

Expandovatelný grafit jako retardér hoření pro polypropylen

Bc. Kateřina Hrušáková

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. Kateřina Hrušťáková**
Osobní číslo: **T20828**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Expandovatelný grafit jako retardér hoření pro polypropylen**

Zásady pro vypracování

U polymerních materiálů je jejich hořlavost často snižována pomocí různých retardérů hoření za účelem splnit přísné podmínky pro jejich využití. Práce by se měla zabývat využitím expandovatelného grafitu jako retardéru hoření ve vybrané polymerní matici. Expandovatelný grafit je nehalogenový a netoxický materiál splňující přísné legislativní normy, který při vystavení vysokým teplotám silně expanduje a snižuje tak celkovou hořlavost materiálu. Výsledné kompozity by měly být testovány zejména s využitím kónického kalorimetru, přičemž se nabízí i sledování dalších vlastností kompozitu, jelikož expandovatelný grafit může zásadně ovlivnit další vlastnosti celého systému (např. mechanické vlastnosti, reologické vlastnosti, tepelná a elektrická vodivost).

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, Ph.D.**
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

Diplomová práce se zabývá přípravou a charakterizací směsí polypropylenu s expandovatelným grafitem doplněnou následně o další aditiva. Teoretická část se zabývá hořením polymerů, retardéry hoření, především expandovatelnému grafitu a testy hořlavosti. Praktická část se věnuje samotné přípravě směsí polypropylenu s expandovatelným grafitem v různých koncentracích a následně směsí s dalšími aditivy. U připravených směsí byla provedena charakterizace vlastností pomocí tahových zkoušek, DSC, tepelné vodivosti, elektrické vodivosti a kónického kalorimetru.

Klíčová slova: retardéry hoření, polypropylen, hořlavost, expandovatelný grafit, kónický kalorimetr

ABSTRACT

The diploma thesis deals with the preparation and characterization of polypropylene mixtures with expandable graphite and subsequently with other additives. The theoretical part deals with polymer combustion, flame retardants, especially expandable graphite and flammability tests. The practical part deals with the preparation of polypropylene mixtures with expandable graphite in various proportions and mixtures with other additives. The prepared mixtures were characterized by tensile tests, DSC, thermal conductivity, electrical conductivity and a cone calorimeter.

Keywords: flame retardants, polypropylene, flammability, expandable graphite, a cone calorimeter

Ráda bych poděkovala vedoucímu své diplomové práce panu Ing. Tomášovi Plachému, Ph.D za odborné vedení, pomoc a užitečné rady při tvorbě diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat své rodině a přítelovi za podporu při celé době studia.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 HOŘENÍ	11
1.1 HOŘENÍ POLYPROPYLENU	12
1.2 TOXICITA ZPLODIN POŽÁRU.....	13
2 RETARDÉRY HOŘENÍ	15
2.1 DĚLENÍ RETARDÉRŮ HOŘENÍ PODLE PRINCIPU PŮSOBENÍ.....	15
2.1.1 Fyzikální působení	15
2.1.2 Chemické působení	15
2.2 MECHANISMY RETARDACE HOŘENÍ	16
2.2.1 Změna procesu pyrolýzy	16
2.2.2 Reakce v plameni	17
2.2.3 Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty	17
2.3 HALOGENOVÉ RETARDÉRY HOŘENÍ	17
2.3.1 Polybromované difenylétery	18
2.3.2 Tetrabrombisfenol A (TBBPA).....	18
2.3.3 Toxicita halogenových retardantů	18
2.4 HYDROXIDY	19
2.5 RETARDÉRY NA BÁZI FOSFORU	19
2.6 RETARDÉRY NA BÁZI BÓRU	21
2.7 NANOMATERIÁLY	21
2.8 INTUMESCENTNÍ RETARDÉRY HOŘENÍ	22
2.9 EXPANDOVATELNÝ GRAFIT (EG)	23
2.9.1 Expanzní mechanismus EG.....	24
3 TESTY HOŘLAVOSTI	25
3.1 LIMITNÍ KYSLÍKOVÉ ČÍSLO (LOI)	25
3.2 KÓNICKÝ KALORIMETR	26
3.3 UL 94.....	30
3.3.1 Vertikální test UL 94.....	30
3.3.2 Horizontální test UL 94.....	31
4 EG JAKO RETARDÉR V RŮZNÝCH MATERIÁLECH	32
4.1 EG V POLYURETANECH	32
4.2 EG V POLYAMIDU 6 (PA6)	34
4.3 EG V KOMPOZITU DŘEVO-POLYPROPYLEN	35
4.4 EG V PP S PŘÍDAVKEM POE	37

4.5	NEVÝHODY EG	39
II	PRAKTICKÁ ČÁST	40
5	CÍL PRÁCE	41
6	POPIS EXPETRIMENTU.....	42
6.1	POUŽITÉ MATERIÁLY	42
6.1.1	Polypropylen PP MOSTEN T003	42
6.1.2	EG ES 100 C10	42
6.1.3	Boritan zinečnatý Firebrake ZB	42
6.1.4	Polyfosfát amonný Exolit AP 422.....	43
6.1.5	Tracel K 5/95.....	43
6.1.6	Hydroxid hořečnatý M5SD.....	43
6.1.7	Dřevní moučka La.So.Le type 15E.....	43
6.2	PŘÍPRAVA GRANULÁTU	44
6.3	PŘÍPRAVA ZKUŠEBNÍ TĚLÍSEK.....	45
6.4	PŘÍPRAVA VZORKŮ S DALŠÍMI ADITIVY	45
7	VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE	47
7.1	TAHOVÉ ZKOUŠKY	47
7.2	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	54
7.3	SKENOVACÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE (SEM).....	57
7.4	TEPELNÁ VODIVOST	58
7.5	ELEKTRICKÁ VODIVOST.....	60
7.6	KÓNICKÝ KALORIMETR	62
	ZÁVĚR	69
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	71
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	76
	SEZNAM OBRÁZKŮ	78
	SEZNAM TABULEK.....	80

ÚVOD

Polymerní materiály jsou v současné době velmi používané ve většině odvětví průmyslu a jejich spotřeba se neustále zvyšuje. Díky svým vlastnostem nahrazují v různých aplikacích jiné materiály jako je kov nebo dřevo. Polymery se hojně používají v oblastech obalového, automobilového a elektrotechnického průmyslu, dále také ve stavebnictví, strojírenství i nábytkářství. Nevýhodou polymerních materiálů je jejich hořlavost. Kvůli bezpečnosti je do polymerů nutné přidávat retardéry hoření a to zejména v automobilovém a elektrotechnickém průmyslu.

