnictví a automobilovém průmyslu. Nejrozšířenějšími výrobky z dřevo-plastových kompozitů jsou však vytlačované profily a desky (Obrázek 12) používané na venkovní obklady a terasy. Hlavní nevýhoda WPC, která omezuje jeho použití, se skrývá v jejich hořlavosti. Hořlavost je z hlediska aplikace WPC na stavební materiály velmi důležitá vlastnost, a proto se jí bude další část této práce zabývat. [16, 17]



Obrázek 12: Příklad aplikace WPC

## 4 HOŘLAVOST POLYMERŮ

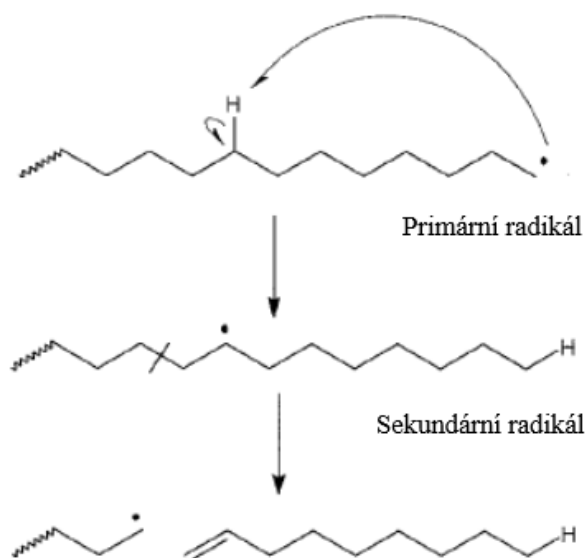
Hoření je proces, při kterém dochází k rozpadu chemických vazeb v hořící látce. V případě polymerů se vlivem tepelné energie štěpí makromolekulární řetězce, snižuje se molekulová hmotnost a v důsledku toho vznikají oligomery nebo až nízkomolekulární těkavé látky, které jsou často samy hořlavinami, čímž mohou při hoření materiálů dále zrychlovat proces hoření. V případě polymerů obsahujících kyslík, může docházet k vytváření zuhelnatělých zbytků na povrchu materiálu. Hoření je exotermická reakce, a tudíž po vzplanutí látky dochází k uvolňování tepla, které dále iniciuje další rozpad makromolekulárního řetězce. Produkty tepelné degradace difundují směrem k povrchu polymeru a jakmile se dostanou až do plynné fáze, podporují další štěpení polymerního řetězce a udržují plamen stabilní. V závislosti na chemických a fyzikálních vlastnostech, povrch materiálu může ovlivňovat přechod těkavých látek do plynné fáze. [18, 19]

U polymerů se při tepelné degradaci (hoření) rozlišují čtyři zásadní změny na hlavním řetězci:

- Rozpad (vytvoření radikálu) na náhodném místě hlavního řetězce.
- Depolymerace, to znamená, že dochází k rozštěpení vazby na konci řetězce.
- Odštěpení bočních funkčních skupin.
- Reakce, jako jsou například oxidace či síťování.

Při štěpení polymerních řetězců v hlavním řetězci dochází ke vzniku dvou radikálů – primární a sekundární (případně terciální) radikál. Reaktivní primární radikál často představuje methylová skupina, která následně odnímá vodíkový atom z vedlejšího uhlíku, čímž dochází ke vzniku stabilnějšího sekundárního (či terciálního) radikálu. Tento nově vzniklý sekundární radikál pak bude typicky dále iniciovat vznik novému primárnímu radikálu a nenasycených vazeb (Obrázek 13). [19]

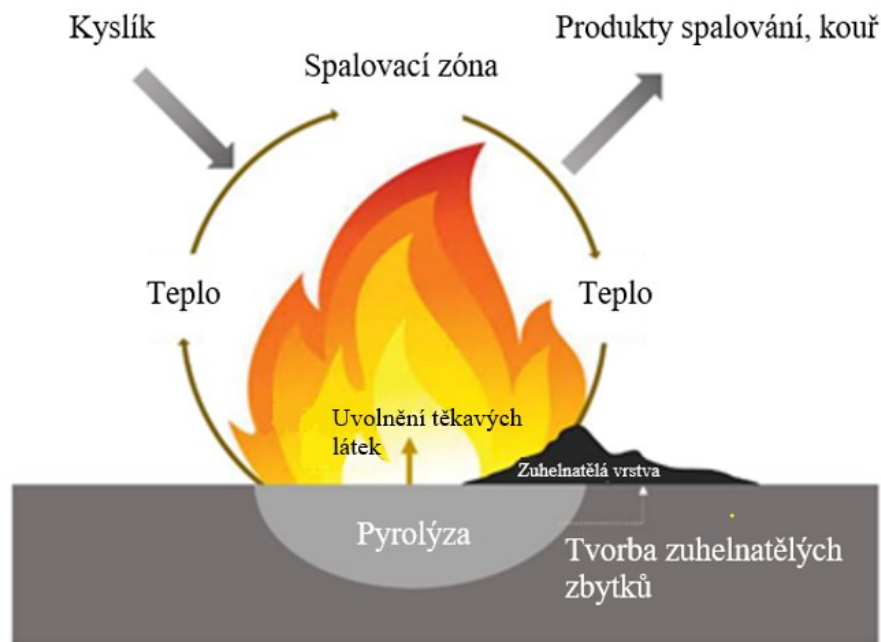




Obrázek 13. Schéma rozpadu alifatického řetězce při hoření

#### 4.1 Hoření polymerní desky

Hoření lze zhruba rozdělit na fyzikální a chemické procesy probíhající v každé ze tří samostatných fází: plynná fáze, mezifáze a kondenzovaná fáze. Jako kondenzovaná fáze se bere hořící materiál a plynnou fází se rozumí okolní plyny a těkavé látky vzniklé při hoření. Mezifáze představuje rozhraní mezi plynnou a kondenzovanou fází. Obrázek 14 ukazuje schematický diagram polymerní desky při hoření. Procesy hoření zahrnují pyrolýzu na povrchu materiálu, při které se tvoří těkavé látky. Dále tvorbu zuhelnatělých produktů a formování jejich vrstvy na povrchu polymeru. Proces hoření zahrnuje transport tepelné energie. Teplo na jednu stranu odchází ze systému, ale vrací se i zpět a způsobuje další štěpení řetězců polymeru. Při degradaci vznikají těkavé produkty, které se mísí se vzduchem a vytváří tak palivo nutné pro udržení plamene. Zvýšení koncentrace kyslíku v prostředí obohacuje palivo a zvyšuje tepelný tok. [20]



Obrázek 14: Hoření polymerní desky

Hořlavost polymerů představuje omezení jejich aplikací v řadě odvětví, což platí i u WPC stavebních materiálů. V těchto aplikacích je lze použít pouze tehdy, pokud vykazují uspokojivé vlastnosti omezující hoření. Těchto vlastností lze docílit přidavkem tzv. retardérů hoření.

## 5 RETARDÉRY HOŘENÍ

Polymerní materiály je nutné modifikovat tak, aby jejich vlastnosti splňovaly různé fyzikální, mechanické a chemické požadavky v závislosti na jejich aplikaci. Nejjednodušší dostupnou technologií je smíchání polymeru s plnivou nebo specifickými aditivami (např. změkčovadla, stabilizátory, pigmenty a retardéry hoření). Běžné komoditní polymery se obecně vyznačují vysokou hořlavostí. Některé mají srovnatelnou, nebo dokonce vyšší výhřevnost než konvenční paliva (uhlí). Pro snížení jejich hořlavosti se k polymerní matici přidávají retardéry hoření. Často je nutné využití kombinace více typů retardéru hoření, tedy kombinace různých mechanismů, které společně či synergickým efektem zajistí unikátní tepelnou stabilitu. Pro správnou retardaci hoření musí mít použitý typ plniva teplotu rozkladu vyšší, než je zamýšlená teplota zpracování systému. V případě opaku by docházelo k rozkladu retardéru již při zpracování polymerního systému. Teplota rozkladu plniv by měla být zároveň nižší než teplota pyrolýzy polymerní matrice, v níž je plnivo obsaženo. [21] Přidávání retardérů sebou však nese i některé nežádoucí jevy. Například vlivem nízké účinnosti některých retardérů se vyžaduje vysoké plnění (až 60 %), což má za následek ztrátu požadovaných mechanických vlastností a potíže při zpracování. Dále to jsou obavy z negativního dopadu, hlavně halogenových retardérů hoření, na zdraví a životní prostředí. Význam retardérů je však nepopiratelný a bez nich by se polymery nemohly využívat jako stavební materiál nebo na jakémkoliv jiné aplikaci vyžadující nízkou hořlavost. [21, 22]

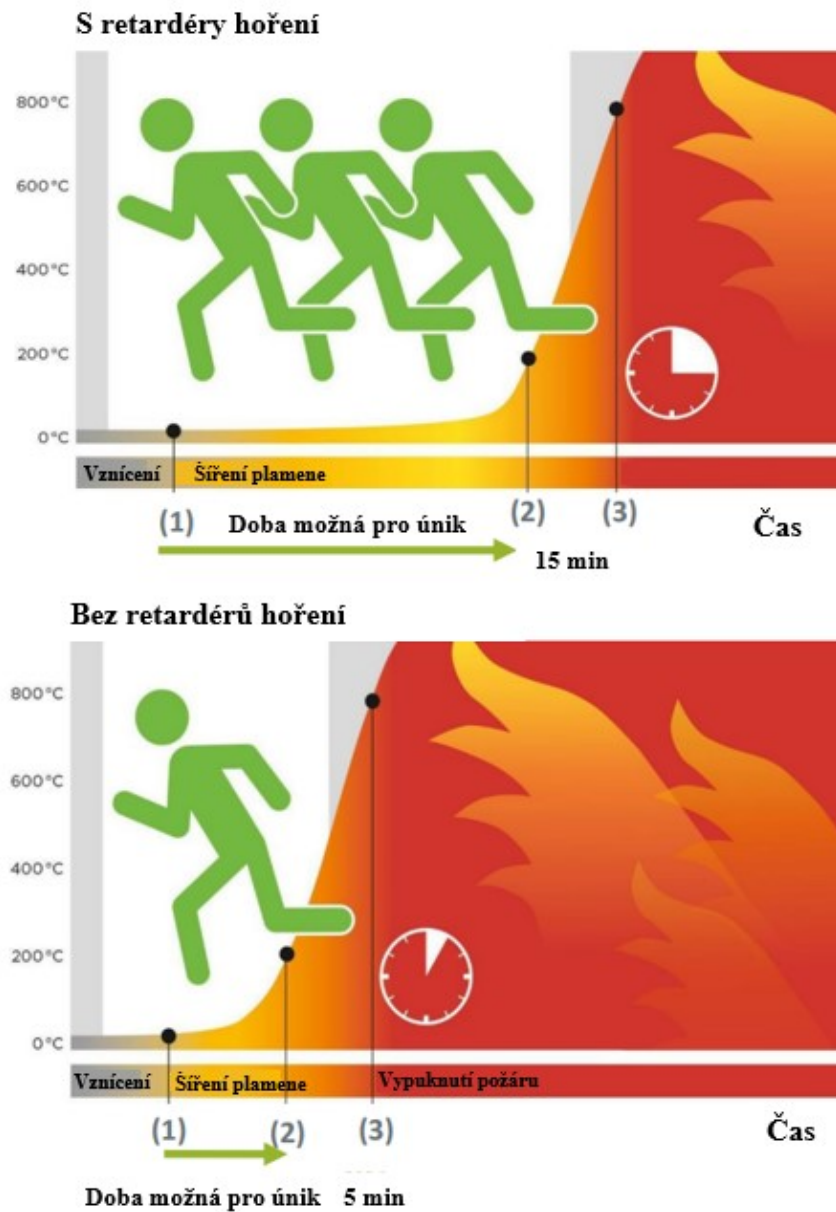
### 5.1 Význam retardérů hoření a bezpečnost

Retardéry hoření nezaručují zabránění vzniku požáru v budově, dopravním prostředku, nebo jakémkoli jiném uzavřeném prostoru. Jejich hlavní funkcí je co nejvíce snížit riziko vznícení a šíření požáru. To se odehrává několika způsoby:

- Při vystavení materiálu plamenu, či zvýšené teplotě prodlužují dobu vznícení.
- Ve fázi vznícení materiálu poskytují retardéry možnost samozhášení.
- Po vznícení zabraňují šíření plamene, snižují uvolňování tepla a prodlužují tzv. celkové vzplanutí.
- Po celkovém vzplanutí zabraňují zřícení konstrukcí a šíření plamene do dalšího otevřeného prostoru (intumescentní nátěry).

Retardéry tak zvyšují dobu možnou pro odhalení požáru, informování ostatních, příjezd hasičů, podniknutí vlastních kroků pro uhašení nebo evakuaci budovy. Čas do celkového

vznícení prostoru se může zvýšit z 5 na 15 minut (tento čas je u každého vzniku požáru individuální), což může znamenat rozdíl mezi únikem a smrtelnými následky. Časy a teploty v grafech níže (Obrázek 15) jsou typická čísla, ale mohou se lišit podle okolností a použitých materiálů. [23]



Obrázek 15: Porovnání bezpečnosti při požáru s a bez retardérů hoření

## 5.2 Mechanismy retardace hoření

Retardéry, v závislosti na svém typu/povaze, mohou působit chemicky nebo fyzikálně, a to ve všech čtyřech bodech popsaných v kapitole 5.1. *Význam retardérů a bezpečnost*. Pro snížení rychlosti šíření požáru a prodloužení doby úniku je nutné snížit uvolňované teplo pod hodnotu potřebnou k udržení spalování. Dále upravit proces pyrolýzy za účelem snížení množství vznikajících hořlavých látek, či izolovat plamen od kyslíku a snížit tok tepla zpět do polymeru, aby se zabránilo další pyrolýze. [21]

### 5.2.1 Snížení uvolňovaného tepla

Tohoto mechanismu se může docílit endotermním rozkladem retardéru. Rozklad následně spotřebovává tepelnou energii, která by jinak byla vynaložena na štěpení makromolekulárního řetězce. Výsledné produkty jsou navíc často voda a jiné nehořlavé látky, které přispívají ke snížení hořlavosti. [21, 22]

### 5.2.2 Snížení množství hořlavých látek v plynné fázi

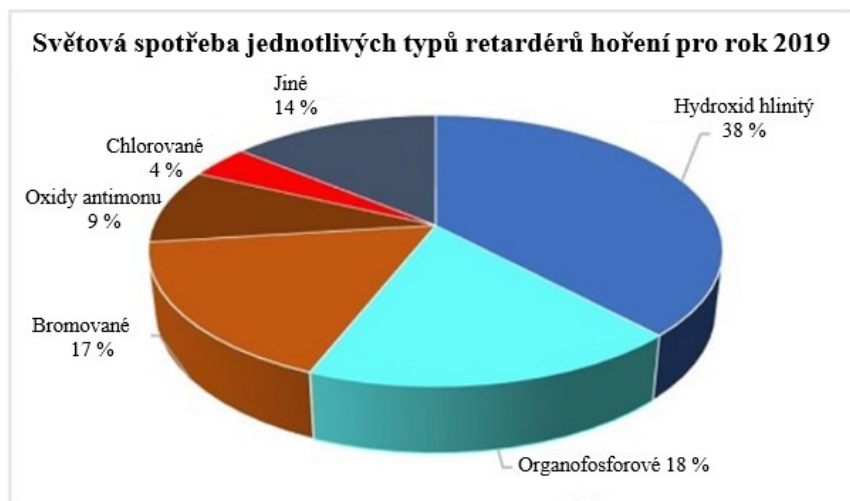
Některé retardéry se mohou rozpadat na nehořlavé těkavé látky, které zvyšují inertnost atmosféry v okolí plamene. Další možností je rozpad retardéru na radikály, které vychytávají a terminují reaktivní radikály napadající polymerní řetězce. [21, 22]

### 5.2.3 Izolovat plamen od kyslíku

Vytvoření izolační vrstvy na povrchu polymeru, tedy mezi plynnou a kondenzovanou fází. Vrstva se může vytvořit za pomoci retardérů tvořících zuhelnatělé zbytky nebo nanočástic migrujících při hoření směrem k povrchu. Tímto způsobem se také omezí přístup paliva (těkavých látek) k plamenu. [21, 22]

## 5.3 Typy retardérů

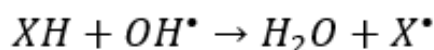
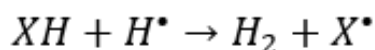
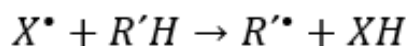
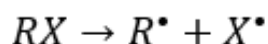
V současné době je známo několik typů retardérů hoření, které mají různé mechanismy účinku. Retardéry na bázi halogenových, fosforových a hydroxidových sloučenin se řadí, jak ukazuje obrázek 16 mezi nejvýznamnější a nejvíce používané, avšak již byly důkladně diskutovány v řadě předešlých pracích, proto zde budou zmíněny pouze jejich základní charakteristiky. K významným zástupcům patří také intumescentní systémy a nanoplňiva, jejichž vliv na hořlavost je popsán níže. [21, 24]



Obrázek 16: Rozložení zastoupení využívaných retardérů hoření za rok 2019

### 5.3.1 Halogenové retardéry

Halogeny působí primárně chemickou cestou s mechanismem (rovnice níže) v plynné fázi spalování. Vysokoenergetické  $\text{OH}\cdot$  a  $\text{H}\cdot$  radikály vzniklé během spalování jsou odstraněny (vychytány) halogenovými radikály, které se uvolňují z retardéru (Obrázek 17). Obecně jsou halogenované retardéry založeny buď na chloru nebo bromu, protože vazba uhlík-brom/chlor je relativně slabá a tepelně labilní. Sloučeniny na bázi fluoru jsou až příliš (tepelně) stabilní, naopak sloučeniny na bázi jódu jsou při teplotách zpracování většiny polymerů nestabilní a k rozpadu tedy dochází předčasně. Použití určitých retardérů na bázi bromu je však omezeno kvůli jejich toxicitě. Mají potenciál vytvářet polybromované dioxiny a furany (jako jsou chlor – a brom-dibenzodioxiny a dibenzofurany), což má závažné účinky na ekosystém. Mohou také uvolňovat velké množství škodlivých plynů (halogenidy vodíku), které korodují kovové součásti nebo způsobují poškození citlivé elektroniky. Tyto skutečnosti vedly k prosazování nových evropských předpisů, které postupně omezovaly použití halogenových retardérů a vytvořily potřebu ekologicky bezpečných alternativ. [21]



Obrázek 17: Mechanismus retardace halogenových retardérů

### 5.3.2 Fosforové retardéry

Nejprodávanější a nejdostupnější nehalogenované alternativy jsou založeny na sloučeninách fosforu. Běžné příklady této třídy retardérů zahrnují elementární červený fosfor, polyfosfát amonný, fosfiny, fosfinoxidy, a fosfáty. Tyto sloučeniny většinou působí v kondenzované a plynné fázi polymerního materiálu. Například většina sloučenin na bázi fosforu se během tepelného rozkladu přemění na kyselinu fosforečnou, která kondenzací vytváří pyrofosfátové a polyfosfátové struktury za odštěpení vody. Tyto struktury mohou dále katalyzovat dehydratační reakci u koncových řetězců polymeru a spustit tvorbu zuhelnatělých zbytků. Uvolněná voda navíc ředí plynnou fázi. U některých retardérů na bázi fosforu vznikají aktivní radikály, které působí jako lapače  $H^{\bullet}$  a  $OH^{\bullet}$  radikálů. [21] V porovnání s jinými plnivy je jejich výhodou nízká hustota. Za nevýhody lze považovat jejich hydrofilnost (schopnost vázat vodu), což může být v některých aplikacích nežádoucí. Účinnost fosforových retardérů závisí na polaritě matrice, roste s obsahem kyslíku a dusíku v polymeru. Proto je jejich efektivita v nepolárních materiálech nízká. [24] Retardéry Exolit OP 560, Levagard a dihydrogenfosforečnan amonný fungují na základě mechanismů zmíněných výše.

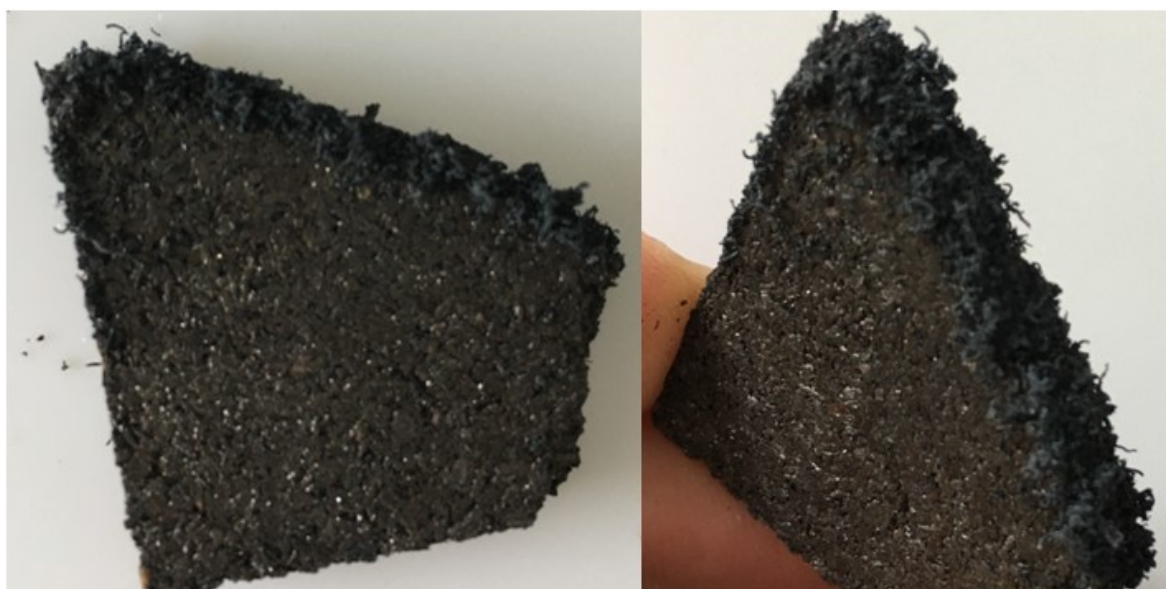
### 5.3.3 Hydroxidy kovů

Běžnými příklady této třídy retardérů jsou hydroxid hlinitý  $Al(OH)_3$  a hydroxid hořečnatý  $Mg(OH)_2$ . Fungují na principu endotermického rozkladu, při kterém uvolňují dále nehořlavé látky a vodu. Uvádí se také, že vykazují ředící účinek v plynné fázi a tvorbu ochranné vrstvy na hořícím povrchu polymeru. V závislosti na jejich teplotách rozkladu však musí být zvoleny polymerní systémy s odpovídajícími teplotami zpracování. Například endotermická degradace  $Al(OH)_3$  nastává mezi 180 a 220 °C, a proto se používá v polymerech, které mají

nižší teploty zpracování. Pro systémy s vyšší teplotou zpracování je vhodnější použít  $Mg(OH)_2$  s teplotou endotermického rozkladu  $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ . Nicméně známou hlavní nevýhodou hydroxidů kovů je jejich požadavek na vysoký stupeň plnění. Pro účinné zpomalení hoření je systém z více než 40 % zastoupen obsahem retardéru, což často vede k obtížím při zpracování a zhoršení dalších charakteristik směsi. [21]

#### 5.3.4 Intumescentní systémy

Když jsou materiály, obsahující intumescentní systémy, vystaveny ohni nebo teplu, tak mají tendenci vytvářet porézní pěnové hmoty na svém povrchu, které působí jako bariéra pro kyslík, produkty pyrolýzy nebo další teplo. Tato metoda obecně vyžaduje tři činidla: kyselina nebo zdroj poskytující kyselou látku (fosfáty, polyfosfáty, sulfáty), karbonizační činidlo (škrob, sorbitol) a nadouvadlo (močovina, melamin). Zpočátku uvolněná kyselina esterifikuje zdroj bohatý na uhlík, později se ester rozkládá dehydratací za vzniku uhlíkatého zbytku. Produkty degradace a plyny vzniklé ze zmíněných reakcí způsobují nadouvání karbonizačního materiálu. Důležité jsou zde dva faktory. První je teplota, při které se uvolňuje kyselina (měla by být nižší než teplota rozkladu karbonizačního činidla) a druhá je teplota rozkladu polymeru (měla by být kolem teploty dehydratační reakce). [21] Intumescentní systémy budou mít zastoupení v experimentální části, kde bude, jako retardér hoření, použit expandovatelný grafit (EG), který při zahřátí nad svou teplotu rozkladu vytváří velké množství zuhelnatělých zbytků (Obrázek 18). [25]

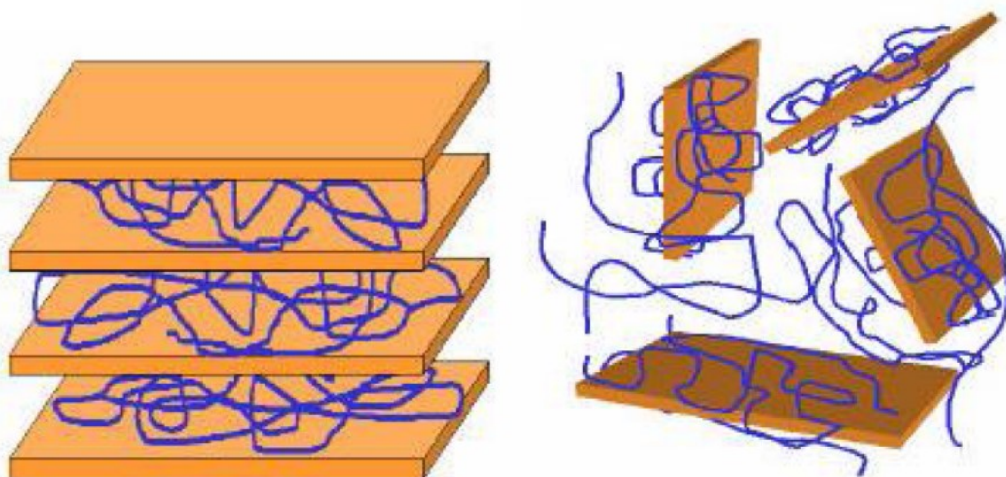


Obrázek 18: Tvorba izolační vrstvy s EG



## Nanokompozity

Pojem nanokompozit znamená směs dvou materiálů – polymeru a nanoplňiva, kde částice mají alespoň jeden rozměr v řádech nanometrů. Přídavek těchto částic se pohybuje v malých koncentracích (do 5 hm. %), a jejich přítomnost výrazně neovlivňuje konečné mechanické vlastnosti. Při hoření však vytvářejí povlak na povrchu materiálu, který zabraňuje uvolňování hořlavých plynů, přenosu tepla a izoluje přístup kyslíku. Nanočástice se také mohou rozkládat za probíhající pyrolýzy na nehořlavé produkty, které ředí koncentraci hořlavých plynů. Příklady nanoplňiv jsou: vrstvené nanojíly, částicové POSS – polyhedrální oligosilsesquioxany a uhlíkové nanotrubičky. Velmi rozšířené je využití silikátů (montmorillonit), které mají schopnost mezi své vrstvy začlenit daný polymer a vytvořit tak interkalovanou strukturu. Při ještě vyšší míře distribuce dochází k tvorbě tzv. exfoliované struktury (obrázek 19). Důležitá je kompatibilita rozhraní polymer-plňivo. Když je nedostatečná, může docházet k aglomeraci částic a ztrátě požadovaných vlastností. Kompatibilitu lze však zlepšit modifikací povrchu částic. Pro zajištění adekvátní retardace hoření je účinnost nanoplňiv sama o sobě nedostatečná, proto se používají spíše v kombinaci s jinými konvenčními systémy zpomalujícími hoření. Například u fosforových sloučenin, s přídavkem modifikovaných nanojílů, může být při retardaci hoření dosaženo synergického efektu. [26]



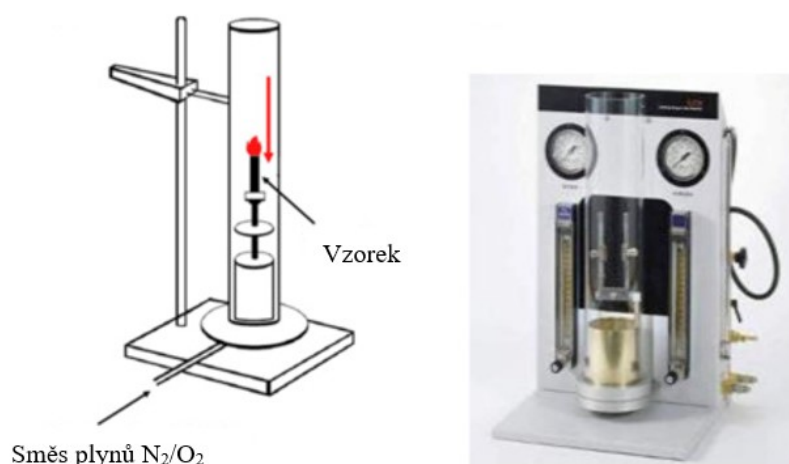
Obrázek 19: Interkalace (vlevo) a exfoliace (vpravo)

## 6 TESTY HOŘLAVOSTI WPC

Ke studiu hořlavosti WPC se používají nejčastěji metody limitní kyslíkový číslo, test hoření UL-94 a test na kónickém kalorimetru, který představuje nejpřesnější simulaci hoření.

### 6.1 Limitní kyslíkové číslo

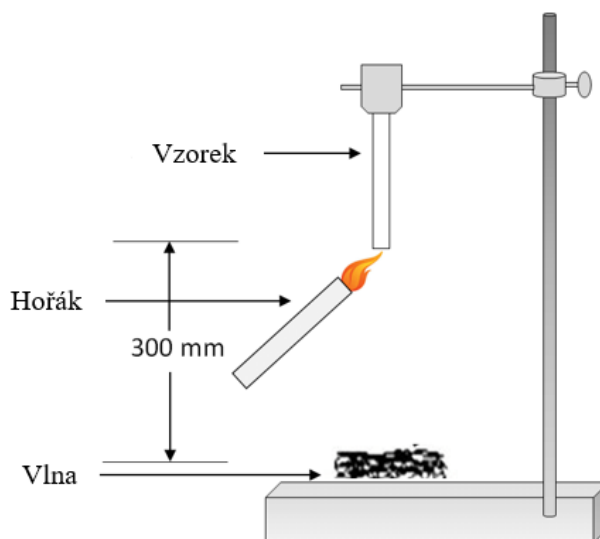
Limitní kyslíkové číslo (LKČ) představuje minimální koncentraci kyslíku ve směsi kyslík – dusík, která je potřebná k hoření materiálu. Tato zkouška je standardizována mezinárodně jako norma ISO 4589. Metoda zahrnuje umístění vzorku WPC vertikálně do žáruvzdorného skleněného sloupce s řízenou atmosférou (Obrázek 20). Po zapálení vzorku na horní straně se koncentrace kyslíku snižuje (tj. koncentrace dusíku se zvyšuje), dokud není stanovena minimální koncentrace kyslíku, která umožňuje trvalé hoření vzorku. Při pozorování a hodnocení by měl být vzorek ve fázi stabilního hoření. Testování lze považovat za relevantní, pokud nastane jedna ze dvou situací: buď po odstranění zdroje ohně vzorek hoří nepřetržitě 3 minuty nebo se plamen rozšíří na délku vzorku do 5 cm. V jiném případě by měl být testován nový vzorek. Výsledek této zkoušky posuzuje, zda má daný materiál vyšší či nižší tendenci k hoření. S rostoucím kyslíkovým číslem se tendence k hoření snižuje. Samotné WPC se pohybují spíše v nízkých hodnotách limitního kyslíkového čísla (menší než 21) v závislosti na použité matrici. [27]



Obrázek 20: Aparatura pro měření LKČ

## 6.2 UL-94

Při této metodě se vzorek tyčinkovitého tvaru uchytí shora ve svislém směru. Vzorek se zapálí hořákem a zaznamená se celková doba trvalého hoření. Na základě výsledků lze WPC typicky klasifikovat do úrovní V-0, V-1 a V-2. Úroveň V-0 znamená, že vzorek zhasne méně než 10 s po zapálení. Úroveň V-1 odpovídá maximální době hoření vzorku kratší než 50 s bez jakéhokoli odkapávání hořlavých látek, nebo je průměrná doba hoření u pěti vzorků kratší než 25 s. Často se pod vzorek umístí standardní bavlna, aby se určilo, zda kapky hořlavých látek bavlnu zapálí (Obrázek 21). Pokud doby hoření splňují požadavky úrovně V-1, ale některé hořlavé kapky zapálí bavlnu je vzorek klasifikován jako V-2. [25]



Obrázek 21: Schéma měření UL-94

## 6.3 Kónický kalorimetr

Metody LKČ a UL-94 V jsou obecně snadné, rychlé a reprodukovatelné. Tyto metody však poskytují omezené možnosti pro simulaci chování materiálu při hoření ve scénáři skutečného požáru. Kromě toho hodnocení identických materiálů pomocí různých experimentálních metod může generovat protichůdné výsledky. Metoda kónické kalorimetrie představuje nejúčinnější způsob měření hořlavosti vzorků WPC, protože poskytuje testovací parametry, které reálně popisují chování materiálu při vypuknutí požáru. Postup zkoušky je popsán v mezinárodní normě ISO 5660-1. Základní princip kónické kalorimetrie spočívá v měření klesající koncentrace kyslíku ve směsi plynů při spalování vzorku vystaveného konstantnímu tepelnému toku. [28]

Nejdůležitější měřené charakteristiky jsou:

- Rychlost uvolňování tepla (Heat Release Rate – HRR)
- Celkové uvolněné teplo (Total Heat Release – THR)

Dalšími sledovanými parametry jsou například průměrná hodnota HRR v určitém čase (ARHE), maximální průměrná hodnota uvolňování tepla (MARHE), maximální hodnota rychlosti uvolňování tepla (pHRR), doba do zapálení vzorku (TTI), úbytek hmotnosti (ML), celkové uvolnění kouře (TSR), rychlost nárůstu uvolněného tepla (FIGRA) a produkce plynů CO, CO<sub>2</sub>. [28]

Měření probíhá tak, že vzorek WPC čtvercového tvaru (100 x 100 mm) je umístěn do upevňovacího rámu, který se po celou dobu zkoušky nachází na vahách snímajících úbytek hmotnosti vzorku v čase. Tepelné namáhání vzorku je zajištěno pomocí topné spirály. Jako zápalný zdroj funguje piezoelektrický zapalovač, který je umístěn nad držákem vzorku a spíná v pravidelných intervalech. Plynné zplodiny hoření jsou odváděny do odtahového potrubí, které obsahuje sondu pro měření koncentrace daných zplodin. [28]



Obrázek 22: Kónický kalorimetr

## 7 PŘÍKLADY FURFURYLOVANÉHO DŘEVA

### 7.1 Furfurylace dřeva s okyseleným montmorillonitem

Jedna z nejnovějších studií [29] si kladla za cíl připravit furfurylované dřevo in situ polymerací FA přes katalýzu okyseleným montmorillonitem (H-MMT). Byly připraveny 2 základní druhy vzorků dřeva. Jedno bylo delignifikované (pro zvýšení nanoporozity) a druhé jen vysušené do konstantní hmotnosti. Oba druhy dřev byly následně ošetřeny dvěma způsoby. První byla impregnace vodným roztokem FA 30 % spolu s MA 2 %, který zde byl použit jako síťovací činidlo. Tato impregnace probíhala přes potírání dřeva připraveným roztokem, poté byly vzorky zabaleny do hliníkové folie a nechány 24 h při pokojové teplotě. Vytvrzování probíhalo při 105 °C po dobu 8 h. Druhý způsob zahrnoval stejný postup impregnace i vytvrzení, s rozdílem impregnační směsi, která se tentokrát skládala ze suspenze prášku H-MMT (2 %), FA (30 %) a vody (68 %). Výsledky hořlavosti vzorků byly následně zkoumány pomocí kónického kalorimetru.