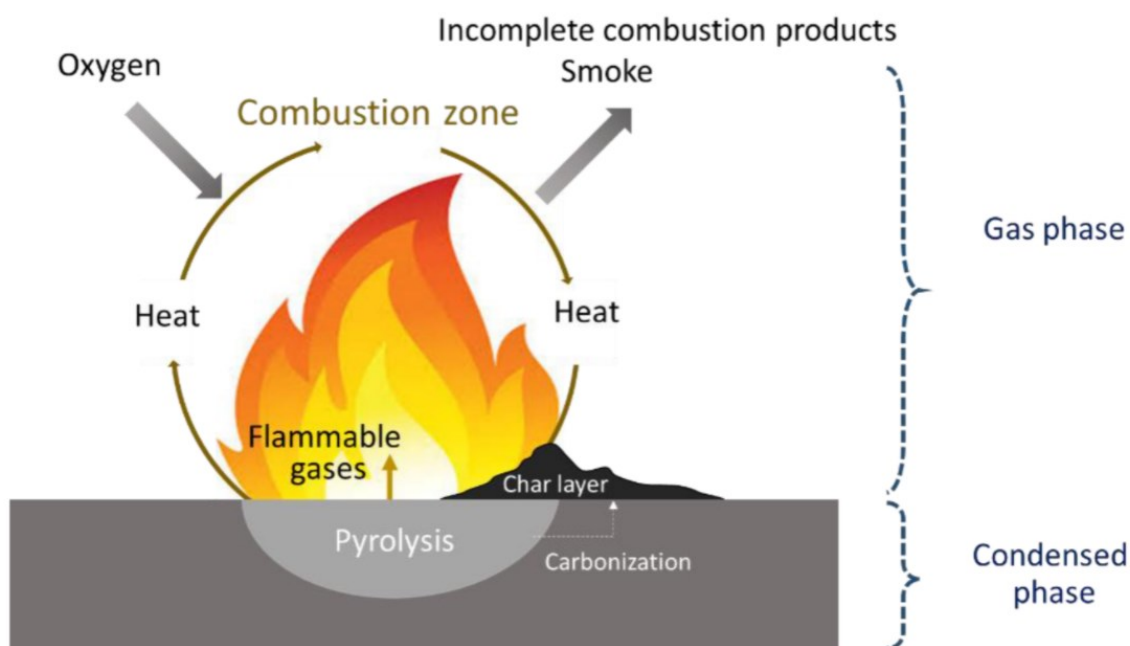
V minulosti byly nejvíce používané a nejúčinnější retardéry na bázi halogenů. Po prokázání jejich toxicity se ale jejich používání značně omezilo. V současnosti je snaha vyvíjet nehalogenové retardéry hoření s dobrou účinností, které budou zdravotně nezávadné a s minimálním dopadem na životní prostředí. Nyní jsou nejpoužívanějšími retardéry hoření hydroxidy, jejich nevýhodou je však potřeba vysokého plnění. V poslední době také vzrostl zájem o intumescentní retardéry hoření, díky jejich vysoké účinnosti, nízké toxicitě a nízké produkci kouře. Mezi tyto retardéry patří expandovatelný grafit, kterým se tato práce zabývá.

Tato práce se v teoretické části zabývá obecně hořením, toxicitou hoření, retardérům hoření, přičemž největší pozornost je věnována expandovatelnému grafitu a jeho použití v různých materiálech. Dále jsou v teoretické části popsány způsoby měření hořlavosti. Experimentální část se následně věnuje přípravě směsí polypropylenu s expandovatelným grafitem v různých poměrech a směsí s dalšími aditivami. Tyto směsi jsou následně charakterizovány pomocí tahových zkoušek, DSC, tepelné vodivosti, elektrické vodivosti a kónického kalorimetru.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 HOŘENÍ

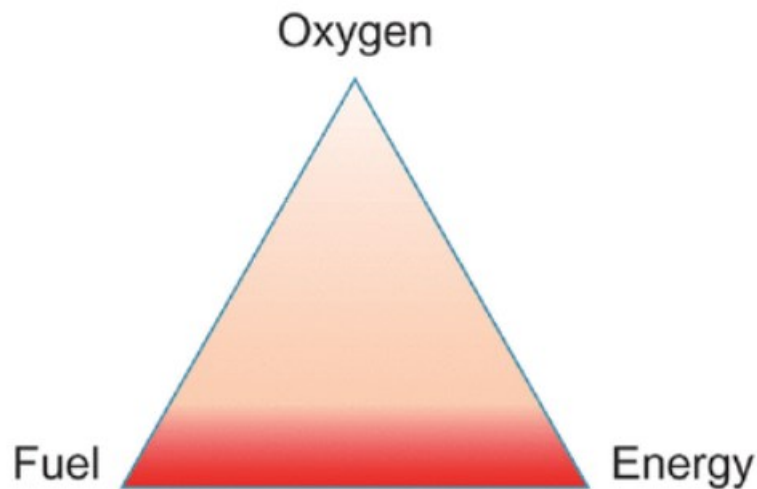
Pokud jsou polymery vystaveny dostatečnému teplu, postupně se rozkládají a vytvářejí hořlavé plyny, které reagují se vzdušným kyslíkem a mohou tak vytvářet zdroj hoření. Při spalování se uvolňuje teplo, jehož část se přenáší do substrátu, čímž je podporován další rozklad polymeru. Je-li produkován dostatek tepla vedoucí k udržení rychlosti rozkladu polymeru tak, aby koncentrace těkavých látek zůstala v mezích hořlavosti, dochází ke spalovacímu cyklu, zobrazeném na obrázku číslo 1. [1]



Obrázek 1 Typický spalovací cyklus zahrnující komplexní spojení energetické zpětné vazby z plamene na hořlavé produkty degradace [1]

Zdroj tepla zvyšuje teplotu polymeru, která závisí na síle zdroje tepla a vlastnostech materiálu. Zvýšení teploty podporuje pyrolýzu a tvorbu těkavých látek s nízkou molekulovou hmotností. Když se těkavé látky spojí s kyslíkem a koncentrace dosáhne kritické úrovně, plynný produkt se vznítí a výsledný plamen se stane zdrojem tepla pro udržení rozkladu polymeru – kondenzované fáze. [1, 2]

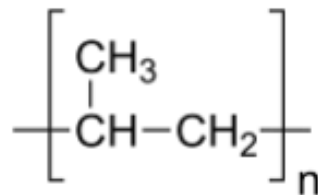
Proces pyrolýzy (hoření polymeru) běží, dokud se cyklus nepřeruší kvůli nedostatku tepla, paliva nebo kyslíku. [1] Tyto tři hlavní faktory hoření se označují jako trojúhelník hoření, který je zobrazený na obrázku číslo 2. Palivem může být látka pevného, kapalného nebo plynného skupenství. Iniciačním zdrojem může být plamen, jiskra nebo zdroje tepelné energie vzniklé z jiných forem energie. Oxidační činidlo potřebné k hoření je kyslík. [3]



Obrázek 2 Trojúhelník hoření [4]

1.1 Hoření polypropylenu

Polypropylen (PP) patří mezi polymery s nízkou hustotou, dobrými mechanickými vlastnostmi, vynikajícími vlastnostmi elektrické izolace, nízkou cenou a snadnou zpracovatelností například vytlačováním, lisováním a vstřikováním. Díky těmto vlastnostem existuje obrovské množství PP produktů včetně vláken, fólií, trubek a profilů s využitím v automobilovém, elektrotechnickém, obalovém a stavebním průmyslu. PP se řadí mezi hořlavé polymery, což omezuje jeho použití v některých produktech, a pro minimalizaci rizika požáru je nutné použití retardérů hoření. Dalším nedostatkem je křehkost materiálu. Limitní kyslíkové číslo PP je pouze 17,5 %. [5,6]