Tabulka 1: Výsledky měření z článku [29]

Vzorek	THR [MJ/m <sup>2</sup> ]	pHRR [kW/m <sup>2</sup> ]
ND <sup>(a)</sup>	62	803
DLD <sup>(b)</sup>	33	477
ND-FA <sup>(c)</sup>	68	920
DLD-FA <sup>(d)</sup>	57	806
ND-MMT/FA <sup>(e)</sup>	62	717
DLD-MMT/FA <sup>(f)</sup>	44	553

<sup>(a)</sup>Neošetřené dřevo

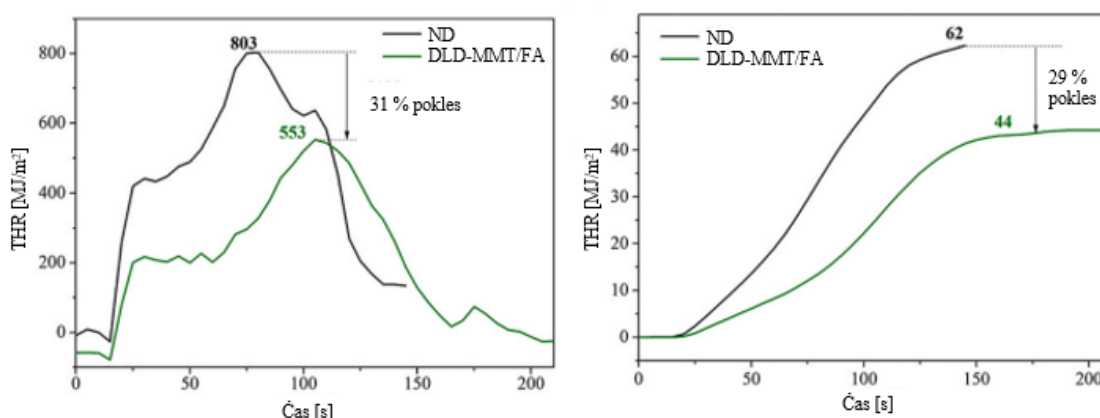
<sup>(b)</sup>Delignifikované dřevo

<sup>(c)</sup>Neošetřené dřevo s FA

<sup>(d)</sup> Delignifikované dřevo s FA

<sup>(e)</sup> Neošetřené dřevo s montmorillonitem a FA

<sup>(f)</sup> Delignifikované dřevo s montmorillonitem a FA

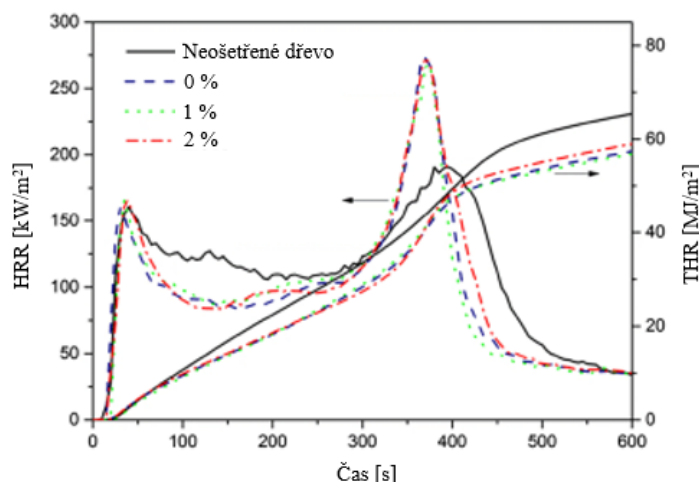


Obrázek 23: Srovnání neošetřeného dřeva se delignifikovaným dřevem a impregnovaným suspenzí (H-MMT/ FA/voda) z hlediska HRR a THR

Na obrázku 23 – vlevo je vidět křivka pro neošetřené dřevo, která vykazuje 2 charakteristické píky. Počáteční vrchol křivky HRR pocházel z těkavých oxidačních produktů a vedl k zuhelnatění a vytvoření tenké izolační vrstvy. Jak spalování pokračovalo, izolační vrstva nejspíš praskla a HRR opět rychle vzrostlo. Nejvyšší hodnota HRR (PHRR) u dřeva ošetřeného (H-MMT/ FA/voda) dosahovala 553 kW/m<sup>2</sup> a byla mnohem nižší než u neošetřeného dřeva (803 kW/m<sup>2</sup>). To naznačuje, že interkalované nanodestičky montmorillonitu mohou bránit přenosu tepla, podporovat zuhelnatění a zabránit snadnému procesu difúze plynu. Díky tomu snižují množství pyrolýzních reakcí. THR dřeva ošetřeného (H-MMT/ FA/voda) se snížil o 29 % ve srovnání s neošetřeným dřevem (Obrázek 23 – vpravo). [29]

## 7.2 Furfurylace dřeva s použitím nanosiliky

Autoři článku [30] se snažili o přípravu dřevěného polymerního nanokompozitu opět in situ polymerací FA, tentokrát ale s použitím nanosiliky (nano-SiO<sub>2</sub>). Příprava impregnačního roztoku zahrnovala botnání nano-SiO<sub>2</sub> ve vodném roztoku FA, po botnání následně přidání 2 % MA a 4 % tetraboritanu sodného. Připraveno bylo několik roztoků s různým množstvím nano-SiO<sub>2</sub>. Následovala samotná impregnace dřeva, kdy byly vzorky ponořeny do namíchaného roztoku nejprve ve vakuu (cca 0,095 MPa) na 30 minut, a poté za atmosférického tlaku na 2 hodiny. Impregnované vzorky byly následně zabaleny do hliníkové fólie, ponechaly se při pokojové teplotě po dobu 12 hodin, a poté byly vytvrzeny v peci při 100 °C po dobu 12 hodin. Konečnou fází bylo sušení při 105 °C do konstantní hmotnosti.



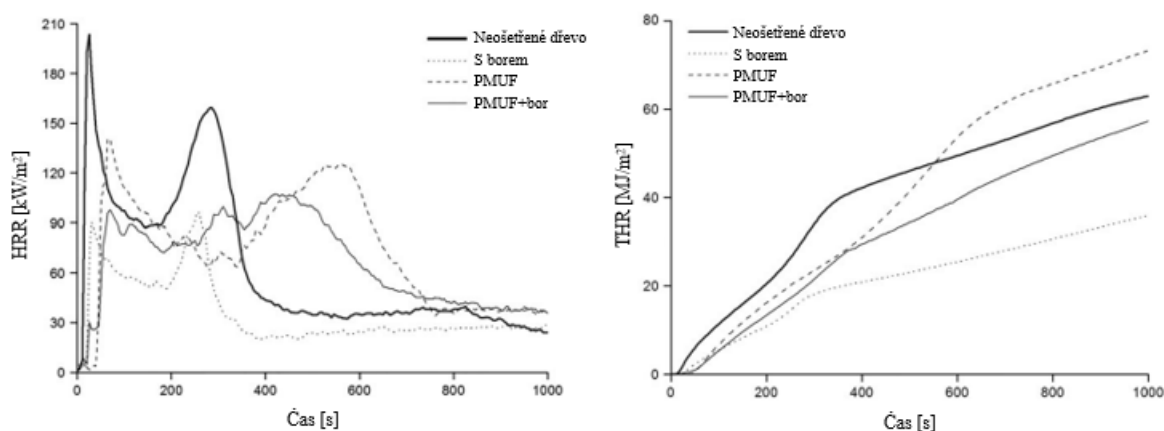
Obrázek 24: Výsledky hořlavosti furfurylovaného dřeva s přidavkem nanosiliky

Na obrázku 24 jsou sledovány hodnoty HRR a THR vzorků s koncentracemi nano-SiO<sub>2</sub> 0,1 a 2 % během doby spalování. Černá křivka znázorňuje neošetřené dřevo. Na všech křivkách HRR se objevují v průběhu hoření dva píky. První pík je způsoben tvorbou uhlíkaté vrstvy na povrchu, která zpomaluje degradaci ve vzorcích dřeva. Druhý vrchol je výsledkem zvýšené rychlosti zplyňování dosud nespálené složky. Rychlost uvolňování těkavých vzorků z modifikovaného dřeva je po dosažení prvního píku nižší než rychlost uvolňování těkavých látek z dřeva nemodifikovaného. Autoři článku tento jev zdůvodňují tím, že furfurylované dřevo vytváří, při dosažení prvního píku, pevnější izolační povrchovou vrstvu, která snižuje produkci hořlavých těkavých látek. Po popraskání této vrstvy se odhalí větší množství potenciálního paliva a může docházet k velmi rychlému uvolnění tepla (druhý pík HRR). Celkové uvolněné teplo se při každé úpravě dřeva snížilo. Přidané nanočástice mohou pravděpodobně tvořit bariéru (vrstvy nano-SiO<sub>2</sub>), která může zabránit úniku těkavých produktů a izolovat povrch dřeva před vysokou teplotou, aby účinně snížila hořlavost dřeva. [30]

### 7.3 Využití jiných termosetických matic při impregnaci dřeva

Mimo impregnace dřeva pomocí PFA je možné využít i další termosetické systémy s nízkou viskozitou. Například, další publikace [31] je zaměřená na modifikaci dřeva nízkomolekulární fenolmelaminmočovinou formaldehydovou (PMUF) pryskyřicí, sloučeninami boru a směsí PMUF/B. Vzorky dřeva byly impregnovány v těchto roztocích (i) 4% borax a 2% kyselina boritá; (ii) 30 % PMUF pryskyřice; (iii) 30 % pryskyřice PMUF, 4 % boraxu a 2 % kyseliny borité. Dále byly vystaveny vakuu 0,1 MPa po dobu 30 minut a

poté tlaku 1,0 MPa. Nakonec byly vzorky sušeny na vzduchu při pokojové teplotě po dobu 4 až 5 dnů. Proces sušení poté pokračoval v sušárně při 100 °C po dobu 1 až 2 dnů.



Obrázek 25: Výsledky hoření modifikovaného dřeva s PMUF pryskyřicí a sloučeninami boru

Jak je vidět na obrázku 25, v případě neošetřeného dřeva je patrná maximální hodnota uvolňovaného tepla již po krátké době od vzplanutí. Prokázalo se, že všechny tři způsoby modifikace snižovaly HRR. Impregnace změnila průběh pyrolýzy ve prospěch větší tvorby zuhelnatělého materiálu a menší produkci těkavých látek. Modifikace dřeva sloučeninami boru vždy značně snížila THR (Obrázek 25 – vpravo). U vzorku PMUF byl THR od určitého okamžiku vyšší než u neošetřeného dřeva, pravděpodobně kvůli skutečnosti, že PMUF pryskyřice se při vysoké teplotě rozkládala a sama uvolňovala teplo. [31]

#### 7.4 Kopolymerace FA s další termosetickou maticí pro impregnaci dřeva

Vlastnosti WPC lze vylepšit přidávkem nanoplňiva, nebo také kopolymerací impregnační matrice. Autoři článku [32] se snažili o přípravu kopolymeru melaminformaldehyd – furfurylalkohol (MFFA) a o jeho následnou impregnaci do měkkého dřeva v kombinaci se síťovacím činidlem a montmorillonitem (MMT) ve vakuu. Pro přípravu vzorků byla použita různá síťovadla. Výsledkem byl WPC materiál, který vykazoval vysokou rozměrovou stabilitu, nízkou absorpci vody, zvýšenou chemickou odolnost a lepší mechanické vlastnosti.



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 8 POPIS EXPERIMETU

Cílem experimentální části je výroba dřevoplastového kompozitu na bázi FA a dřevěné moučky a snížení jeho hořlavosti, za pomoci retardérů hoření s různými koncentracemi. Charakteristiky hoření připraveného materiálu budou vyhodnoceny pomocí kónického kalorimetru.

### 8.1 Použité materiály a chemikálie

Pro přípravu směsi byla vždy použita dřevěná moučka, ze skladu na CPS. Pro impregnaci dřeva byl použit FA (čistota 98 % od výrobce Sigma Aldrich, USA). Jako síťovací činidlo byl zvolen anhydrid kyseliny maleinové s čistotou 99 % ve formě pelet od výrobce (Acros Organics, USA). Pro snížení hořlavosti byly vybrány následující retardéry hoření: Exolit OP 560, Levagard, dihydrogenfosforečnan amonný (DPA) a expandovatelný grafit (EG).

#### 8.1.1 Dřevní moučka

V této práci byla použita dřevní moučka 33050 PERCOTO (UD) od výrobce LASOLE (ITALY).

#### 8.1.2 Anhydrid kyseliny maleinové

Anhydrid k. maleinové, nebo taky maleinanhydrid (MA) je snadno dostupná organická sloučenina, která se vyznačuje ostrým zápachem. Ve vodném prostředí se může hydrolyzovat na velmi reaktivní kyselinu maleinovou, čehož se využívá při výrobě nenasycených polyesterových pryskyřic. Běžně se dodává ve formě bílých vloček či pelet. [33]

#### 8.1.3 Exolit OP 560

Exolit OP 560 je viskózní kapalina, která se primárně používá jako retardér hoření, do polyuretanových (PU) pěn pro automobilový průmysl. Jedná se o polyol s vysokým obsahem fosforu ve svém řetězci, a má tedy schopnost se chemicky navázat na PU matici, čímž se zabrání nežádoucí migraci z materiálu. Díky tomu splňuje nejpřísnější emisní požadavky pro koncové aplikace jako dětské autosedačky. [34]

#### 8.1.4 Levagard DMPP

Levagard je nízkoviskózní retardér hoření s vysokým obsahem fosforu. Chemicky je to dimethyl propan fosfonát. Používá se obecně pro snížení hořlavosti termosetů a tvrdých polyuretanových pěn.

#### 8.1.5 Dihydrogenfosforečnan amonný

DPA je bílá krystalická látka bez zápachu, která může být použita jako hnojivo, přísada do hasičských přístrojů nebo retardér hoření. Rozpouští se ve vodě. Je známo, že DPA se tepelně rozkládá na kyselinu fosforečnou ( $\text{HPO}_3$ ), která může reagovat se složkami dřeva, což způsobí jejich dehydrataci za vzniku zuhelnatělého materiálu. Dále může snižovat uvolňování hořlavých produktů při spalování dřeva a rozkládat se na nehořlavé látky jako  $\text{NH}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$ . Všechny tyto faktory přispívají k protipožárním účinkům DPA. V této práci byl DPA použit ve formě vodného roztoku.

#### 8.1.6 Expandovatelný grafit

Expandovatelný grafit je materiál skládající se z pevně spojených vrstev atomů uhlíku. Mezi tyto vrstvy se mohou dostat chemikálie, jako je kyselina sírová a manganistan draselný, které při vystavení teple způsobí, že se EG může roztáhnout až 300krát ve srovnání se svým původním objemem. V této práci byl použit EG s komerčním označením ES 100 C10, jehož teplota rozkladu je 220–260 °C, velikost částic <150  $\mu\text{m}$  a expanze objemu min. 100 ml/g.

### 8.2 Výroba testovacích vzorků

Vzorky pro testování na kónickém kalorimetru byly připraveny ve třech fázích. Jako první bylo nutné charakterizovat vytvrzovací reakci FA s MA a následně i s retardéry. Následovala příprava směsí a konečné lisování.

#### 8.2.1 Charakterizace vytvrzování

Pro charakterizaci vytvrzování byla použita metoda diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Před přípravou směsí pro lisování bylo zapotřebí zjistit optimální přídavek síťovacího činidla, ideální teplotu lisování a vliv kapalných retardérů na vytvrzovací reakci.

### 8.2.2 Příprava směsí

Po charakterizaci vytvrzování bylo zapotřebí zjistit vhodný poměr složek FA:MA a dřevěné moučky. Po odzkoušení několika možností byla pro referenční účely zvolena směs v poměru 1:1 (bez retardéru hoření). Při vyšším obsahu složky FA docházelo při lisování k velkým přetokům (extrakce systému FA:MA z prosycených pilin). Naopak při malém obsahu FA dřevo nebylo dostatečně prosyceno a dřevěná moučka se v lise nespojila do kompaktního vzorku. Při míchání s retardérem se směs dělila na 3 složky, přičemž množství složky dřeva zůstalo vždy 50 %. Složky FA:MA a retardér následně tvořily zbylá procenta podle zvolené koncentrace retardéru. Na základě výsledků DSC byla jako nejvhodnější pro použití při vytvrzování zvolena koncentrace MA 10 %. Složka FA:MA byla tedy vždy připravena v poměru 90:10. V konečném důsledku byly dle obsahu retardéru připravovány 3 základní typy směsí (Tabulka 2): referenční bez retardéru, s obsahem retardéru 7,5 % (RET 7,5) a 15 % (RET 15).

Tabulka 2: Typy připravovaných směsí

Složky	Složení směsi v %		
	Referenční	RET 7,5	RET 15
FA:MA (90:10)	50	42,5	35
Dřevěná moučka	50	50	50
Retardér	0	7,5	15

Složka FA:MA se rozmíchala odděleně, jelikož se MA musel nejdříve ve FA rozpustit. Během rozpouštění se navázily ostatní složky. Po rozpouštění MA se všechny složky promíchaly špachtlí v míchacím kelímku a poté se směs dala míchat na vakuovou míchačku (Obrázek 26) po dobu 10 min.



Obrázek 26: Vakuová míchačka

### 8.2.3 Lisování

Pro přípravu destiček o ploše 100 x 100 mm byla použita teflonová forma. Po rovnoměrném vyplnění formy směsí se shora aplikoval tlak pomocí vyrobeného kopyta (Obrázek 27). Forma byla ještě zatížena železným rámečkem, aby při stlačení nedocházelo k vytékání FA zespodu formy. Jako separační vrstvy posloužily teflonové folie. Lisování probíhalo při teplotě 130 °C na ručním lisu. Doba lisování byla 20 minut, lišila se pouze u směsi s obsahem Levagardu 15 %, kvůli výsledkům DSC, kde se prokázalo, že Levagard posouvá vytvrzovací reakci do vyšších teplot. Doba lisování směsi o koncentraci Levagardu 15 % byla tedy 25 minut. Chlazení probíhalo mezi deskami vypnutého ručního lisu (Obrázek 28). Všechny typy lisovaných směsí jsou znázorněny v tabulce 3.



Obrázek 27: Plnění formy směsí (vlevo), vložení kopyta (vpravo)

Tabulka 3: Typy lisovaných směsí

Retardér	Koncentrace ret. %
Exolit OP 560	7,5
	15
Levagard	7,5
	15
Roztok DPA	7,5
	15
EG	7,5
	15
Reference	0



Obrázek 28: Formování tvaru směsi pomocí ručního lisu

## 8.3 Testovací metody

### 8.3.1 DSC

Tato metoda funguje na principu měření odlišného tepelného toku ve vzorku v porovnání s referencí. Jedna komora se vzorkem a druhá s referencí se zahřívají/chladí na určitou teplotu definovanou rychlostí. Metodu a rychlost ohřevu je možné zvolit podle požadavků měření. Vlivem teploty dochází u vzorku k různým jevům, typicky jde o fázové přeměny. U termoplastů to jsou teplota tání ( $T_m$ ), teplota skelného přechodu ( $T_g$ ), krystalizace, u reaktoplastů charakteristika vytvrzování nebo při druhém ohřevu  $T_g$ . [35]

Na počátku byly provedeny vytvrzovací reakce FA se 3 koncentracemi MA 5, 10 a 15 % společně s hledáním vhodné navážky pro dané měření. Snahou bylo dále doplnit systém o nízkomolekulární látky (voda či etanol) pro případně zlepšení impregnace dřevní moučky. Jelikož vytvrzování je reakce exotermická, sledovalo se celkové množství uvolněného tepla. Obecně platí, že čím je uvolněné teplo větší, tím je dosaženo hustějšího zesíťování systému. Při vybrané koncentraci 10 % MA, která byla na základě dosažených výsledků zvolena jako optimální koncentrace, byly také provedeny isotermální scany vytvrzení za teplot 100, 120, 130 a 140 °C. Touto metodou byla zjištěna minimální doba lisování. Dále byl sledován vliv kapalných retardérů na vytvrzovací reakci. Aby se případný vliv projevil, byla zvolena vždy nejvyšší použitá koncentrace retardéru, tedy 15 %. Sledované vlastnosti a k tomu příslušná metodika použita pro měření s využitím DSC jsou pro přehlednost uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 4: Metody charakterizace vytvrzování FA

Cíl zkoumání	Metoda
Optimální množství síťovacího činidla	Dynamický scan 25–220 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min
Určení minimální doby vytvrzování	Isotermální scan při teplotách 100, 120, 130, 140 °C
Vliv retardéru hoření na vytvrzování	Dynamický scan 25–220 °C s rychlostí ohřevu 10 °C/min s kapalnými retardéry hoření (Exolit, Levagard a roztok DPA)

Pro měření byl použit diferenční skenovací kalorimetr DSC 1 STAR SYSTEM, METLER TOLEDO.

### 8.3.2 Rotační reometr

Pro měření tokových vlastností impregnačních směsí FA byla použita metoda rotačního reometru. Tato metoda se používá pro charakterizaci chování polymerních tavenin při různých smykových rychlostech ( $\dot{\gamma}$ ). Mohou se tak zjistit procesní podmínky, které se pak využijí při nastavení dané technologie. Rotační reometr se využívá spíše pro nižší  $\dot{\gamma}$ . Pro vyšší  $\dot{\gamma}$  je vhodný kapilární reometr. Pro účel této práce byla zvolena geometrie typu válec – válec, která se používá hlavně pro nízkoviskózní kapaliny. Kapalina uvnitř geometrie byla namáhána smykem, vznikajícím při otáčení vnitřního válce. Cílem této metody bylo zjistit, jestli se přidavkem kapalných retardérů k FA nezmění viskozita a tím i jeho dobré impregnační vlastnosti.

Pro měření byl použit Rotační viskozimetr Anton-Paar MCR 502.

### 8.3.3 Termogravimetrická analýza

U metody termogravimetrické analýzy (TGA) se sleduje úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě v definované atmosféře. Jelikož některé látky mají charakteristickou teplotu rozkladu, lze je ze záznamu TGA identifikovat. Běžně se tak určuje složení měřených vzorků. Další využití této analýzy je například zjištění účinnosti stabilizátorů. V této práci bylo cílem metody TGA porovnat připravené vzorky z hlediska tepelné stability. S ohledem na potenciální aplikace připravených impregnovaných desek z dřevní moučky byla při měření použita atmosféra simulující reálné prostředí (vzduch) s rychlostí ohřevu 10 °C/min v rozsahu teplot 25-800 °C.

V literatuře bylo nalezeno, že se při měření TGA materiálů WPC obecně vyskytují 3 charakteristické úbytky hmotností. Jako první by se měla projevit malá ztráta hmotnosti



někde mezi počáteční teplotou a 200 °C. Tato ztráta je připisována odpaření absorbované vody v buněčných stěnách dřeva. Při stoupající teplotě by poté mělo docházet k pyrolýze, při které představuje hemicelulóza hlavní nestabilní složku. Hemicelulóza se rozkládá okolo 300 °C. Nad touto teplotou lze také pozorovat úbytek odpovídající degradaci celulózy. Poslední úbytek hmotnosti je připisován rozkladu ligninu. Tento úbytek může být pozorován v širokém rozsahu teplot okolo 500 °C. Úplná pyrolýza dřevěných složek až do 800 °C má za následek ztrátu hmotnosti přes 90 %. Zbytky tvoří tepelně stabilní zuhelnatělé zbytky.

Pro měření byl použit termogravimetrický analyzátor TA Q500.

#### **8.3.4 Nasákavost**

Pro testování rozměrové stability byly použity jen vzorky s koncentrací retardéru 7,5 %. Důvodem bylo, že při vyřezávání testovacích tělísek pomocí laseru z připravených destiček, vzorek s obsahem EG 15 % nebylo možné připravit, aniž by došlo k jeho zuhelnatění. Nařezané vzorečky byly zváženy a poté vloženy do kádinek s demineralizovanou vodou. Poté se sledoval přírůstek hmotnosti v čase.

#### **8.3.5 Kónický kalorimetr**

K testování hořlavosti byl použit kónický kalorimetr (Fire Testing Technology, Velká Británie). Měření probíhala dle normy *ISO 5660-1 Reaction-to-fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate*. Vzorky o rozměrech 100 × 100 mm byly testovány při intenzitě tepelného toku 50 kW/m<sup>2</sup> a jako výsledek byly vyhodnoceny zejména HRR, THR, MARHE. Před samotným měřením byly hrany vzorků obaleny hliníkovou fólií pro zamezení nežádoucího chování při testování.

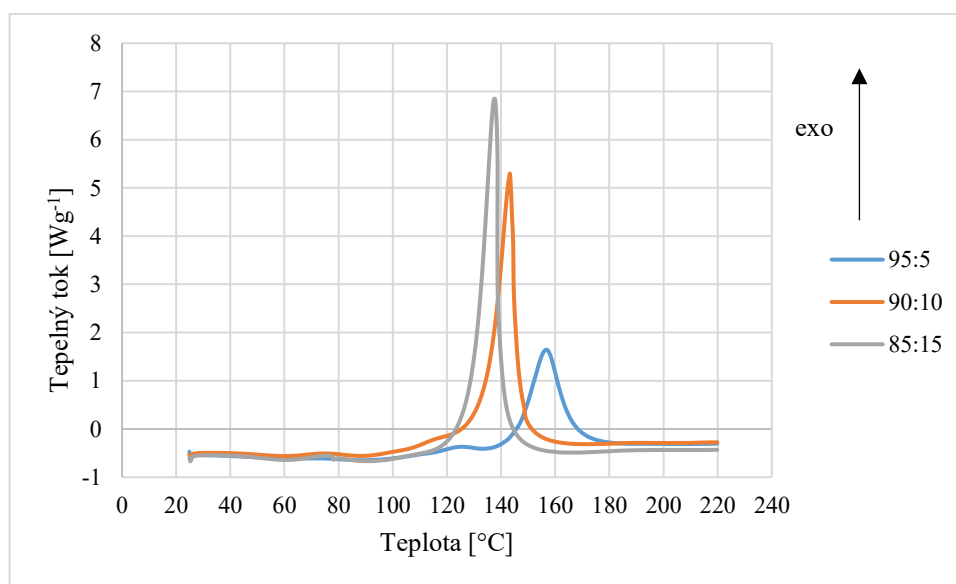
## 9 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

V této kapitole budou ukázány a diskutovány výsledky jednotlivých měření.

### 9.1 DSC

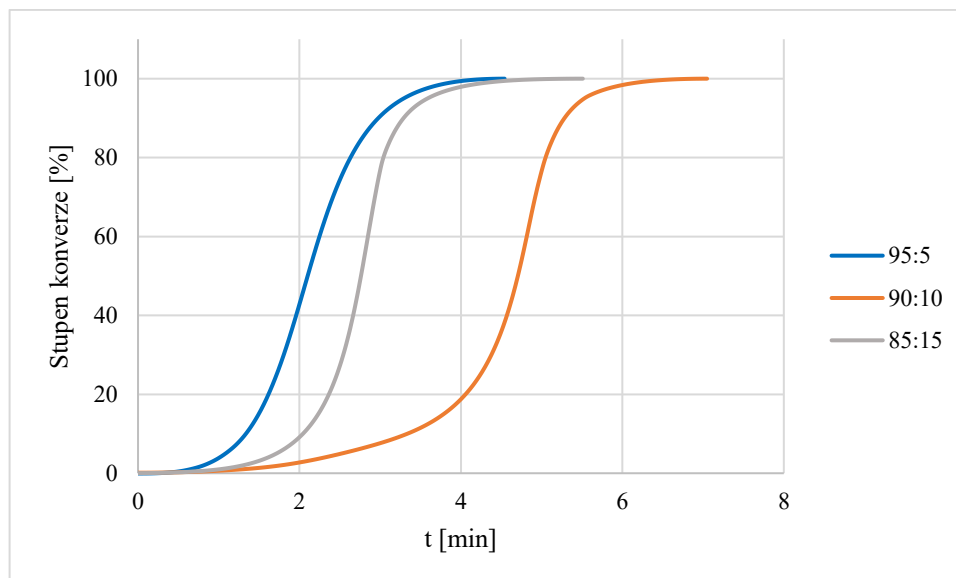
#### 9.1.1 Optimální množství síťovacího činidla

Složky FA s MA byly smíchány v poměrech 95:5, 90:10 a 85:15. Pro každou směs bylo provedeno měření podle tabulky 3. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C/min.



Obrázek 29: DSC záznam vytvrzování FA při různých koncentracích MA

Z obrázku 29 je vidět, že směs FA+MA dosahuje nejvyššího stupně vytvrzení v poměru 85:15. S vyšším množstvím MA se celkové uvolněné teplo zvyšuje. Dále lze pozorovat, že u koncentrace MA 5 % dochází k začátku vytvrzovací reakce těsně před teplotou 140 °C, zatímco u koncentrací 10 a 15 % vytvrzování začíná okolo 100 °C. Porovnání teplot při maximálním stupni konverze a celkového uvolněného tepla lze najít v tabulce 5. Pro porovnání rychlostí vytvrzovacích reakcí v závislosti na čase a koncentraci síťovadla byl sestrojen obrázek 30.



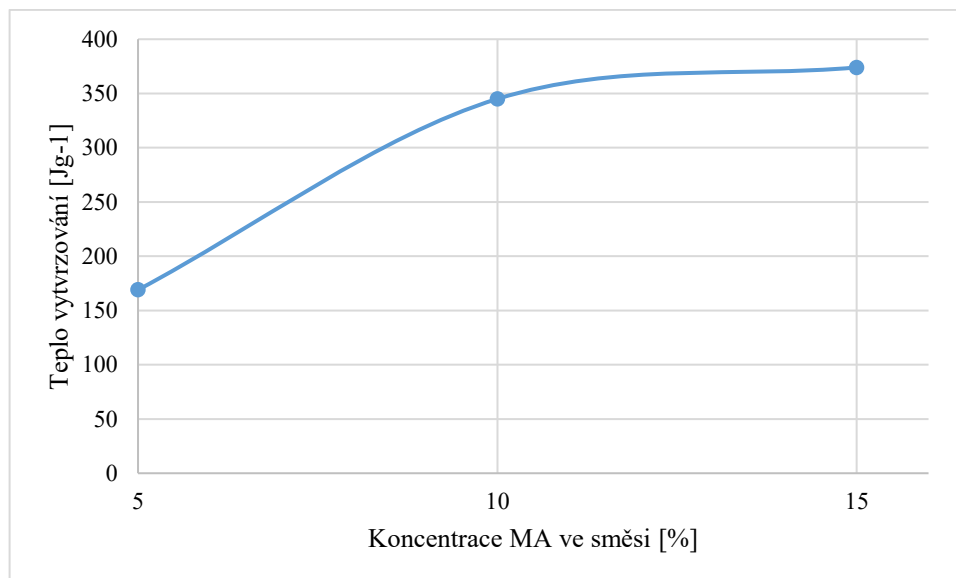
Obrázek 30: Vytvrzování směsí FA:MA v průběhu času

Na obrázku 30 je charakterizováno vytvrzování směsí FA:MA pomocí nárůstu stupně konverze v průběhu času. Je vidět, že směs 85:15 vykazuje nejvyšší směrnici, a tedy nejvyšší rychlost nárůstu stupně konverze. U křivky 90:10 je pozorován pomalý náběh na síťovací reakci, to je dáno tím, že byla křivka z obrázku 30 vyhodnocena v širší oblasti než zbylé dvě. Křivka 95:5 vykazuje nejkratší dobu vytvrzení. To je nejspíš způsobeno tím, že aby bylo dosaženo zesítnění musela být aplikována vyšší teplota (přes 150 °C) díky které se následně MA spotřeboval velmi rychle.

Tabulka 5: Výsledky pro určení optimálního množství MA

<b>Poměr FA:MA</b>	<b>Celkové uvolněné teplo Jg<sup>-1</sup></b>	<b>Teplota při stupni konverze 100 % [°C]</b>
95:5	169	157
90:10	345	143
85:15	374	138

Pomocí programu pro vyhodnocení DSC křivek bylo určeno celkové teplo uvolněné při vytvrzovacích reakcích (plochy pod křivkami z obrázku 29) a teploty, při kterých bylo dosaženo stupně konverze 100 % (Tabulka 5). Výsledky ukázaly, že s větším množstvím síťovacího činidla se dosáhne rychlejšího vytvrzení při nižší teplotě a také se dosáhne hustějšího zesíťování v systému.

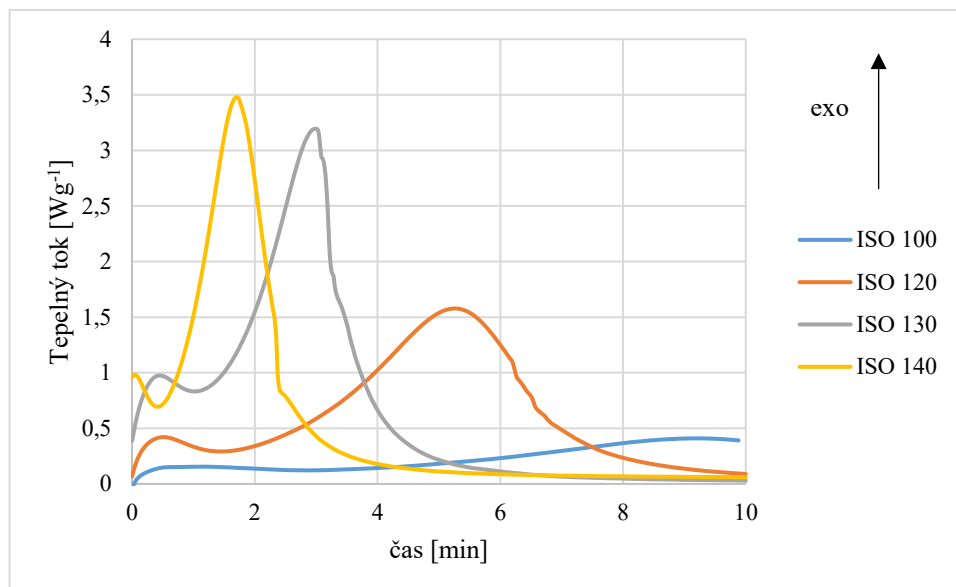


Obrázek 31: Porovnání uvolněných tepel pro jednotlivá měření

Obrázek 31 ukazuje porovnání uvolněných tepel při vytvrzování směsí. Rozdíl mezi směsmi 95:5 a 90:10 je poměrně výrazný a činí  $176 \text{ Jg}^{-1}$ . To představuje velkou nevytvrzenou část FA. Kvůli tomu koncentrace MA 5 % nebyla vhodná pro výrobu lisovaných destiček. Naopak při porovnání vytvrzovacích tepel směsí 90:10 a 85:15 je pozorován rozdíl pouze  $29 \text{ Jg}^{-1}$ . Díky tomu, ale i kvůli lepšímu prosycení dřevní moučky (vyšší obsah kapalné složky), byla jako optimum zvolena koncentrace 10 % MA (směs 90:10). Je důležité zmínit, že byla také provedena zkouška vytvrzení FA při pokojové teplotě po dobu 1 týdne. Výsledek byl takový, že FA při těchto podmínkách nebyl téměř vůbec vytvrzen.

### 9.1.2 Stanovení doby a teploty lisování

Při koncentraci MA 10 % byly provedeny vytvrzovací reakce za konstantních teplot 100, 120, 130, 140 °C. Tato metoda měla simulovat budoucí zpracování v ručním lisu. Bylo zjištěno, že při izotermálním vytvrzování vzorku při 100 °C nebyl pozorován charakteristický exotermní pík pro vytvrzovací reakci. Křivka během deseti minut měření při 100 °C vykazovala pouze mírný nárůst, a pro přípravu vzorku tak byla tato teplota shledána jako nevhodná. Při 120 °C křivka exotermní pík vykazovala, ale byl příliš roztáhlý a stále klesal i po osmi minutách měření. Lisování vzorků by tedy trvalo dlouhou dobu. Při 140 °C byla vytvrzovací reakce nejrychlejší, proto byla odzkoušena na přípravu vzorku. Zjistilo se však, že po krátké době v lise, při této teplotě, dřevní moučka degradovala. Proto byla zvolena teplota 130 °C, která poskytovala přijatelný čas lisování a při dodržení doby lisování nedegradovala dřevní moučku.