Obrázek 3 Strukturální vzorec PP [7]

Na obrázku číslo 3 je zobrazen strukturální vzorec PP. Díky terciálnímu uhlíku zabudovanému ve své struktuře, který představuje slabé místo v řetězci, je PP méně stabilní. [7] Spalování polypropylenu je rychlý, exotermický, kyslíkem vyvolaný degradační proces. Spalování je

proces s působením volných radikálů. Samotné hoření je iniciováno vysokou teplotou (vyšší než 320 °C pro olefiny), kdy se polymer rozkládá na plynné látky, které jsou hořlavé. Při hoření dochází jako první k rozpadu vazby na terciálním uhlíku, následně vzniknou dva volné radikály napadající náhodná místa na řetězcích. Dochází ke snižování molekulové hmotnosti a rozpadu až na těkavé olefinové produkty. [5,6,8]

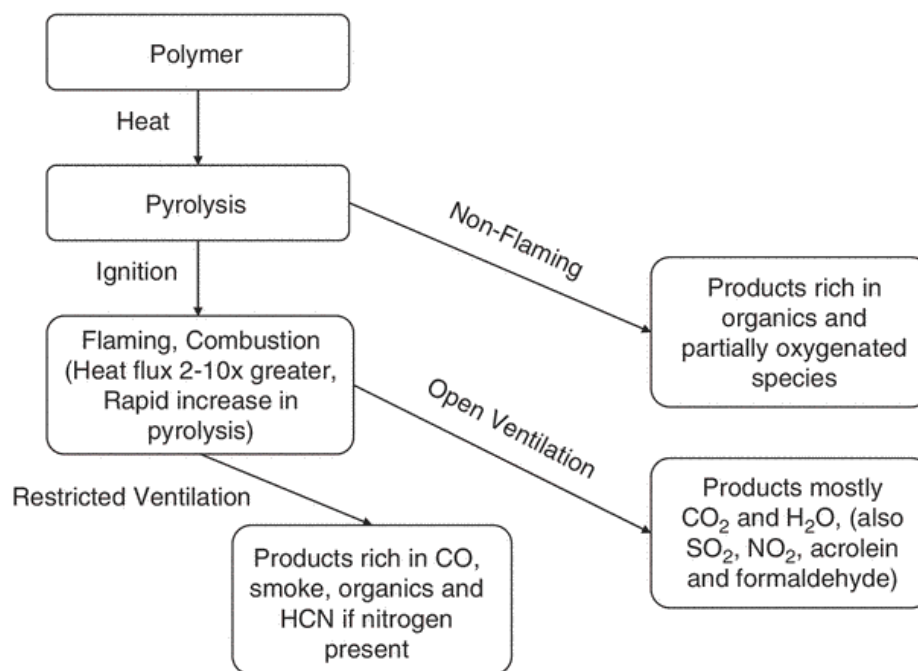
1.2 Toxicita zplodin požáru

Analýza požárních statistik ukazuje, že nejvíce úmrtí při požáru je způsobeno vdechováním toxických plynů. Při požáru dochází k tvorbě oxidu uhelnatého (CO), který je často považován za nejvíce toxický plyn při požáru. CO je výsledkem neúplného spalování, které může být způsobeno:

- Nedostatkem tepla v plynné fázi (například při doutnání).
- Uhašením plamenných reakcí.
- Přítomností stabilních molekul jako jsou aromatické látky, které přežívají déle v zóně plamene a poskytují vysoké výtěžky v CO.
- Nedostatkem kyslíku. [9,10]

Toxický účinek CO je charakterizován sníženým obsahem kyslíku dodávaným do krve, i když je parciální tlak kyslíku a rychlost průtoku krve normální. CO se váže na hemoglobin v červených krvinkách, což vede k tvorbě karboxyhemoglobinu, se stabilitou 200krát větší než u oxyhemoglobinu, což brání transportu kyslíku z plic do buněk v těle. [9,10]

U většiny materiálů se ukázalo, že produkce toxických látek kriticky závisí na podmínkách požáru. Vliv fáze požáru na produkci toxického plynu je zobrazen na obrázku číslo 4. Obrázek ilustruje obecnou změnu toxicity produktu během růstu požáru nehořícího materiálu, dobře odvětrávaného požáru a požáru s omezeným větráním. Nedostatečně odvětrávaný požár je nejtoxičtější fází požáru. [10]



Obrázek 4 Vliv fáze požáru na produkci toxického plynu [10]

Mezi další toxické zplodiny požáru patří kyanovodík (HCN). HCN je produkován při hoření materiálů obsahujících dusík. V domácnostech se produkuje při hoření předmětů obsahujících polyuretanové pěny, jako jsou čalouněný nábytek a lůžkoviny. [11] HCN je přibližně 25krát toxičtější než CO z důvodu tvorby kyanidového iontu vzniklého hydrolyzou v krvi. Na rozdíl od CO, který zůstává primárně v krvi, kyanidový iont je distribuován v extracelulární tekutině do tkání a orgánů. HCN má mechanismus toxického účinku v kombinaci s železitým iontem, kdy zabraňuje transportu elektronů v cytochromovém systému a inhibuje využití kyslíku buňkami. Dále má HCN za následek obtížné dýchání, křeče, ztrátu vědomí a až zástavu dechu a smrt. [9,10]

2 RETARDÉRY HOŘENÍ

Již ve starověku se přidávaly chemikálie k jiným látkám pro řízení rychlosti šíření plamene a zamezování pokračujícího vznícení. Do dřeva se přidávaly jednoduché chemikálie jako například kamenec. Halogenové retardéry hoření na bázi chlóru a bromu byly objeveny ve 30. letech 20. století a organofosforové v 50. letech 20. století. Tyto retardéry hoření se dnes již nepoužívají a nahradily je nově na míru vyvinuté retardéry, určené pro použití v určitých polymerech za specifických okolností. [1]

Retardéry hoření lze rozdělit podle několika kritérií, kdy jedno z dělení je na aditivní (nereaktivní) a reaktivní typy. Aditivní typ se dále dělí na organické a anorganické retardéry hoření. Aditivní zpomalovače hoření se fyzikálně mísí s polymery během výrobního procesu, reaktivní retardéry s polymery chemicky reagují. Dalším dělením retardérů hoření je například princip, jakým způsobem zabraňují hoření. [1,12]

2.1 Dělení retardérů hoření podle principu působení

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

2.1.1 Fyzikální působení

Je několik způsobů, jak lze proces hoření zpomalit fyzikální akcí:

- Chlazením – endotermická reakce ochlazující materiál.
- Vytvořením ochranné vrstvy – brání toku tepla a kyslíku k polymeru a paliva do plynné fáze.
- Ředěním – uvolňování vodní páry nebo oxidu uhličitého (CO₂) ředí radikály v plameni, a tím dojde k uhašení. [10]

2.1.2 Chemické působení

Reakce v plynné fázi

Koncentrace radikálů klesne pod kritickou hodnotu a plamen zhasne. Procesy, které uvolňují teplo, jsou tím zastaveny a systém se ochladí. Přestože zasahování do reakce v plameni

omezuje růst požáru, často dochází k tvorbě vysoce toxických a dráždivých produktů včetně CO. [10]

Reakce v pevné fázi

Retardéry hoření rozkládají polymer, který následně taje a jako kapalina odtéká pryč z plamene. Materiály projdou určitými testy hořlavosti, ale někdy je požární bezpečnost ohrožena produkcí hořlavých kapek. Mezi reakce v pevné fázi patří:

- Tvorba uhlíku - lepší retardéry hoření v pevné fázi jsou ty, které způsobí vytvoření vrstvy uhlíkatého zuhelnatělého materiálu na povrchu polymeru. K tomu může dojít například odstraněním bočního řetězce polymeru a generováním dvojných vazeb v polymeru. Tvorba uhlíku obvykle snižuje tvorbu kouře a dalších produktů nedokonalého spalování.
- Intumescence - zabudování nadouvaděl může vést k vytvoření napěněné povrchové vrstvy, která následně poskytuje izolaci. [10]

2.2 Mechanismy retardace hoření

Retardéry hoření mohou hořlavost snižovat fyzikální nebo chemickou cestou, nejčastěji jde o kombinaci obou. Snižování hořlavosti může být pomocí endotermní chemické reakce, kdy dojde ke snížení teploty. Snižování hořlavosti může být také modifikací pyrolýzy, kdy dojde ke snížení množství těkavé hořlavé látky a zvýšení tvorby méně hořlavé látky působící jako bariéra chránící materiál. Před vznícením látky retardéry mohou působit změnou procesu pyrolýzy, reakcí v plameni nebo mohou zamezovat přístupu tepla a kyslíku k ohnisku hoření. [13]

2.2.1 Změna procesu pyrolýzy

Pokud je materiál zahřátý nad mez své tepelné stability, dojde během procesu pyrolýzy ke štěpení organických sloučenin přítomných v materiálu. Organické sloučeniny, které vznikají, reagují s kyslíkem, a při jejich hoření unikají plynné látky. Vznikající popel tvoří bariéru mezi materiálem a ohniskem hoření. Retardéry mohou zvyšovat termickou stabilitu materiálu zakomponováním do jejich struktury a působením proti štěpení sloučenin

a omezují tak vznik hořlavých látek. Retardéry na bázi fosforu za tepla uvolňují kyselinu fosforečnou vytvářející sklovitou vrstvu, která brání přístupu kyslíku k materiálu, a tím vzniká spíše popel než těkavé plyny. [13]

2.2.2 Reakce v plameni

Při hoření je hlavním procesem reakce atmosférického kyslíku s radikálem vodíku odštěpeného z paliva, a tím vzniká velmi reaktivní hydroxylový radikál. Bromované retardéry hoření při hoření uvolňují dehydrogenací plynný bromovodík nebo se odštěpí volný radikál bromidu. Tyto radikály reagují následně v plameni, a tím dochází k inhibici hoření. [13]

2.2.3 Omezení přístupu kyslíku a snížení teploty

V pevné fázi retardéry hoření vytvářejí uhlíkový povlak na povrchu materiálu, který omezuje přístup vzduchu, a tím zpomaluje hoření. Vytvořená uhlíková vrstva poté slouží jako izolant. Jiné retardéry způsobují nabobtnání pod vrstvou popela, což způsobuje lepší tepelnou izolaci. Další retardéry využívají tvorbu popela a endotermní reakci. Příkladem tohoto typu retardéru je hydroxid hlinitý, který při zahřívání uvolňuje vodní páru, a tím ochlazuje materiál, přičemž zbytkový oxid hlinitý následně vytváří ochrannou vrstvu. [13,14]

2.3 Halogenové retardéry hoření

Stabilita halogenů klesá ve směru $F > Cl > Br > I$. Fluor a jód se jako retardéry hoření nepoužívají z důvodu vysoké tepelné stability fluoru a malé stability jódu. Fluor je na uhlovodík silně navázán a halogenový radikál se neuvolňuje ve stejném teplotním rozsahu jako polymer. Naopak jód je na uhlovodík vázán slabě a halogenový radikál se uvolňuje dříve, než dojde k rozkladu polymeru. [15] Halogenové retardéry hoření jsou tedy zejména organické sloučeniny s vysokým obsahem chloru nebo bromu. Účinnost halogenových retardérů se zvyšuje s obsahem halogenů, a některé bromované sloučeniny mohou obsahovat přes 80 hmot. % halogenu. Brom je mnohem účinnější retardér hoření než chlor (5-10 krát) a jsou obecně preferovány i když jsou dražší. Halogeny fungují převážně v plynné fázi, kdy volné radikály vodíku a hydroxyly reagují s kyslíkem, a mají nevýhodu

vysoké tvorby kouře. Účinnost bromovaných retardérů hoření spočívá v jejich schopnosti uvolňovat aktivní atomy bromu (volné radikály), do plynné fáze před tím, než materiál dosáhne zápalné teploty. Z materiálu se při hoření uvolňuje vodík, který se váže s bromovým radikálem a vzniká bromovodík. Při tomto procesu dochází ke zvýšení spékání materiálu na úkor vzniku těkavých hořlavých produktů, což přispívá ke zpomalení hoření. [16, 17]

2.3.1 Polybromované difenyletery

Polybromované difenyletery jsou organohalogenové aromatické sloučeniny, které lze rozdělit do tří skupin podle počtu vázaných bromových skupin: penta-, okta- a deka-bromované difenyletery. Nejuniverzálnější použití mají deka-bromované difenyletery a nejvíce jsou používány penta-bromované difenyletery. Polybromované difenyletery jsou také první skupinou retardérů hoření, která byla detekována v životním prostředí. [13,17]

2.3.2 Tetrabrombisfenol A (TBBPA)

TBBPA se vyrábí pomocí bisfenolu A v organickém rozpouštědle. TBBPA se používá při výrobě polykarbonátových a epoxy polymerů. I přes nízkou rozpustnost TBBPA je akumulován v sedimentech, půdě i biologických matricích. Výskyt je způsoben únikem z průmyslové výroby, a také při používání výrobků s obsahem TBBPA, kdy nenavázané molekuly do polymerní matrice mohou snadněji unikat do prostředí. [13,17]

2.3.3 Toxicita halogenových retardantů

Rozmach halogenových retardantů byl zastaven prokázáním jejich toxicity. Evropská unie se rozhodla zakázat používání polybromovaných difenyletherů (PBDE) a polybromovaných bifenyliů (PBB) v elektrických a elektronických zařízeních v roce 2003. V roce 2009 byly zařazeny penta-BDE a okta-BDE do kategorie perzistentních organických látek (POP). Halogenové retardéry hoření se můžou při vysokých teplotách rozkládat za vzniku dioxinu, což je perzistentní organická znečišťující látka s perzistencí v životním prostředí, bioakumulací, schopností migrace na velké vzdálenosti a vysokou biologickou toxicitou. Tato skutečnost představuje vážnou hrozbu pro ekologické prostředí a omezuje jejich

použití. Bezhalogenové zpomalovače hoření proto vzbudily velký zájem z hlediska ochrany životního prostředí díky své netoxicitě. [13,17,18]

2.4 Hydroxidy

Hydroxid hlinitý (ATH) a hydroxid hořečnatý se často používají jako bezhalogenové retardéry hoření díky jejich ekonomické dostupnosti a nekorozivnímu a ekologickému charakteru. Tyto anorganické hydroxidy působí jako inhibitory hoření následujícími mechanismy:

- Endotermický rozklad, čímž dochází k absorpci tepla a snížení teploty polymeru.
- Vodní pára uvolněná při rozkladu hydroxidu ředí plyny vznikající při hoření, čímž se snižuje koncentrace radikálů šířících plamen.
- Vznik nehořlavé odolné vrstvy, která brání uvolňování hořlavých plynů z polymeru a přenosu tepla na polymer.