Obrázek 32: Isotermní křivky směsi 90:10

Tabulka 6: Výsledky isotermních křivek

Označení křivky	Minimální doba vytvrzení [min]
ISO 100	–
ISO 120	10
ISO 130	6
ISO 140	5

### 9.1.3 Vliv retardérů na vytvrzovací reakci FA

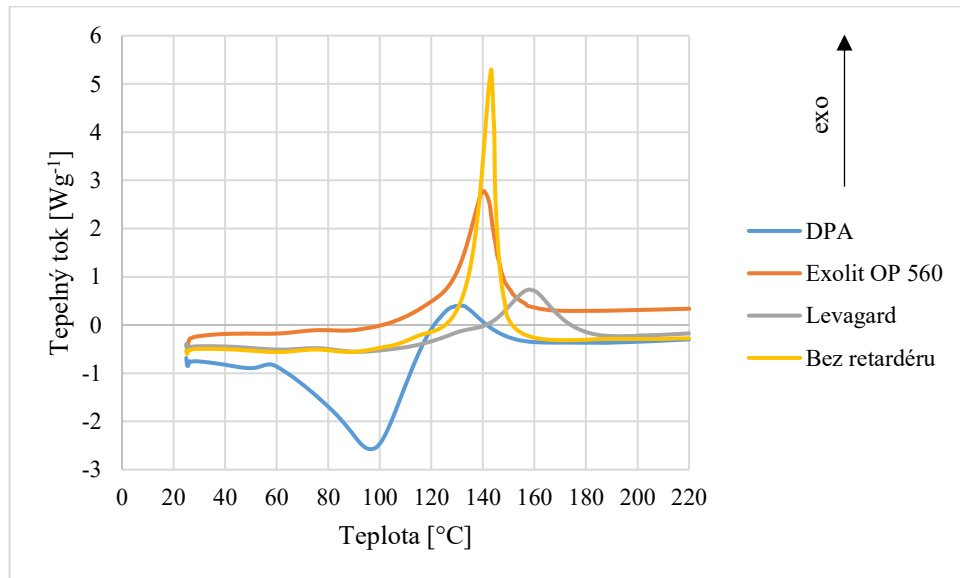
Vytvrzování směsi 90:10 bylo zkoumáno s přidavkem kapalných retardérů o koncentraci 15 %. Výsledky jsou znázorněny v tabulce 7.

Tabulka 7: Porovnání vytvrzování FA s retardérem a bez

Druh retardéru	Celkové uvolněné teplo $\text{Jg}^{-1}$	Teplota při stupni konverze 100 %
Exolit OP 560	287	140
Levagard	172	158
DPA	107	131
Bez retardéru	345	143

Všechny retardéry vykazovaly negativní vliv na vytvrzovací reakci FA (Obrázek 33). Celkové uvolněné teplo nejméně snížil Exolit OP 560. Naopak nejvíce ho snížil roztok DPA, a to více než o  $200 \text{ Jg}^{-1}$ . V tomto případě však je patrně část exotermní reakce překrytá endotermní oblastí související patrně s odpařováním vody. Levagard projevila schopnost

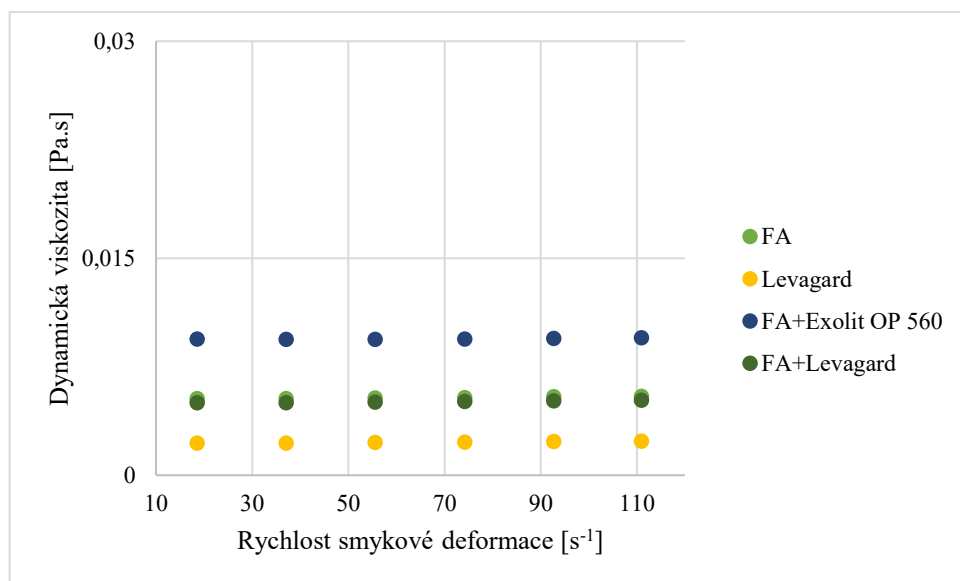
posunout vytvrzovací reakci do vyšších teplot. To se odrazilo i při zpracování jeho směsi, kterou bylo nutné lisovat déle než ostatní.



Obrázek 33: Vliv retardérů hoření na vytvrzovací reakci FA

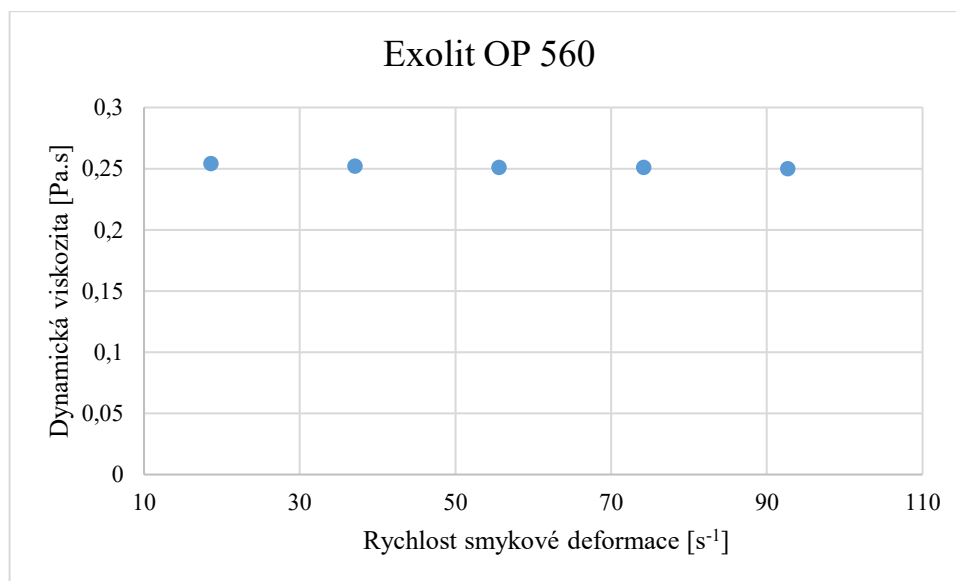
## 9.2 Reologie impregnačních směsí

Dynamická viskozita byla měřena v závislosti na rostoucí rychlosti smykové deformace. Měření probíhalo pro čisté vzorky FA, Exolitu OP 560 a Levagardu. Vodný roztok DPA do tohoto testu nebyl zařazen z hlediska předpokladu newtonského chování vody. Dále byly charakterizovány směsi FA s danými kapalnými retardéry vždy v poměru 85:15.



Obrázek 34: Tokové křivky pro jednotlivé vzorky

Na obrázku 34 je vidět, že se testované vzorky chovaly newtonsky v měřeném rozsahu rychlostí smykových deformací. Platí, že hodnota viskozity pro měřené systémy klesá v následujícím pořadí Exolit OP 560 > FA+Exolit OP 560 > FA > FA+Levagard > Levagard. Samotný Exolit OP 560 vykazoval viskozitu vyšší o jeden řád než všechny ostatní vzorky (cca 0,25 Pa.s), proto kvůli rozpoznání rozdílů mezi ostatními vzorky, je jeho toková křivka vykreslena samostatně na obrázku 35.



Obrázek 35: Toková křivka pro Levagard

V případě analýzy vzorků FA ve směsi s retardéry je viskozita blízká hodnotě pro čistý FA. I po přidání retardéru je tedy zachována nízká viskozita, která je důležitá pro smáčení povrchu buněčných stěn dřeva a zatékání do jeho pórů.

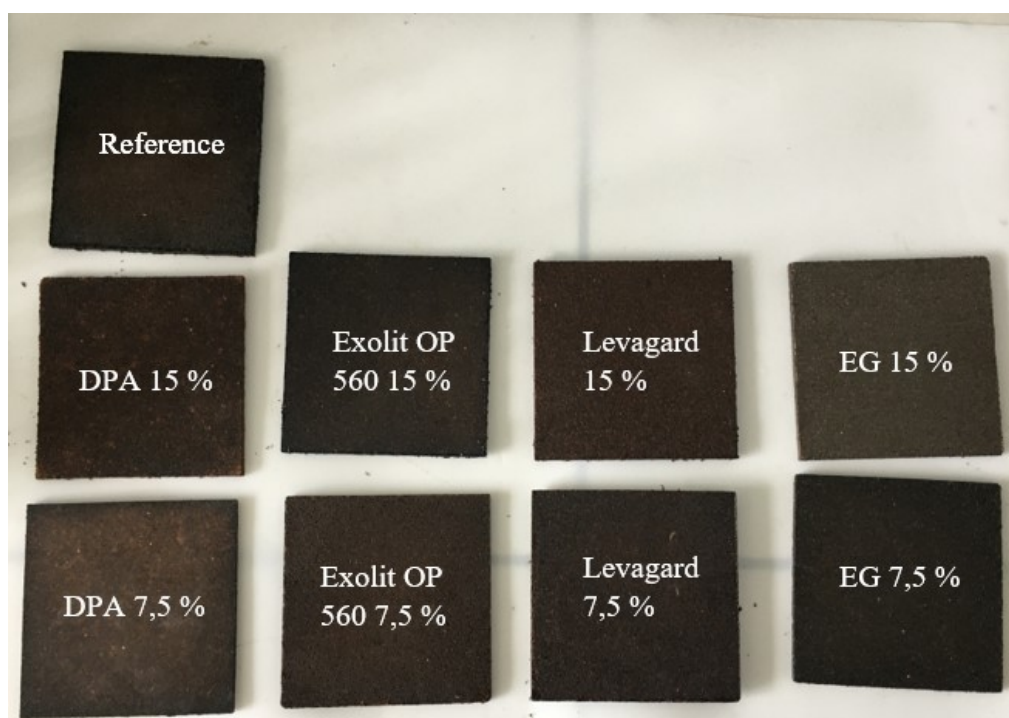
### 9.3 Výsledky lisování

Při lisování byla pozorována zajímavost v případě destiček směsi s vodným roztokem DPA. Při lisování této směsi docházelo k nadměrnému vytékání FA ven z formy (Obrázek 36). Možné zdůvodnění je, že se voda z roztoku DPA odpařuje a snaží se uniknout ven z formy. Při tom před sebou tlačí FA a následně dochází k vytékání.



Obrázek 36: Výsledek lisování směsi s DPA

Od každé směsi byly připraveny 4 destičky. Pro ukázkou je každý typ vylisované destičky znázorněn na obrázku 37.

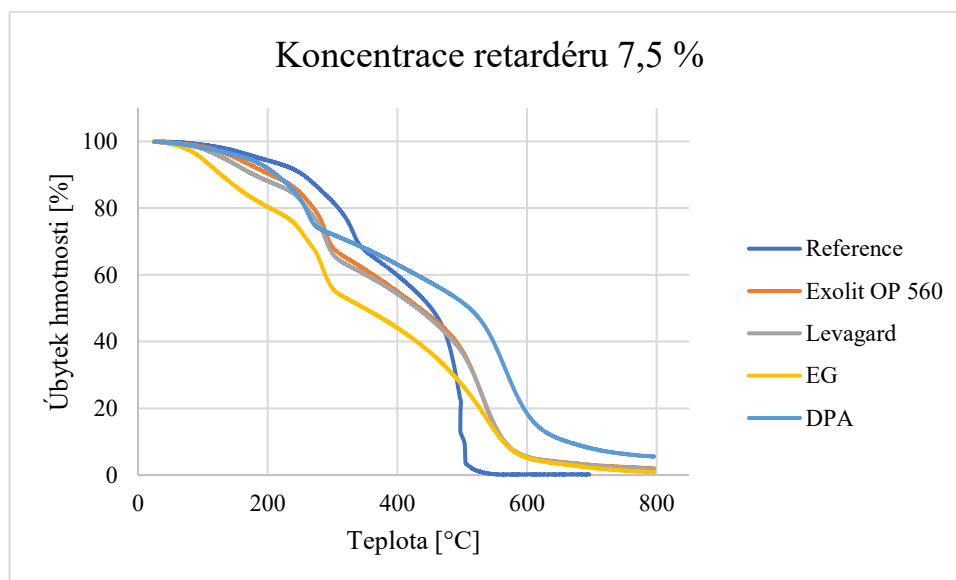


Obrázek 37: Ukázka typů vylisovaných destiček



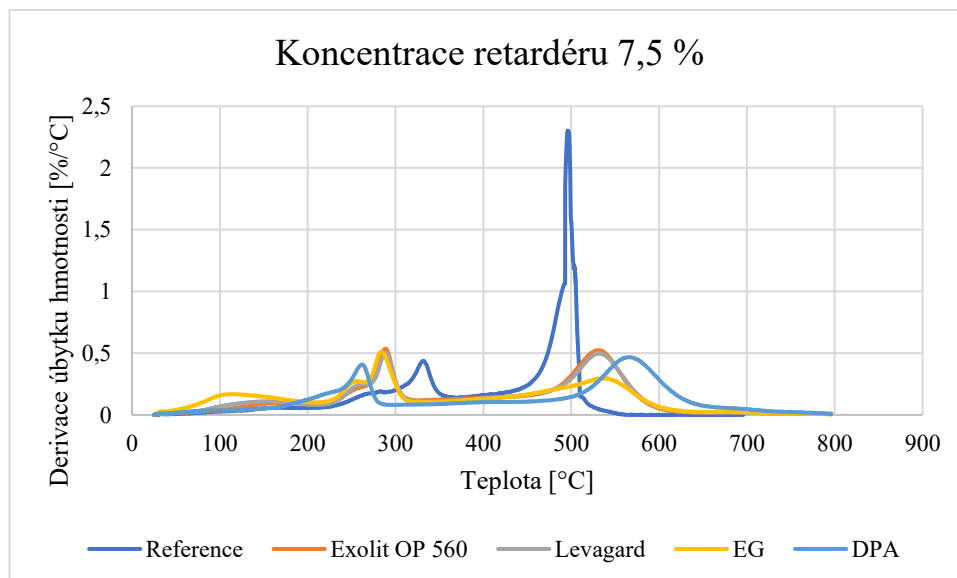
## 9.4 TGA

Termogravimetrická analýza byla provedena ve vzduchové atmosféře pro imitaci reálných podmínek při hoření materiálu.



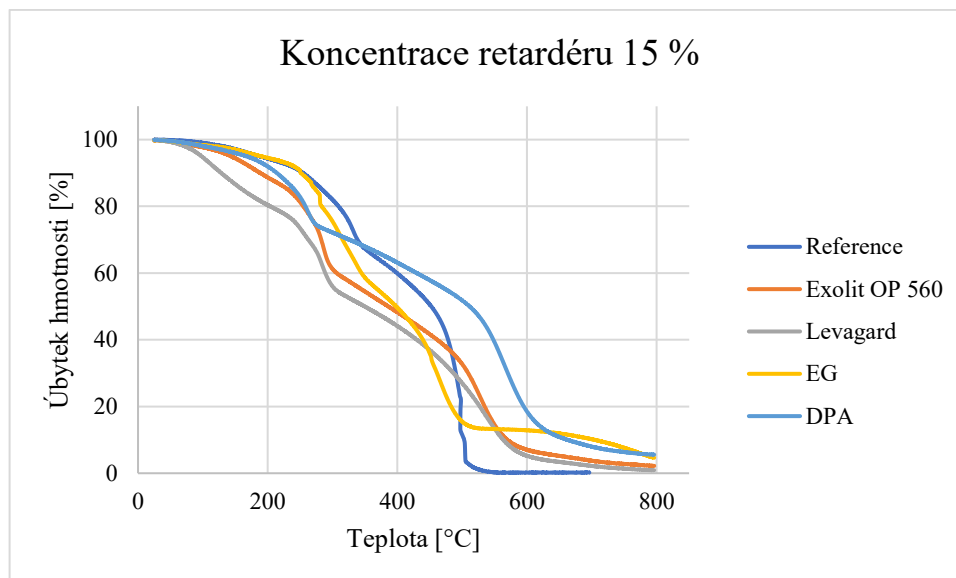
Obrázek 38: TGA záznam pro vzorky s koncentracemi retardéru 7,5 %

Ze záznamu lze vypočítat 3 charakteristické úbytky hmotnosti. K prvnímu dochází na začátku měření. K druhému okolo 300 °C a k poslednímu cca při 500 °C. Pro lepší představivost budou tyto úbytky blíže specifikovány v diskuzi k obrázku 39. Na obrázku 38 jsou vidět rozdíly mezi množstvím zuhelnatělých zbytků u jednotlivých vzorků. Nejméně jich zbylo u reference. Exolit OP 560, Levagard a EG produkovaly stejné množství zbytků. Nejvíce tepelně stabilního dřeva bylo vytvořeno ze vzorku s DPA, jehož zabudování do matrice dřeva významně zvyšuje tvorbu zuhelnatělého materiálu.



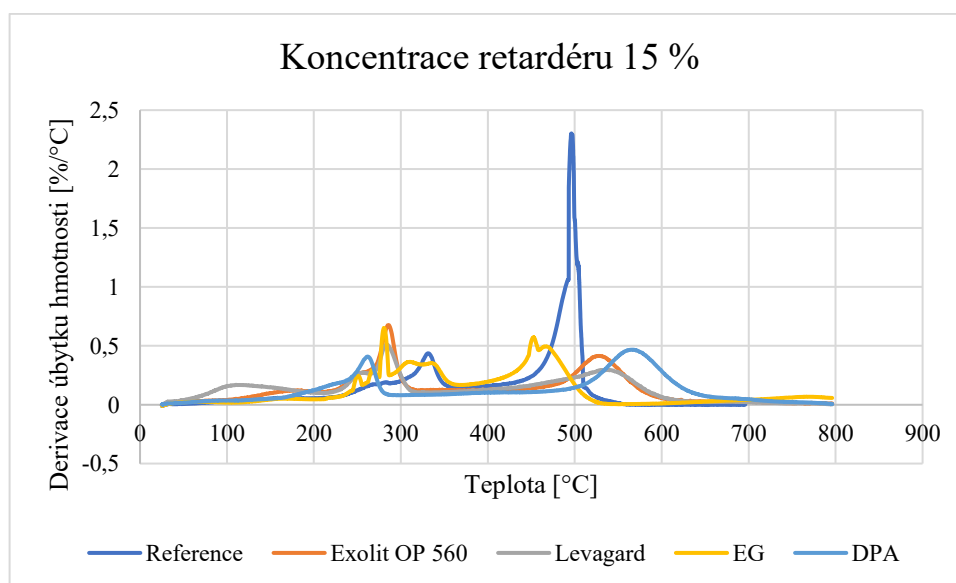
Obrázek 39: TGA záznam s derivací úbytku hmotnosti na ose y pro vzorky s koncentracemi retardéru 7,5 %

Na obrázku 39 je vidět, že okolo 100 °C docházelo k prvnímu úbytku hmotnosti, kde byla odpařena voda vázaná do stěn dřevěné moučky. Při teplotách 250–350 °C docházelo k pyrolýze hemicelulózy, celulózy, ale také ke štěpení PFA s menší molární hmotností. K hlavní degradaci docházelo od 450 °C, kde se štěpily řetězce ligninu a PFA. Druhý pík u reference (pyrolýza hemicelulózy a celulózy) je vzhledem k ostatním posunutý do vyšších teplot. To mohlo být způsobeno kompaktní strukturou furfurylovaného dřeva, která omezovala pyrolýzu polysacharidu. Vliv retardérů se u tohoto projevil nejvíce u DPA, kdy byl pík lehce posunut do nižších teplot. U třetího píku se retardéry hoření projevíly tak, že posunuly degradaci do vyšších teplot. Exolit OP 560 a Levagard a měly velmi podobné průběhy. Průběh EG byl také podobný Exolitu a Levagardu, až na třetí pík, který byl více plochý. Vzorek s DPA měl třetí pík položený v nejvyšších teplotách.



Obrázek 40: TGA záznam pro vzorky s koncentracemi retardéru 15 %

Při TGA vzorků s koncentracemi retardérů 15 % byly opět pozorovány 3 charakteristické úbytky hmotnosti. Diskuze k nim lze nalézt pod obrázkem 41. Nejmenší množství tepelně stabilního uhlí opět zbylo po vzorku reference. Exolit OP 560 a Levagard produkovaly stejné množství zbytků. Nejvíce tepelně stabilního dřeva bylo tentokrát vytvořeno ze vzorků s DPA a EG.

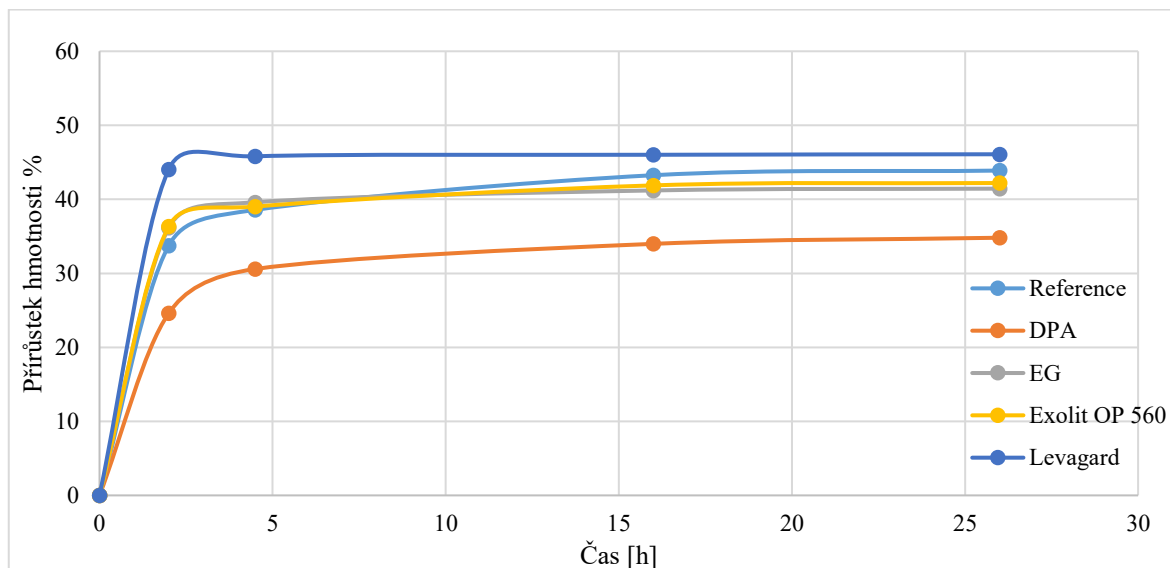


Obrázek 41: TGA záznam s derivací úbytku hmotnosti na ose y pro vzorky s koncentracemi retardéru 15 %

První pík se opět projevil okolo 100 °C díky odpaření vlhkosti. Druhý pík u každé křivky vykazuje podobné průběhy jako u koncentrace 7,5 %. U třetího píku se od koncentrace 7,5 % odlišoval pouze průběh křivky EG. Ten byl posunut do nižších teplot ve srovnání s referencí.

## 9.5 Nasákavost

Výsledky nasákavosti jsou znázorněny na obrázku 43.



Obrázek 42: Nasákavost vzorků s koncentrací retardéru 7,5 %

Nejlepší rozměrová stabilita (nasákavost) vychází u vzorku s DPA. Důvodem může být obsah vody v lisovací směsi, která mohla dobře prosytit dřevo, změkčit ho, což mohlo vést ke kompaktnějšímu vylisování destičky (zhuštění povrchu), která pak pohlcuje méně vody. Nejrychleji nabíral hmotnost vzorek s Levagardem. Jelikož je to nízkomolekulární látka, která patrně nereagovala s matricí mohla díky své těkavosti migrovat ze vzorku, kudy se poté mohla sorbovat voda. Vzorek s Exolitem má konečnou nasákavost nižší než reference. Mohl se, díky reaktivní funkční – OH skupině, účastnit polymerace a tím zvýšit hustotu sítě, což mohlo způsobit nižší penetraci vody do vzorku. Částice EG mohou ve vzorku vytvářet sterickou zábranu pro penetraci vody, navíc jde o destičkovitý částicový materiál, takže mohou způsobit obtížný průchod vody do vzorku.

## 9.6 Kónický kalorimetr

Hořlavost připravených vzorků WPC byla testována pomocí kónického kalorimetru snímajícího množství uvolňovaného tepla při hoření vzorku. Výsledky jsou vyjádřeny jako hodnoty pHRR, MARHE a THR, které jsou zobrazeny v tabulce 8.

Tabulka 8: Výsledky z kónického kalorimetru

Typ směsi		pHRR* [kW/m <sup>2</sup> ]	MARHE** [kW/m <sup>2</sup> ]	THR*** [MJ/m <sup>2</sup> ]
7,5 % retardéru	Exolit OP 560	556	276	107
	Levagard	536	283	87
	EG	187	134	85
	DPA	296	147	57
15 % retardéru	Exolit OP 560	504	273	88
	Levagard	422	271	101
	EG	138	99	67
	DPA	178	120	58
Reference		661	330	95

\*pHRR (peak heat release rate) – maximální hodnota rychlosti uvolňování tepla.

\*\*MARHE (maximum average rate of heat emission) – maximální průměrná rychlost uvolňování tepla.

\*\*\*THR (total heat release) – celkové množství tepla uvolněné při hoření.

Z hlediska sledování charakteristiky pHRR dosahuje nejvyšší hodnoty vzorek reference (661 kW/m<sup>2</sup>). Dále platí, že vzorky s obsahem retardéru 15 % vykazovaly vždy nižší hodnoty pHRR než vzorky s obsahem retardéru 7,5 %. S vyšší koncentrací retardéru hoření se tedy pHRR snižovalo, a tedy hoření zpomalovalo. Retardéry hoření Exolit OP 560 a Levagard v porovnání s EG a DPA výrazně nesnižovaly hodnoty pHRR. Nejlepší retardační účinky vykazoval EG, který při koncentraci 15 % dosahoval hodnoty pHRR 138 kW/m<sup>2</sup>. Retardér DPA také výrazně snižoval rychlost uvolňování tepla, při obsahu 15 % ve směsi snížil hodnotu pHRR na 178 kW/m<sup>2</sup>. Účinnost jednotlivých typů retardérů z hlediska pHRR lze tedy vyhodnotit následovně EG > DPA > Levagard > Exolit OP 560.

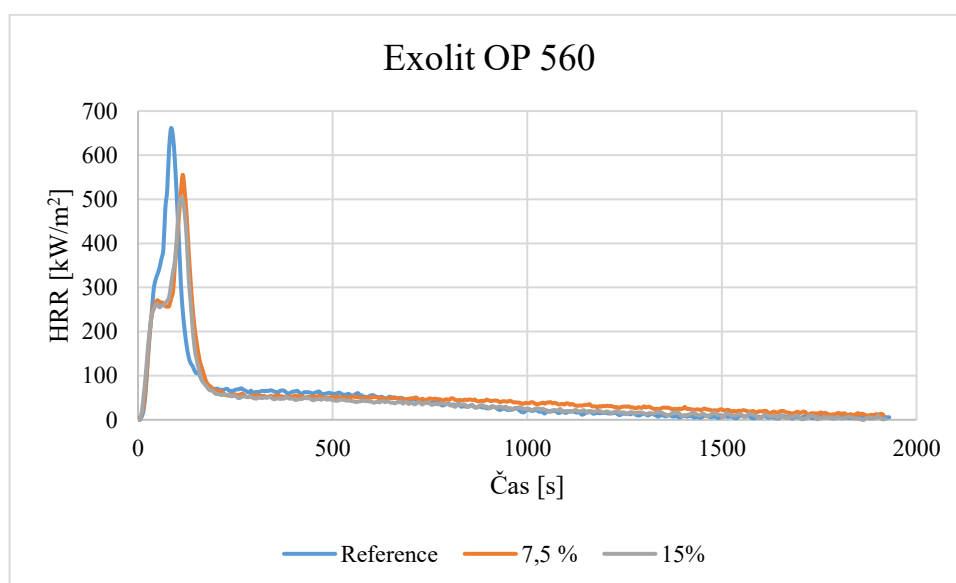
U charakteristiky MARHE byly pozorovány podobné výsledky jako pro pHRR. Hodnota MARHE pro referenční vzorek byla nejvyšší (330 kW/m<sup>2</sup>). Vzorky s vyšší koncentrací retardéru hoření vykazovaly lepší retardační účinky. Nejnižší hodnota MARHE byla pozorována u retardéru EG s koncentrací 15 % 99 kW/m<sup>2</sup>. Účinnost jednotlivých typů retardérů hoření byla pro koncentraci 7,5 % vyhodnocena v tomto pořadí – EG > DPA >

Exolit OP 560 > Levagard a pro koncentraci 15 % – EG > DPA > Levagard > Exolit OP 560. Všechny hodnoty MARHE lze nalézt v tabulce 8.

Před vyhodnocením výsledků se předpokládalo, že retardéry hoření budou snižovat hodnoty THR. Jak je vidět v tabulce 8, tento předpoklad neplatí pro Exolit OP 560 s koncentrací 7,5 % a pro Levagard s koncentrací 15 %, kde tyto vzorky vykazují vyšší hodnoty THR než reference. Celkové množství uvolněného tepla bylo nejvyšší u vzorku s Exolitem OP 560 o koncentraci 7,5 % ve směsi ( $107 \text{ MJ/m}^2$ ) a naopak nejmenší u vzorku s obsahem 7,5 % DPA ( $57 \text{ MJ/m}^2$ ).

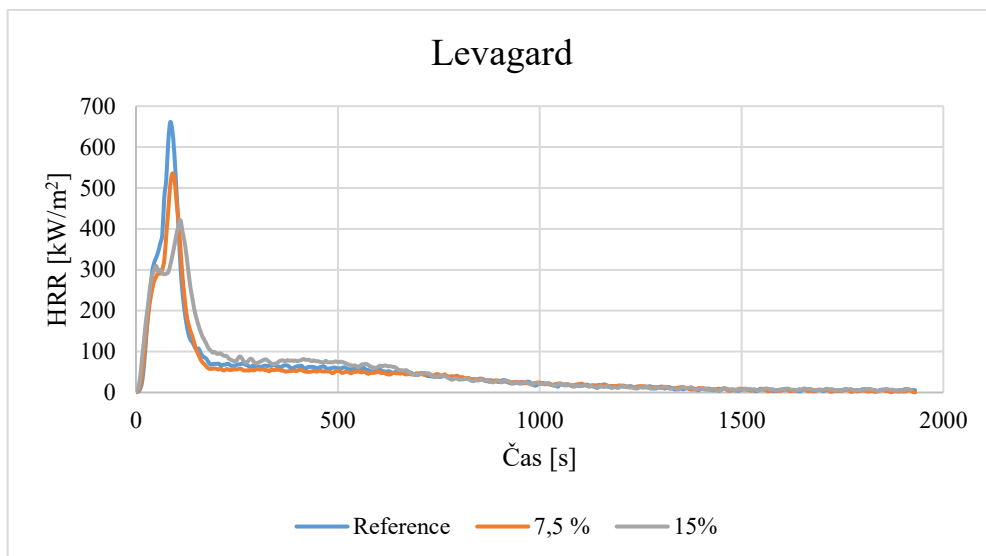
### 9.6.1 Heat release rate

Obecně jsou v literatuře u záznamu HRR pozorovány většinou 2 píky. První pík vzniká díky oxidaci těkavých produktů pyrolýzy. Jak hoření pokračuje, vytváří se zuhelnatělé zbytky a izolační vrstva, která snižuje HRR (pokles po prvním píku). Když ochranná vrstva na povrchu vzorku praskne, dojde k náhlému zvýšení HRR na maximum, po kterém následuje rychlý pokles a postupné vyrovnávání.



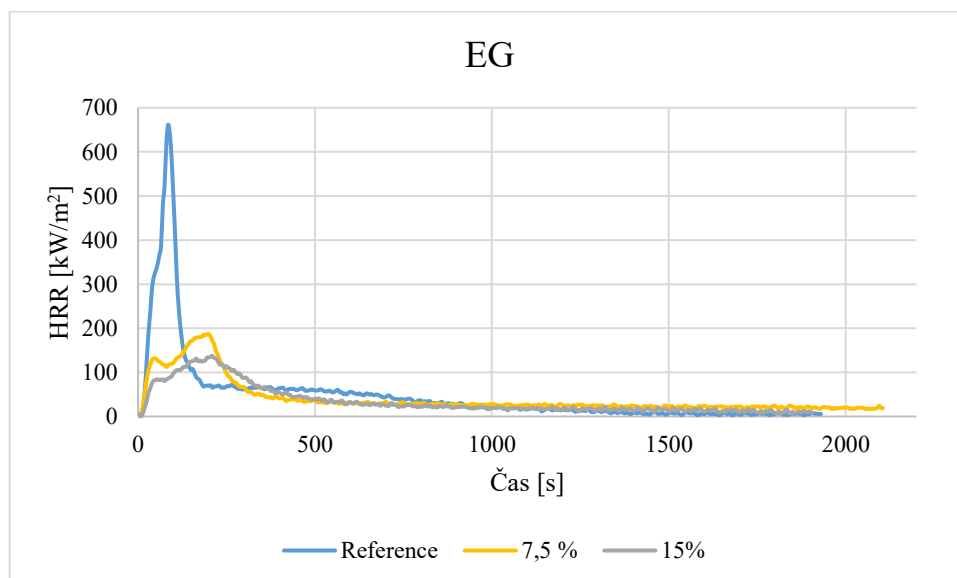
Obrázek 43: Průběh HRR pro vzorky s Exolitem OP 560

Při srovnání průběhů HRR pro Exolit OP 560 a pro referenci, je na obrázku 43 vidět rozdíl v přítomnosti prvního píku. Obě koncentrace Exolitu OP 560 vykazují píky dva, zatímco křivka reference se v místě prvního píku jen lehce změní svou směrnici. První pík je způsoben právě přítomností retardéru, který při rozkladu vytváří zuhelnatělé zbytky a zpomaluje proces hoření. Po jeho spotřebování opět nastává prudký vzrůst HRR, avšak do menších hodnot než u reference.



Obrázek 44: Průběh HRR pro vzorky s Levagardem

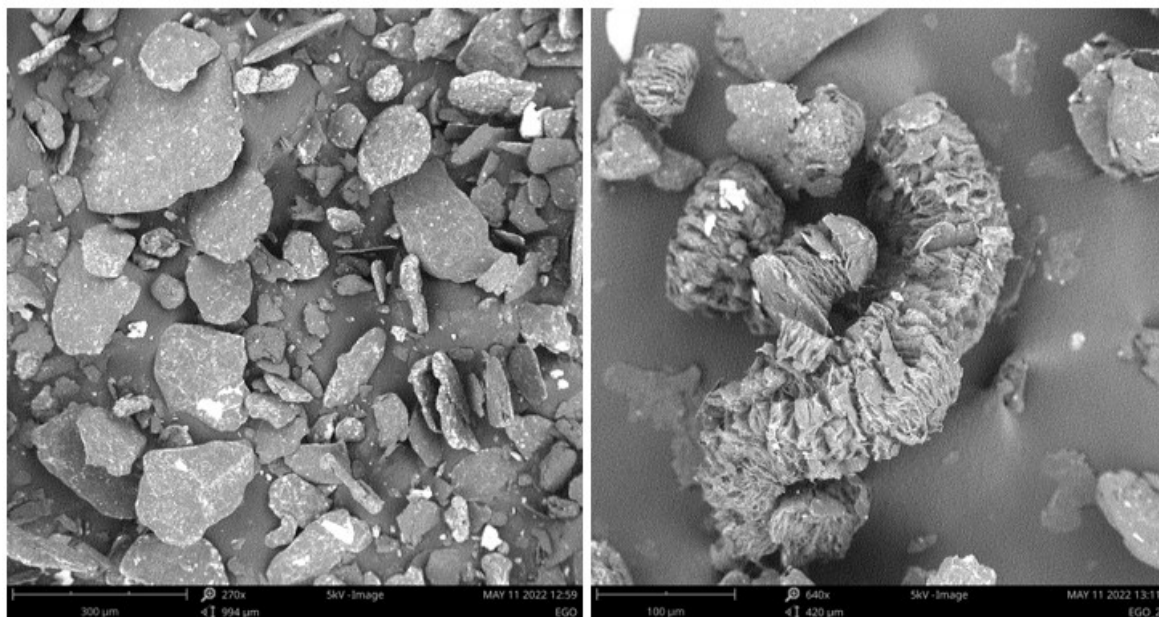
Průběh HRR pro Levagard je velmi podobný průběhu pro Exolit OP 560. Křivka pro koncentraci Levagardu 7,5 % však nevykazuje první pík, jen se v daném místě mírně zlomí stejně jako reference. První pík je pozorován až u křivky pro koncentraci Levagardu 15 %. Absence prvního u koncentrace 7,5 % může být způsobena slabší produkcí zuhelnatělé vrstvy na povrchu vzorku. Nicméně i přes tuto skutečnost dokázala koncentrace 7,5 % snížit HRR.