Hydroxid hlinitý je celosvětově nejčastěji používaný retardér hoření. Nevýhodou hydroxidových retardérů hoření je poměrně nízká účinnost a tím potřeba vysokého plnění (až 60 %), aby bylo dosaženo dostatečné účinnosti. Vysoké plnění má negativní vliv na mechanické vlastnosti a životnost, často se tedy kombinují s jinými retardéry hoření. [18,19,20]

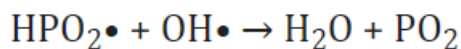
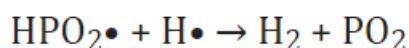
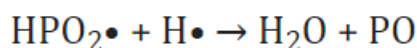
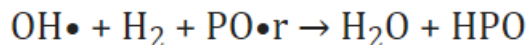
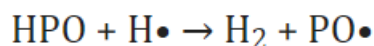
Wang et al. syntetizovali kompozitní částice složené z částic expandovatelného grafitu zapouzdřených v ATH pro snížení hořlavosti tuhých polyuretanových pěn. Test LOI ukázal, že přidáním 11,5 hmot. % částic se limitní kyslíkové číslo zvýšilo z hodnoty 21,5 % na 29,6 %. [21]

2.5 Retardéry na bázi fosforu

Látky obsahující fosfor, patří k nejvíce běžně používaným retardérům díky jejich všestrannosti. Tím, že fosfor existuje v několika oxidačních stavech, je rozsah retardérů hoření obsahujících fosfor extrémně široký a umožňuje širokou škálu aplikací. Retardéry na bázi fosforu se používají u termoplastů, textilií, papíru, nátěrů či tmelů. Do polymeru mohou být přidány pomocí jednoduchého smíchání nebo mohou být začleněny do polymerních

řetězců homopolymerací nebo kopolymerací. Jejich retardační mechanismus závisí na typu sloučeniny fosforu, chemické struktuře polymeru a podmínkách expozice požáru. [22]

Retardéry na bázi fosforu mohou fungovat mechanismy v kondenzované fázi, kde dochází k tepelnému rozkladu a procesu zuhelnatění nebo v plynné fázi, kde způsobují zachycování volných radikálů, popřípadě v obou fázích současně. Při působení v plynné fázi dochází k inhibici plamene, což je důvodem zvýšení produkce CO a kouře. Existuje mnoho možných reakcí probíhajících v plynné fázi, kde jsou vodíkové nebo hydroxylové radikály nahrazovány méně účinnými radikály nebo jsou zneškodněny radikálovou rekombinací v plynné fázi. PO• radikál hraje hlavní roli v plynné fázi. Nejdůležitější příklady reakcí jsou uvedeny níže. [22,23,24]



Větvící a řetězové reakce oxidace uhlovodíků v plynné fázi se zpomalují nebo přerušují, což se nazývá inhibice plamene a snižují produkci tepla. Účinnost v plynné fázi je podobná nebo dokonce vyšší než u halogenových retardérů hoření. [22,23,24]

Fosforové retardéry hoření jsou výrazně účinnější v polymerech obsahujících kyslík nebo dusík. Používané retardéry hoření na bázi fosforu jsou červený fosfor, anorganické fosfáty a organofosforové sloučeniny. Zájem roste o trifenylofosfát kvůli jeho vysoké účinnosti při vytváření ochranné zuhelnatělé vrstvy. [22,23,24]

2.6 Retardéry na bázi bóru

Retardéry na bázi bóru působí v kondenzované i plynné fázi a jsou široce používány v různých polymerních materiálech. Retardéry na bázi bóru podléhají endotermickému rozkladu, přičemž se uvolňuje voda a tím dojde k zředění paliva. Sloučeniny bóru také potlačují kouř, což je způsobeno katalytickým efektem vytvářejícím zuhelnatění při relativně nízkých teplotách, které vytváří lesklé filmy. Uvolňované produkty navíc obsahují méně toxických plynů, zejména CO. Nejznámější sloučeniny jsou boritan zinečnatý, pentaboritan amonný, melaminboritan, oxid boritý a kyselina boritá (kapalina). [20,23,25]

Zpomalovače hoření na bázi bóru vykazují synergický účinek s minerálními plnivy jako ATH, retardéry jako je fosforečnan amonný a intumescentními systémy. Výhodou použití bórových retardérů hoření je jejich nízké plnění v materiálu (kolem 10 %) a tím nedochází k ovlivňování mechanických vlastností. Sloučeniny bóru jsou navíc poměrně levné a šetrné k životnímu prostředí, mají nízkou toxicitu a nízkou těkavost. [20,23,25]

Nejdůležitějším retardérem obsahujícím bór je boritan zinečnatý ($2\text{ZnO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$). Je možné jej využít v kombinaci s polymery obsahujícími halogeny (PVC, halogenový polyester), které při hoření uvolňují chlorovodík, který reaguje s boritanem za vzniku hydrochloridu zinečnatého, chloridu zinečnatého, oxidu boritého a chloridu boritého, čímž je zabráněno úniku nebezpečného chlorovodíku. [20,23]

2.7 Nanomateriály

Polymerní nanokompozity nabízí jedinečné vlastnosti, které obvykle předčí vlastnosti jejich mikroskopických protějšků. Nanokompozity mají pozoruhodně zlepšené mechanické a tepelné vlastnosti. Hlavním faktorem určujícím vylepšení vlastností je stupeň nanodisperze částic. Lepší disperze zvyšuje interakce polymerního plniva, což vede k nejvýraznějšímu vylepšení fyzikálních vlastností. [22]

Nejrozsáhleji prozkoumány díky snadné dostupnosti byly nanomateriály na bázi vrstvených silikátů. Na základě rozměrů částic lze nanomateriály rozdělit do tří kategorií:

- Vrstvené - jíly, grafit a vrstvené dvojité hydroxidy (jeden rozměr v nanometrech).
- Vlákňité - uhlíkové nanotrubky (dva rozměry v nanometrech).
- Částicové - sférický oxid křemitý (tři rozměry v nanometrech). [22]