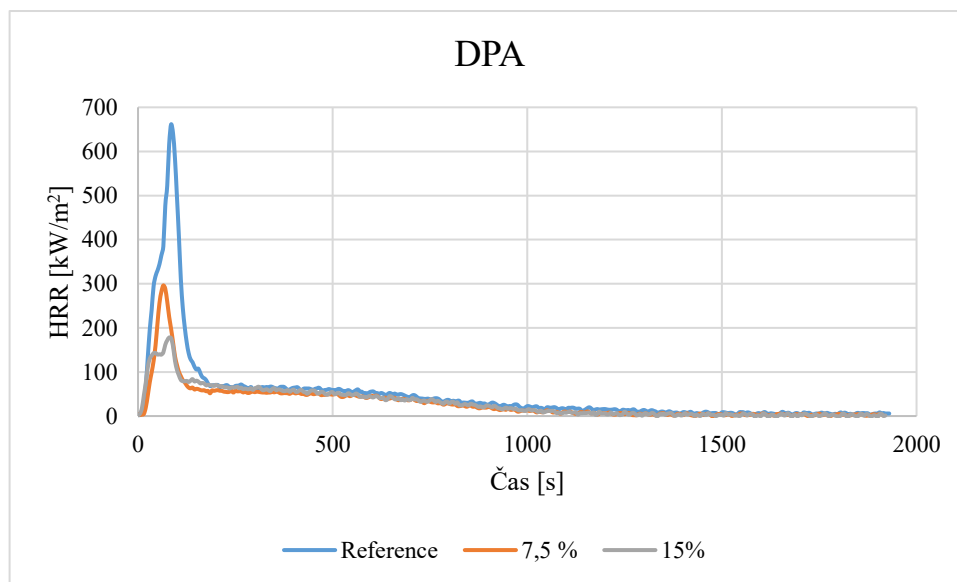
Obrázek 45: Průběh HRR pro vzorky s EG

Průběh HRR pro EG se výrazně odlišuje od křivky reference. Obě koncentrace pro EG snižují a roztahují charakteristický pík. U křivky pro koncentraci EG 7,5 % je po prvním píku pozorován lehký nárůst HRR, ale u křivky pro 15 % je průběh roztažen skoro až do

jednoho nízkého a širokého píku. To je způsobeno tvorbou objemné a pevné izolační vrstvy na povrchu vzorku. Struktura EG před expanzí a po expanzi lze pozorovat na obrázku 46.



Obrázek 46: Struktura EG před expanzí (vlevo) a po expanzi (vpravo)

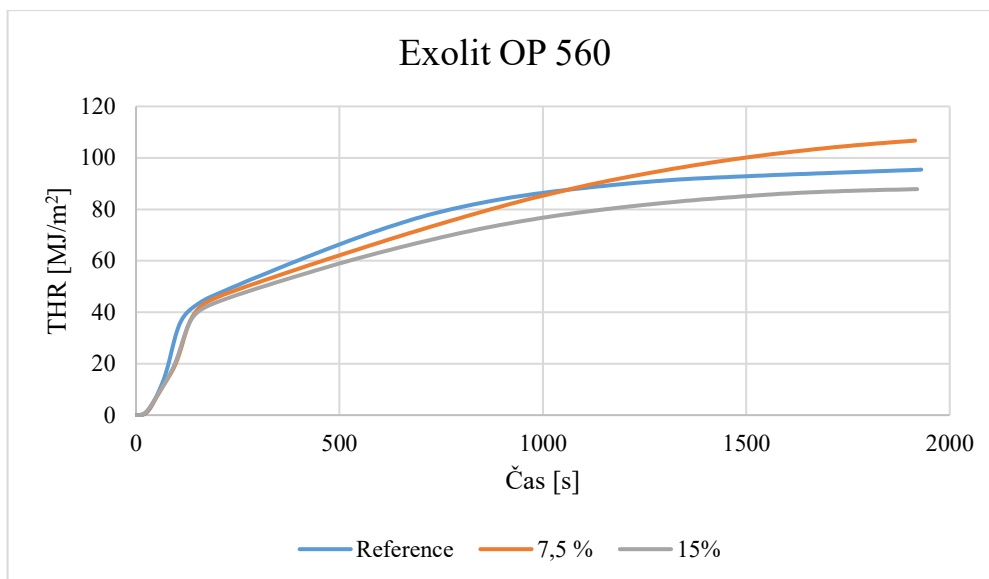


Obrázek 47: Průběh HRR pro vzorky s DPA

Na obrázku 47 je vidět, že křivka DPA 7,5 % nevykazuje první pík a u křivky pro DPA 15 % je pozorováno spíše vyrovnaní než první pík. Obě koncentrace však efektivně posouvají HRR do nižších hodnot. U DPA pravděpodobně nedocházelo k výraznému rychlému účinku zpomalení hoření, ale k postupné tvorbě zuhelnatělé vrstvy, snižování produkce hořlaviny a rozkladu DPA na nehořlavé plyny ředící atmosféru při spalování.

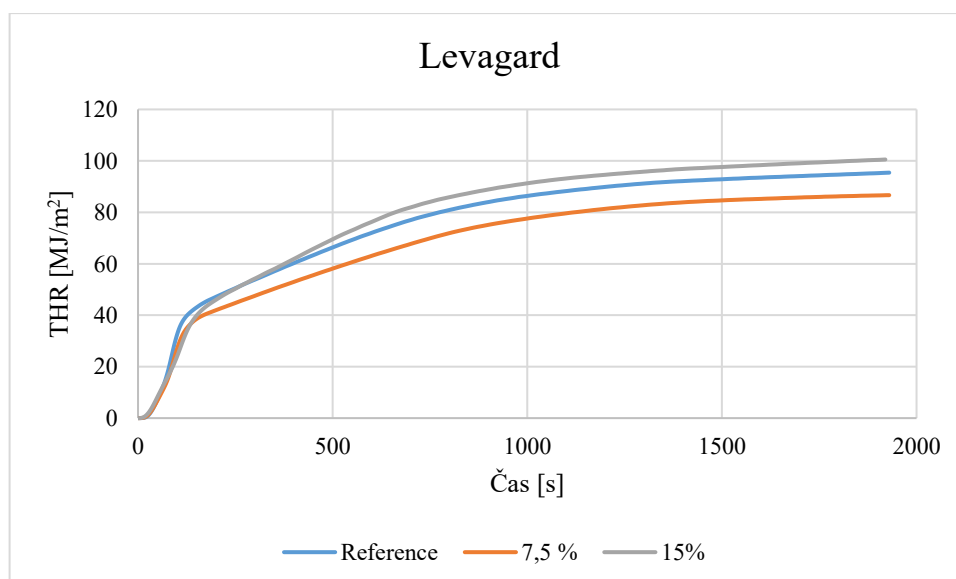


## 9.6.2 Total heat release



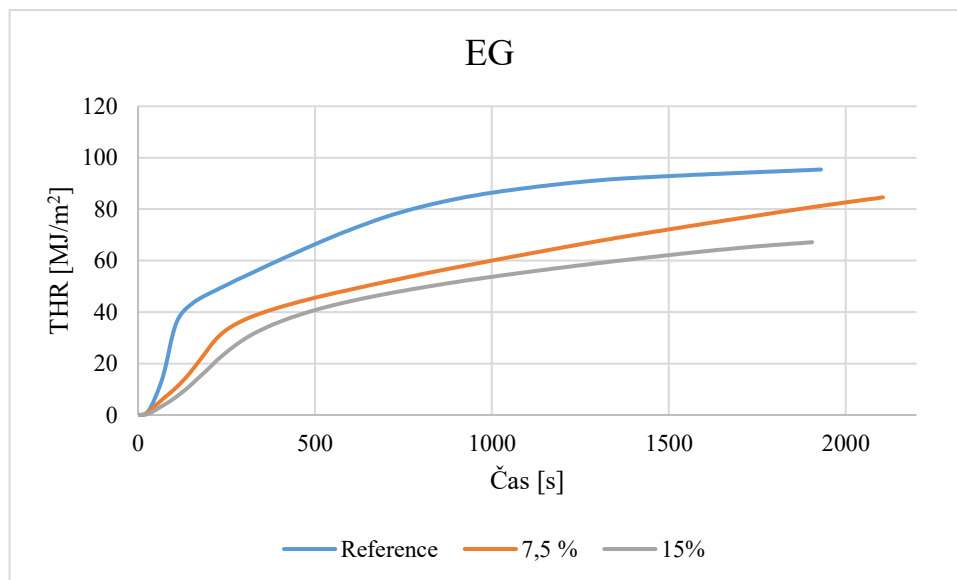
Obrázek 48: Množství uvolněného tepla pro vzorky s Exolitem OP 560

Všechny křivky THR v případě využití retardéru Exolit OP 560 na obrázku 48 mají na začátku měření podobný průběh. Zhruba od 150 sekundy záznamu se však dělí a rostou s jinou směrnicí. Křivka pro koncentraci 7,5 % je do času 1000 sekund pod křivkou reference, ale následně vzroste až na nejvyšší hodnotu THR. To může být způsobeno například tím, že koncentrace 7,5 % neměla dostatečné retardační účinky, a navíc mohla vzniknout určitá místa, kde nebyl retardér zabudován do termosetické matrice. Po daném čase se mohl rozkládat a podpořit hoření. Křivka pro koncentraci 15 % je po celou dobu záznamu pod křivkou reference.



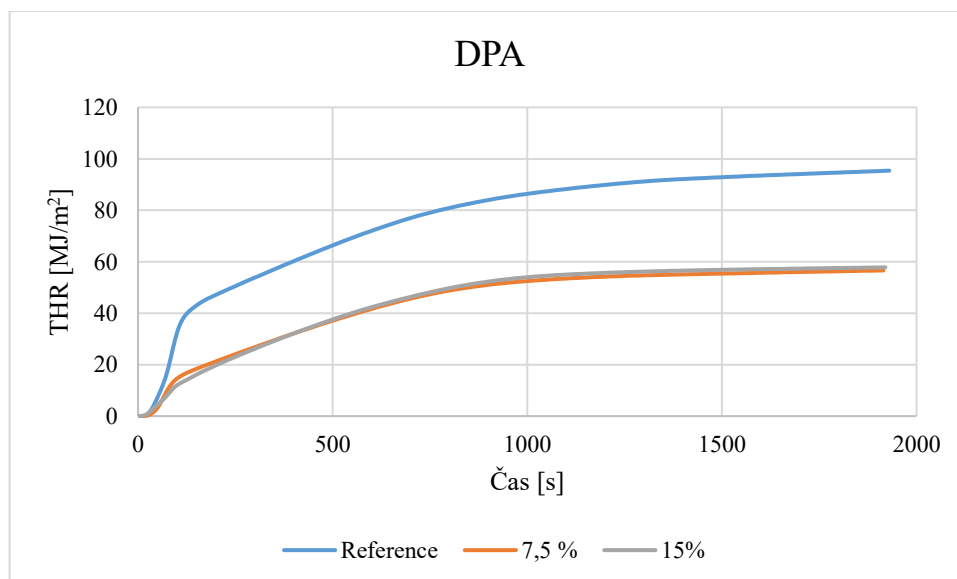
Obrázek 49: Množství uvolněného tepla pro vzorky s Levagardem

Vzorky s Levagardem mají opět podobný průběh jako vzorky s Exolitem OP 560. Při porovnání jednotlivých křivek, je vidět, že křivka pro koncentraci 15 % vykazuje od cca. 325 sekundy vyšší hodnoty THR. To bylo opět nejspíš způsobeno nedostatečným dotvrzením PFA a rozkladu na látky podporující hoření, případně těkavosti retardéru, který mohl migrovat ze vzorku ještě před testem hořlavosti.



Obrázek 50: Množství uvolněného tepla pro vzorky s EG

Obrázek 50, zachycující THR v závislosti na čase pro vzorky s EG ukazuje po celou dobu záznamu vyšší hodnoty THR u křivky reference než u křivek pro obě koncentrace EG. Množství uvolněného tepla klesalo s použitím vyšší koncentrace EG.

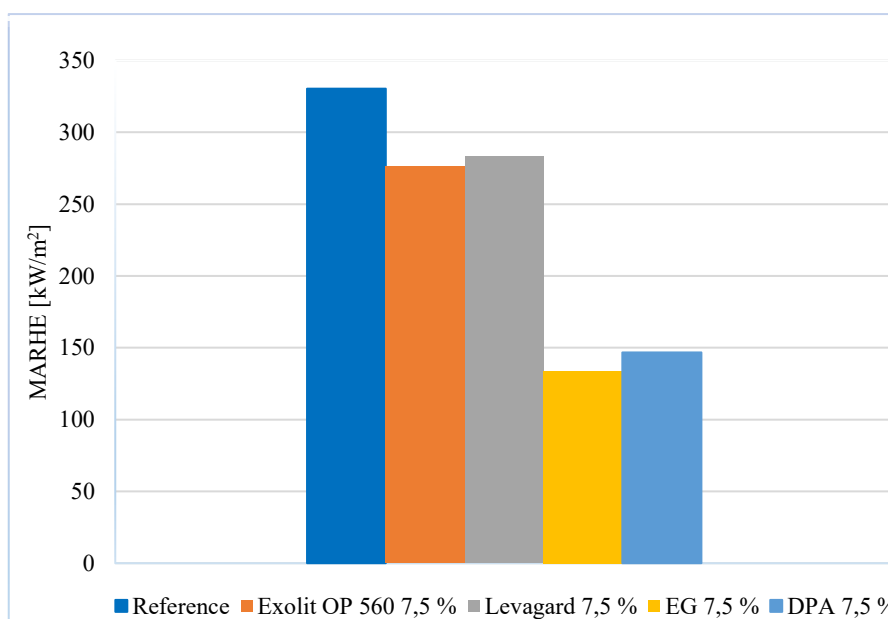


Obrázek 51: Množství uvolněného tepla pro vzorky s DPA

Průběh THR pro vzorky s DPA je znázorněn na obrázku 51. Je vidět, že u křivek pro vzorky s obsahem DPA 7,5 a 15 % jsou pozorovány po celou dobu záznamu nižší hodnoty THR než u reference. Obě koncentrační křivky mají až na začátek téměř stejný průběh.

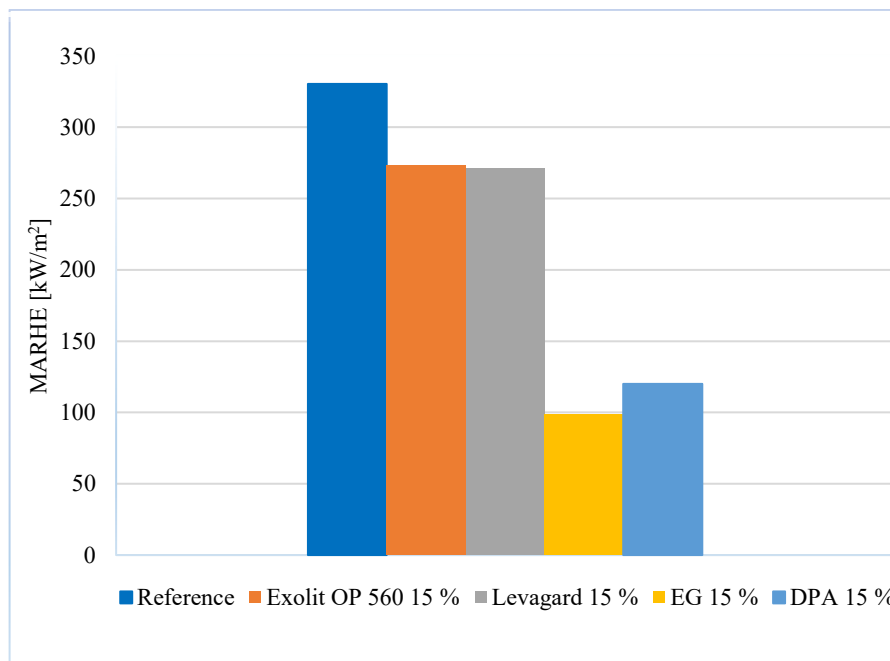
### 9.6.3 MARHE

Pro řadu aplikací je dostatečná požární ochrana použitých materiálů podmínována splněním hořlavostních limitů nastavených ve specifických normách. Jedním takovým parametrem (hořlavostním limitem) je hodnota MARHE vyjadřující maximální průměrnou rychlost uvolňování tepla (Obrázek 52 a 53).



Obrázek 52: Srovnání hodnot MARHE pro koncentrace retardéru 7,5 %

Ze všech použitých typů retardérů hoření o koncentraci 7,5 % projevil nejnižší hodnotu MARHE expandovatelný grafit. Poté následovaly kapalné retardéry vodný roztok DPA, Exolit OP 560 a Levagard.



Obrázek 53: Srovnání hodnot MARHE pro koncentrace retardéru 15 %

Z použitých typů retardérů hoření o koncentraci 15 % vykazoval nejnižší hodnotu MARHE expandovatelný grafit. Poté následovaly kapalné retardéry vodný roztok DPA, Levagard a Exolit OP 560.

## ZÁVĚR

V rámci této diplomové práce byla navržena cesta pro přípravu WPC materiálu na bázi FA a dřevěné moučky. Celkem bylo připraveno 9 směsí s různými typy retardérů hoření o 2 koncentracích. Z těchto směsí byly dále připraveny technologií lisování destičky pro charakterizaci z hlediska tepelné stability a požární ochrany.

Metodou DSC bylo zjištěno, že optimální koncentrace MA (ze zkoumaných) pro síťovací reakci FA byla 10 %. Při této reakci bylo pozorováno exotermní teplo síťovací reakce  $345 \text{ Jg}^{-1}$ . Dále bylo zjištěno, že při ponechání směsi FA se síťovadlem při pokojové teplotě po dobu 7 dní vytvrzovací reakce téměř neprobíhá. To může být výhoda při zpracovávání. Vytvrzovací reakce začíná až při zahřátí nad teplotu  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Při této teplotě však dochází jen k malému účinku síťování. Nejrychleji vytvrzování probíhalo při teplotě  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pro lisování byla ale zvolena teplota  $130 \text{ }^\circ\text{C}$ , kvůli šetrnějšímu zpracování z hlediska dřevní moučky. Byl také zjišťován vliv retardérů hoření na vytvrzovací reakci, kde Levagard posouval proces vytvrzení do vyšších teplot.

Pro zjištění viskozity Levagardu a Exolitu OP 560 ve směsi s FA bylo provedeno měření na rotačním reometru. Bylo zjištěno, že viskozita se přidávkem retardéru výrazně nemění.

Výsledky TGA ukázaly, že vzorky s obsahem retardéru vykazovaly zvýšenou tepelnou stabilitu, tzn. píky pro degradaci ligninu a PFA se, v závislostech derivace úbytku hmotnosti na teplotě, posouvaly do vyšších teplot. Výjimku představoval vzorek s EG o koncentraci 15 %, kde se zmíněný pík posunul do nižších teplot. Výsledky TGA pro Exolit OP 560 a Levagard se téměř shodovaly. Největší množství tepelně stabilních látek po proběhnutí TGA analýzy zbylo vždy u vzorků s obsahem DPA. To potvrdilo fakt, že se DPA tepelně rozkládá na kyselinu fosforečnou ( $\text{HPO}_3$ ), která může reagovat se složkami dřeva, což způsobí jejich dehydrataci za vzniku zuhelnatělého materiálu.

Zkouška hořlavostních charakteristik probíhala pomocí kónického kalorimetru. Vyhodnoceny byly veličiny pHRR, MARHE a THR. Bylo zjištěno, že z hlediska hořlavostních charakteristik na tom byly nejlépe vzorky s EG. Nejvyššího retardačního účinku bylo dosaženo u vzorku s koncentrací EG 15 %, kde hodnota pHRR byla  $138 \text{ kW/m}^2$ . Ve srovnání s referencí zde došlo ke snížení hořlavosti o 79 %. Nejnižší hodnota MARHE ( $99 \text{ kW/m}^2$ ) byla také naměřena u EG 15 %. Co se týče THR tak nejnižší hodnotu ( $57 \text{ MJ/m}^2$ ) vykazoval vzorek s obsahem DPA 7,5 %. Vzorky s obsahem DPA poskytovaly také výrazné snížení hořlavosti systému, které byly blízké hodnotám pro EG. Retardéry Exolit OP 560 a

Levagard měly na vzorky podobné retardační účinky, které však výrazně nesnižovaly hodnoty hořlavostních charakteristik.

Návrh přípravy WPC materiálu by bylo potřeba pro retardéry DPA a EG dále optimalizovat, aby se dosáhlo co nejlepších vlastností. Žádoucí je zejména optimalizace přípravy těles s ohledem na vliv přítomné vlhkosti při sycení dřevní moučky systémem FA, a dále obecně vliv podmínek při zpracování na výsledné vlastnosti.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] Gerardo Millán, Herbert Sixta. *Towards the green synthesis of furfuryl alcohol in a one-pot system from xylose: a review*. Catalysts. 2020. 10. 1101. Finland. DOI: 10.3390/catal10101101.
- [2] Lizhuo Kong, Hao Guan, Xiaoqing Wang. *In situ polymerization of furfuryl alcohol with ammonium dihydrogen phosphate in poplar wood for Improved dimensional stability and flame retardancy*. ACS sustainable chemistry and engineering. 2018. 6. 3349-3357. China. DOI: 10.1021/acssuschemeng.7b03518.
- [3] Maité Audemar, Yantao Wang, Deyang Zhao, Sebastien Royer, Francois Jerome, Christophe Len, Katerine Vigier. *Synthesis of furfuryl alcohol from furfural: a comparison between batch and continuous flow reactors*. Energies. 2020. 13. 1002. France, China. DOI: 10.3390/en13041002.
- [4] Fan Wang, Zehui Zhang. *Catalytic transfer hydrogenation of furfural into furfuryl alcohol over magnetic  $\gamma$  Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>@HAP catalyst*. ACS sustainable chemistry and engineering. 2017. 5. 942-947. China. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02272.
- [5] Wanbing Gong, Chun Chen, Yong Zhang, Hongjian Zhou, Huimin Wang, Haimin Zhang, Yunxia Zhang, Guozhong Wang, Huijun Zhao. *Efficient synthesis of furfuryl alcohol from H<sub>2</sub> hydrogenation/ transfer hydrogenation of furfural using sulfonate group modified Cu catalyst*. ACS sustainable chemistry and engineering. 2017. 5. 2172-2180. China. DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b02343.
- [6] Chenguang Wang, Yong Liu, Zhibing Cui, Xiaohu Yu, Xinghua Zhang, Yuping Li, Qi Zhang, Lungang Chen, Longlong Ma. *In situ synthesis of Cu nanoparticles on carbon for highly selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol by using pomelo peel as the carbon source*. ACS sustainable chemistry and engineering. 2020. 8. 12944-12955. China. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c03505.
- [7] Huanting Wang, Jianfeng Yao. *Use of poly(furfuryl alcohol) in the fabrication of nanostructured carbons and nanocomposites*. ACS Industrial and engineering chemistry research. 2006. 45. 6393-6404. Australia. DOI: 10.1021/ie0602660.
- [8] Halil Unver, Zeki Oktem. *Controlled cationic polymerization of furfuryl alcohol*. European polymer journal. 2013. 49. 1023-1030. Turkey. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2013.01.025.

- [9] Pia Larsson Brelid. *Benchmarking and state of the art for modified wood*. 2013. Technical research institute of Sweden. ISSN: 0284-5172.
- [10] Dick Sandberg, Andreja Kuthar, George Mantanis. *Wood modification technologies – a review*. iForest biogeosciences and forestry. 2017. 10. 895-908. Greece. DOI: 10.3832/ifor2380-010.
- [11] Monika Bartkowiak, Beata Doczekalska, Slawomir Strzelecki. *Modification of wood with furfuryl alcohol catalysed by a mixture of acid anhydrides*. Forestry and wood technology. 2015. 92. 26-29. Poland.
- [12] George Mantanis. *Chemical modification of wood by acetylation or furfurylation: A review of the present scaled-up technologies*. Bioresources. 2017. 12. 4478-4489. Greece.
- [13] Philippe Gérardin. *New alternatives for wood preservation based on thermal and chemical modification of wood— a review*. Annals of forest science. 2016. 73. 559-570. France. DOI: 10.1007/s13595-015-0531-4.
- [14] Alireza Ashori. *Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries*. Bioresource technology. 2008. 99. 4661-4667. Iran. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.09.043.
- [15] Douglas Gardner, Yousoo Han, Lu Wang. *Wood plastic composite technology*. Current forestry. 2015. 1. 139-150. DOI: 10.1007/s40725-015-0016-6.
- [16] Craig Clemons. *Wood-plastic composites in the United States*. Forest products journal. 2002. 52. 10-18. USA.
- [17] Orhan Kelleci, Abdullah Istek. *Wood plastic composite applications in indoor furniture sector*. Research gate. 2016. Turkey.
- [18] Giulio Malucelli, Federico Carosio, Jenny Alongi, Alberto Fina, Alberto Frache, Giovanni Camino. *Materials engineering for surface-confined flame retardancy*. Materials science and engineering. 2014. 84. 1-20. DOI: 10.1016/j.mser.2014.08.001.
- [19] Troitzsch, J., *Plastics flammability handbook*. 2004, München: Hanser.
- [20] Richard Lyon, Marc Janssens. *Polymer Flammability*. 2005. [online]. Southwest research institute. [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.fire.tc.faa.gov/pdf/05-14.pdf>.



- [21] Aravind Dasari, Zhong-Zhen Yub, Gui-Peng Cai, Yiu-Wing Mai. Recent developments in the fire retardancy of polymeric materials. *Progress in polymer science*. 2013. 38. 1357-1387. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2013.06.006.
- [22] Mouritz, A.P. and A.G. Gibson, *Fire Properties of Polymer Composite Materials*. 2006, Dodrecht, The Netherlands: Springer.
- [23] A. Beard, C Thornton. *An introduction to chemistry and technology, applications and enviromental aspects*. 2021. [online]. [cit. 2022-05-11]. Dostupné z: <https://www.pinfa.eu>.
- [24] MORGAN, B. A. & WILKIE, A. C. 2014. *Non-Halogenated Flame Retardant Handbook*, Beverly. Scrivenger Publishing, Wiley.
- [25] Kaimeng Xu, Guanben Du, Siqun Wang. *Wood Plastic Composites: Their Properties and Applications*. Engineered wood products for construction. 2021. United Kingdom. DOI: 10.5772/intechopen.98918.
- [26] Lubna Ahmed, Bin Zhang, Logan Hatanaka, Sam Mannan. *Application of polymer nanocomposites in the flame retardancy study*. Journal of loss prevention in the process industries. 2018. 55. 381-391. USA. DOI: 10.1016/j.jlp.2018.07.005.
- [27] Maya Jacob. *Flammability performance of biocomposites*. Woodhead publishing series in composites science and engineering. 2019. 43-58. DOI: 10.1016/B978-0-08-102177-4.00002-1.
- [28] D. Ludvíková Vizetová. Příprava a vlastnosti polymerních směsí s obsahem retardéru hoření na bázi bóru. Zlín. 2019. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati.
- [29] Liangliang Zhang, Jiasheng Xu, Haiying Shen, Jiaqi Xu, Jinzhen Cao. *Montmorillonite-catalyzed furfurylated wood for flame retardancy*. Fire safety journal. 2021. 121. 103297. China. DOI: 10.1016/j.firesaf.2021.103297.
- [30] Youming Dong, Yutao Yan, Shifeng Zhang, Jianzhang Li, Juanjuan Wang. *Flammability and physical–mechanical properties assessment of wood treated with furfuryl alcohol and nano-SiO<sub>2</sub>*. 2015. 73. 457-464. China. DOI: 10.1007/s00107-015-0896-y.
- [31] Fei Wang, Junliang Liu, Wenhua Lv. *Thermal degradation and fire performance of wood treated with PMUF resin and boron compounds*. Fire and materials. 2017. 41. 1051-1057. DOI: 0.1002/fam.2445.

- [32] Ankita Hazarika, Tarun K. Mají. Effect of different crosslinkers on properties of melamine formaldehyde-furfuryl alcohol copolymer/montmorillonite impregnated softwood (*Ficus hispida*). *Polymer engineering and science*. 2012. 53. 1394-1404. India. DOI: 10.1002/pen.23391.
- [33] Maleic anhydride. [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov) [online]. PubChem [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Maleic-anhydride>.
- [34] Austin Bailey. Use of dehydrodecaborate as flame retardants in polyurethanes. [online] Pittsburg. 2017. [cit. 2021-05-11]. Dostupné z: <https://digitalcommons.pittstate.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1259&context=etd>
- [35] Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). VŠCHT: Fakulta chemickoinženýrská [online]. Česká republika [cit. 2022-11-05]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cw12js87vLAsPwUA.pdf?redirected>

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

WPC	Význam první zkratky
FUR	Význam druhé zkratky
FA	Furfuryl alkohol
Cu	Měď
Cr	Chrom
Pt	Platina
Pd	Paladium
Ru	Ruthenium
Rh	Rhodium
CTH	Katalytická transferová hydrolýza
Fe <sup>2+</sup>	Železnatý iont
Fe <sup>3+</sup>	Železitý iont
NH <sub>4</sub> OH	Hydroxid amonný
Cu/Ac-SO <sub>3</sub> H	Katalyzátor na bázi aktivního uhlí se sulfonátovou skupinou
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Fosfát
H <sub>2</sub>	Vodík
PFA	Polyfurfuryl alkohol
H <sub>2</sub> O	Voda
OH	Hydroxylová skupina
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
PE	Polyetylen
H·	Vodíkový radikál
OH·	Hydroxylový radikál
Al(OH) <sub>3</sub>	Hydroxid hlinitý

Mg(OH) <sub>2</sub>	Hydroxid hořečnatý
EG	Expandovatelný grafit
LKČ	Limitní kyslíkové číslo
HRR	Heat release rate
THR	Total heat release
ARHE	Average rate of heat emission
MARHE	Maximal average rate of heat emission
pHRR	Peak of heat release rate
TSR	Celkové uvolnění kouře
FIGRA	Rychlost nárůstu uvolněného tepla
TTI	Doba do zapálení
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
CO	Oxid uhelnatý
ML	Úbytek hmotnosti
MMT	Montmorillonit
MA	Malein anhydrid
ND	Neošetřené dřevo
DLD	Delignifikované dřevo
SiO <sub>2</sub>	Oxid křemičitý
PMUF	Fenolmelaminmočovino formaldehydová pryskyřice
DPA	Dihydrogen fosforečnan amonný
PU	Polyuretan
HPO <sub>3</sub>	Kyselina fosforečná
NH <sub>3</sub>	Amoniak
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
TGA	Termogravimetrická analýza

$T_m$	Teplota tání
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$\dot{\gamma}$	Rychlost smykové deformace

**SEZNAM OBRÁZKŮ**

Obrázek 1: Schéma produkce FA .....	11
Obrázek 2: Výroba katalyzátoru $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$ .....	13
Obrázek 3: Syntéza FA přes magnetický katalyzátor $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{@HAP}$ .....	13
Obrázek 4: Syntéza FA přes Cu/AC-SO <sub>3</sub> H katalyzátor .....	14
Obrázek 5: Polymerace FA na PFA .....	15
Obrázek 6: Interakce mezi dřevem a vodou .....	17
Obrázek 7: Acetylace dřeva .....	18
Obrázek 8: Příčný řez dřevem s buněčnými stěnami obsahujícími PFA (v načervenalých oblastech) .....	19
Obrázek 9: Furfurylace dřeva s retardérem hoření .....	20
Obrázek 10: Aplikace méně prosycených druhů furfurylovaného dřeva .....	21
Obrázek 11: Snímek topolového dřeva po navýšení hustoty jeho povrchu .....	22
Obrázek 12: Příklad aplikace WPC .....	23
Obrázek 13. Schéma rozpadu alifatického řetězce při hoření .....	25
Obrázek 14: Hoření polymerní desky .....	26
Obrázek 15: Porovnání bezpečnosti při požáru s a bez retardérů hoření .....	28
Obrázek 16: Rozložení zastoupení využívaných retardérů hoření za rok 2019 .....	30
Obrázek 17: Mechanismus retardace halogenových retardérů .....	31
Obrázek 18: Tvorba izolační vrstvy s EG .....	32
Obrázek 19: Interkalace (vlevo) a exfoliace (vpravo) .....	33
Obrázek 20: Aparatura pro měření LKČ .....	34
Obrázek 21: Schéma měření UL-94 .....	35
Obrázek 22: Kónický kalorimetr .....	36
Obrázek 23: Srovnání neošetřeného dřeva se delignifikovaným dřevem a impregnovaným suspenzí (H-MMT/ FA/voda) z hlediska HRR a THR .....	38
Obrázek 24: Výsledky hořlavosti furfurylovaného dřeva s přísádkem nanosiliky .....	39
Obrázek 25: Výsledky hoření modifikovaného dřeva s PMUF pryskyřicí a sloučeninami boru .....	40
Obrázek 26: Vakuová míchačka .....	45
Obrázek 27: Plnění formy směsi (vlevo), vložení kopyta (vpravo) .....	46
Obrázek 28: Formování tvaru směsi pomocí ručního lisu .....	47
Obrázek 29: DSC záznam vytvrzování FA při různých koncentracích MA .....	50
Obrázek 30: Vytvrzování směsi FA:MA v průběhu času .....	51
Obrázek 31: Porovnání uvolněných tepel pro jednotlivá měření .....	52
Obrázek 32: Isotermní křivky směsi 90:10 .....	53

Obrázek 33: Vliv retardérů hoření na vytvrzovací reakci FA .....	54
Obrázek 34: Tokové křivky pro jednotlivé vzorky .....	54
Obrázek 35: Toková křivka pro Levagard .....	55
Obrázek 36: Výsledek lisování směsi s DPA .....	56
Obrázek 37: Ukázka typů vylisovaných destiček .....	56
Obrázek 38: TGA záznam pro vzorky s koncentracemi retardéru 7,5 % .....	57
Obrázek 39: TGA záznam s derivací úbytku hmotnosti na ose y pro vzorky s koncentracemi retardéru 7,5 % .....	58
Obrázek 40: TGA záznam pro vzorky s koncentracemi retardéru 15 % .....	59
Obrázek 41: TGA záznam s derivací úbytku hmotnosti na ose y pro vzorky s koncentracemi retardéru 15 % .....	59
Obrázek 42: Nasákavost vzorků s koncentrací retardéru 7,5 % .....	60
Obrázek 43: Průběh HRR pro vzorky s Exolitem OP 560 .....	62
Obrázek 44: Průběh HRR pro vzorky s Levagardem .....	63
Obrázek 45: Průběh HRR pro vzorky s EG .....	63
Obrázek 46: Struktura EG před expanzí (vlevo) a po expanzi (vpravo) .....	64
Obrázek 47: Průběh HRR pro vzorky s DPA .....	64
Obrázek 48: Množství uvolněného tepla pro vzorky s Exolitem OP 560 .....	65
Obrázek 49: Množství uvolněného tepla pro vzorky s Levagardem .....	65
Obrázek 50: Množství uvolněného tepla pro vzorky s EG .....	66
Obrázek 51: Množství uvolněného tepla pro vzorky s DPA .....	66
Obrázek 52: Srovnání hodnot MARHE pro koncentrace retardéru 7,5 % .....	67
Obrázek 53: Srovnání hodnot MARHE pro koncentrace retardéru 15 % .....	68

**SEZNAM TABULEK**

Tabulka 1: Výsledky měření z článku [29].....	37
Tabulka 2: Typy připravovaných směsí.....	44
Tabulka 3: Typy lisovaných směsí .....	46
Tabulka 4: Metody charakterizace vytvrzování FA .....	48
Tabulka 5: Výsledky pro určení optimálního množství MA .....	51
Tabulka 6: Výsledky isothermních křivek.....	53
Tabulka 7: Porovnání vytvrzování FA s retardérem a bez .....	53
Tabulka 8: Výsledky z kónického kalorimetru.....	61