Nanočástice fungují hlavně v kondenzované fázi a podporují vznik souvislé vrstvy na povrchu materiálu, která zabraňuje přístupu kyslíku k materiálu. V případě vrstvených silikátových (jílových) nanokompozitů je tato struktura jako důsledek ablace polymeru způsobená pyrolýzou, částice se tedy hromadí na povrchu hořícího materiálu. [22,23]

Nanojíly jsou materiály, kterým se v poslední době dostává velké pozornosti. Jedná se o třídu nanomateriálů na bázi anorganických jílů, které mohou interagovat s různými materiály. Montmorillonit, bentonit, kaolinit, či hektorit tvoří silikátové nebo hlinitokřemičitanové struktury. Nanojíly jsou neškodné pro životní prostředí, jsou vysoce účinné a především, přidáním nanojílů materiál může získat specifické vlastnosti. [22,23]

2.8 Intumescentní retardéry hoření

Intumescentní retardéry hoření (IFR) jsou nejslibnějším kandidátem na náhradu halogenových retardérů, díky své vysoké účinnosti, nízké toxicitě a malé tvorbě kouře. Intumescentní systémy se skládají ze tří složek:

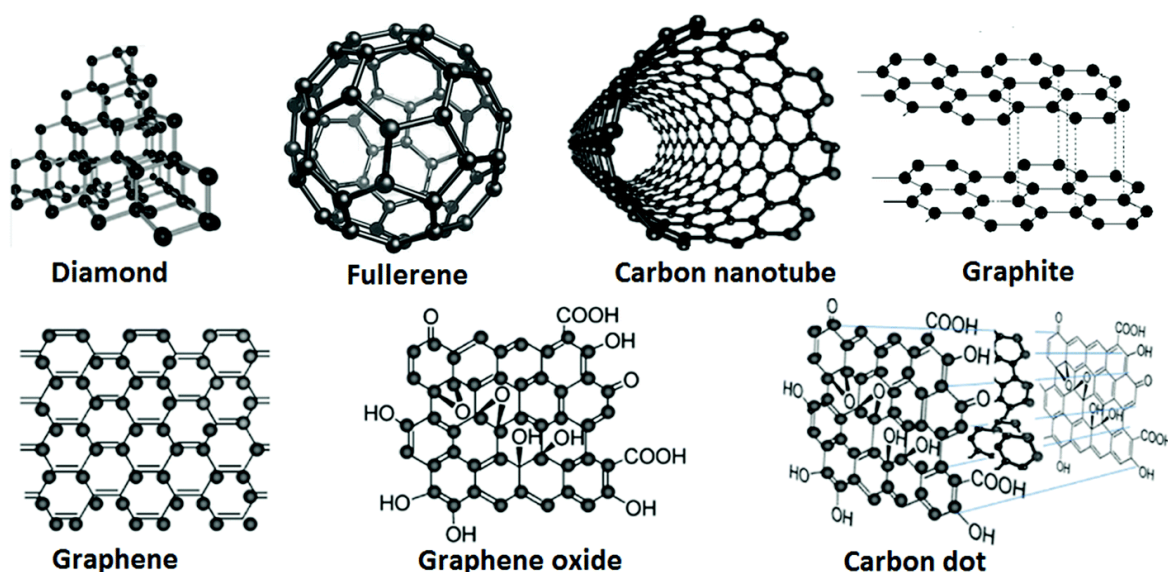
- Zdroj kyseliny (kyseliny fosforečná, kyselina boritá, halogenidy).
- Karbonizační činidlo (sorbitol, škrob, dextryny, fenolformaldehydové pryskyřice, PA6, PC).
- Nadouvadlo (močovina, močovino-formaldehydová pryskyřice, melamin). [26,27]

Tradiční IFR aditiva jsou náchylná k migraci na povrch během zpracování, díky jejich nízké molekulové hmotnosti, a tím dochází ke snížení účinnosti retardace hoření. Jako řešení byly vyvinuty oligomerní nebo polymerní IFR s vysokou molekulovou hmotností. [26]

Při zvýšené teplotě dochází k rozkladu zdroje kyseliny a vzniku silných anorganických kyselin, které podporují dehydrataci karbonizačního činidla za vzniku uhlíkové vrstvy. Nadouvadlo mezitím degraduje a uvolňuje hořlavé plyny, které dokážou expandovat uhlíkatou vrstvou a tím ji nabobtnat. Vzniklá uhlíkatá vrstva izoluje polymery od přístupu kyslíku a zároveň zabraňuje průchodu těkavých látek, čímž potlačuje vznik kouře a nedochází k úniku toxických látek do okolí. [26,27]

2.9 Expandovatelný grafit (EG)

Uhlík je jedním z nejdůležitějších přírodních prvků a neexistuje žádný jiný prvek, který může tvořit rozmanité a zcela odlišné formy, jako je 3D diamantový krystal a grafit, 2S grafitové desky, 1D uhlíkové nanotrubičky (CNT) a 0D molekuly fullerenu. Uhlíkaté materiály pokrývají různorodé látky od nejtvrdších po nejměkčí, od izolantu k supravodiči, od tepelného izolantu k tepelnému vodiči a i od plně světlo pohlcujícího až k zcela transparentnímu materiálu, mají tedy širokou škálu aplikací. Různé formy uhlíkových nanomateriálů jsou zobrazeny na obrázku číslo 5. [29]



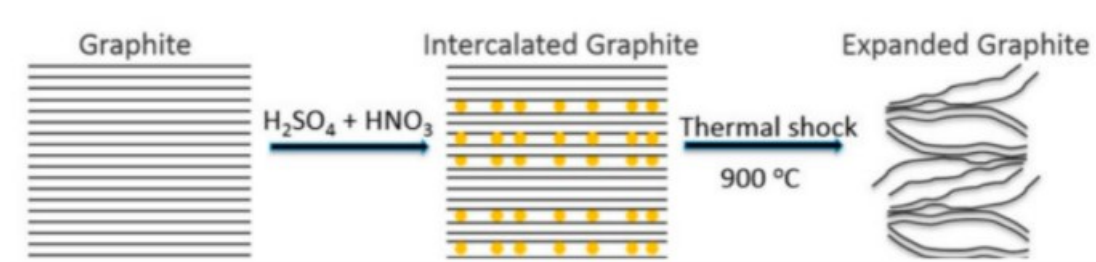
Obrázek 5 Různé formy uhlíkových nanomateriálů [29]

EG se v literatuře poprvé objevuje v roce 1841 při analýze krystalických vloček grafitu v roztoku kyseliny sírové. EG je intumescentní retardér, který vzniká působením kyseliny sírové a následnou přeměnou na vločkový grafit v kombinaci s jinými oxidačními činidly, jako je kyselina dusičná nebo manganistan draselný. Při použití EG jako retardéru hoření je důležitý parametr jeho dilatabilita a tepelná stabilita. Z hlediska termostability lze EG rozdělit do tří druhů: nízká (80-150 °C), střední (180-240 °C) a vysoká (250-300 °C). Při teplotách nad teplotou expandace vysoce termostabilní grafit silně expanduje a vytvoří porézní uhlíkatou vrstvu, která vytváří bariéru mezi materiálem a okolím a izoluje substrát od zdroje tepla. Ve srovnání s jinými IFR si uhlíkatá vrstva EG zachovává vynikající tepelnou odolnost. EG také expanduje dostatečnou silou, aby umožňoval použití ve zpevněných systémech, jako jsou systémy využívající vytvrzené fenolové pryskyřice.

Díky vrstvené struktuře grafitu lze mezi grafenové vrstvy vkládat (interkalovat) atomy, ionty a dokonce i malé molekuly, což je v případě EG poměrně snadný proces. [28,29]

2.9.1 Expanzní mechanismus EG

Příčinou expanze/exfoliace je zvětšení objemu a výsledného tlaku, způsobené rychlým zahřátím interkalátu. Zjednodušený způsob, jak zobrazit proces, je modelovat interkalát jako kapalinu nebo pevnou fázi, která je fixována mezi vrstvami grafenu. Zahřívání grafitu vede k přeměně kapalné nebo pevné fáze na plynnou fázi. Tvorba plynu má za následek výrazné zvýšení objemu interkalátu (může být i více než 100 krát). Tlak, který je generovaný tímto zvýšením objemu nutí sousední grafitové vrstvy k oddělení. Zvětšení rozestupu grafenových vrstev je výsledkem procesu ochrany. Schéma expanze expandovatelného grafitu je uvedeno na obrázku číslo 6.[28]



Obrázek 6 Schéma expanze expandovatelného grafitu [28]

Existuje několik způsobů přípravy EG včetně syntézy v kapalné fázi, ultrazvukového ozařování a hydrotermálních metod. Nedávno byl vyvinut postup přípravy, kdy se přírodní grafit nejprve dispergoval v kyselině sírové a poté proběhl v autoklávu hydrotermální proces. Ve všech případech se vlivem tepla oddělují vrstvy grafitu a expandují grafitové vločky. Vysoce kvalitní EG obsahuje velký podíl interkalovaných vrstev. V závislosti na povaze grafitu a interkalačního činidla může expanze začít již při teplotách 180 °C. V případě volné expanze může být konečný objem mezi vrstvami několik set krát větší než původní objem. [29]

3 TESTY HOŘLAVOSTI

Chování vzorků při požáru lze odhadnout pomocí různých faktorů, jako je zápalnost, rychlost šíření plamene a uvolňování tepla. Hlavní testy pro stanovení chování vzorku při hoření jsou limitní kyslíkové číslo, kónický kalorimetr, UL 94 a termogravimetrická analýza (TGA). Komplexní posouzení chování vzorků při požáru by mělo zahrnovat různé zkoušky, aby korelovaly s různými možnými scénáři požáru. [1]

3.1 Limitní kyslíkové číslo (LOI)

Limitní kyslíkové číslo (LOI) je metoda pro stanovení hořlavosti, kdy je vzorek umístěn do skleněné trubice, upnut ve svislé poloze a nahoře zapálen plynovým plamenem. Do komory je přiváděna směs kyslíku a dusíku a její složení se během měření mění za účelem stanovení minimální koncentrace kyslíku, při které dojde k zapálení vzorku. [19]



Obrázek 7 Zařízení pro stanovení kyslíkového čísla [18]

Koncentrace kyslíku ve vzduchu je 21 %, materiály s $LOI < 21 \%$ tedy snadno hoří na vzduchu a můžeme je označit jako silně hořlavé. Materiály s LOI v rozmezí 21-28 % jsou klasifikovány jako pomalu hořící a materiály s LOI vyšším než 28 % jsou považovány za samozhášecí. Výpočet LOI je podle níže uvedeného vzorce:

$$LOI (\%) = \frac{\text{Volume of O}_2}{\text{Volume of O}_2 + \text{Volume of N}_2} \times 100$$

V tabulce 1 jsou hodnoty LOI některých polymerů, kdy z tabulky je viditelné, že PP patří mezi silně hořlavé materiály. Navzdory dobré reprodukovatelnosti testu LOI pro hodnocení hořlavosti, má následující omezení. Při požárech v reálném měřítku je přístup kyslíku ke spalujícím polymerům obecně nižší a rychlost vzduchu i teplota kolem hořícího předmětu v požáru vyšší než při zkouškách LOI. [1,30]

Tabulka 1: Limitní kyslíková čísla některých polymerů [30]

Polymer	LOI
Polypropylene	18
Poly(butylene terephthalate)	20
Poly(ethylene terephthalate)	21
Nylon-6,6	24
Nylon-6	21
Cotton	16
Polyester fabric	21
Wool	24
Polyacrylonitrile	18
Polyaramid	38

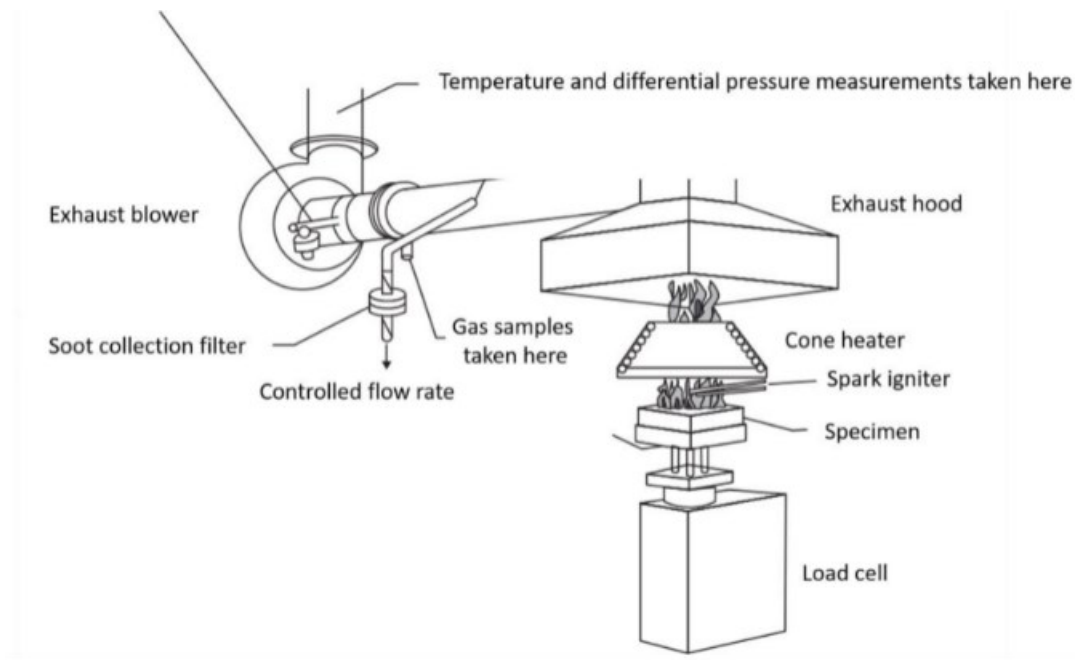
3.2 Kónický kalorimetr

Zkouška hořlavosti pomocí kónického kalorimetru je jednou z nejužitečnějších metod pro odhad chování materiálů při hoření. Metoda je založena na měření poklesu koncentrace kyslíku ve spalinách vzorku při definovaném tepelném toku (typicky 10-100 kW/m²). U zkoušky se vzorky (standardně o rozměru 100 x 100 x 4 mm) umístí na snímače zařízení, aby se vyhodnotil vývoj ztráty hmotnosti během zkoušky, a jsou vystaveny definovanému tepelnému toku. Jiskrový zapalovač iniciuje spalování plynů uvolněných z ohřátého vzorku. Vzniklý spalovací plyn prochází topným kuželem a je zachycován systémem výfukového potrubí a radiálním ventilátorem a digestoří, který měří průtok plynu, koncentraci O₂, CO, CO₂ a hustotu kouře. Schéma kónického kalorimetru je zobrazeno na obrázku číslo 8. [1,19]

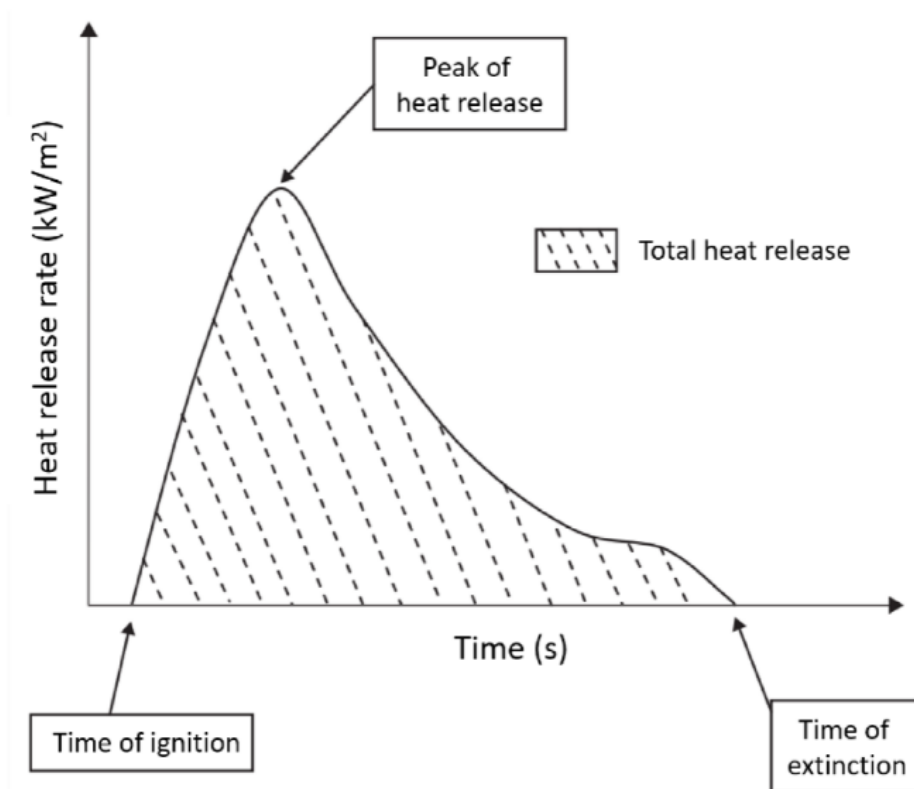
Výsledná data se použijí ke stanovení rychlosti uvolňování tepla (HRR) – důležitý parametr hořlavosti, který je úměrný spotřebě kyslíku. Test se také provádí za účelem zjištění času do zapálení (TTI nebo t_{ign}), rychlosti ztráty hmoty (MLR), celkového uvolněného tepla (THR),

celkové produkce kouře (TSP), hodnoty peaku HRR (pHRR) a maximální rychlost emise tepla (mAHRE), kdy tyto parametry slouží k posouzení hořlavosti. [1,19,31]

Typická křivka z kónického kalorimetru zobrazující čas vznícení, čas extinkce, maximální rychlost uvolňování tepla a celkové uvolňování tepla je zobrazena na obrázku číslo 9.



Obrázek 8 Schéma kónického kalorimetru [1]



Obrázek 9 Typická křivka z kónického kalorimetru zobrazující čas vznícení, čas extinkce, maximální rychlost uvolňování tepla a celkové uvolňování tepla. [1]

HRR – rychlost uvolňování tepla

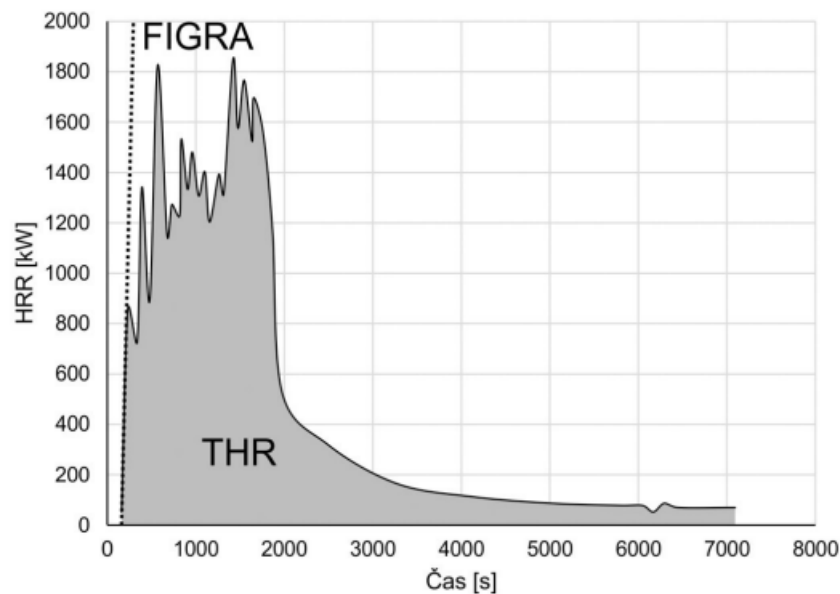
HRR je jednou z nejdůležitějších požárně technických charakteristik, vyjadřuje míru hořlavosti materiálu a může sloužit při modelování rozvoje požáru a simulaci požárních scénářů. HRR vyjadřuje množství uvolněného tepla a jeho časovou závislost v průběhu požáru. Křivka z měření na kónickém kalorimetru, kde je zobrazena rychlost uvolňování tepla v závislosti na čase hoření a celkové uvolněné teplo je zobrazena na obrázku číslo 10. Kónický kalorimetr funguje na principu spotřeby kyslíku, materiály uvolňují konstantní množství tepla za jednotku spotřebovaného množství kyslíku. Průměrná hodnota uvolňovaného tepla na gram spotřebovaného kyslíku je 13,1 kJ. [32,33]

THR – celkové uvolněné teplo

THR vyjadřuje množství tepla, které se uvolní během celého procesu hoření. Jedná se o plochu pod křivkou HRR. [32]

FIGRA – rychlost růstu požáru

FIGRA vyjadřuje, jak rychle se zvyšuje intenzita hoření při požáru, tedy rychlost nárůstu uvolněného tepla z hořícího výrobku při požární zkoušce. Rychlost růstu požáru je vypočítána jako $pHRR/\text{čas}$ podle $pHRR$ a poskytuje základ pro odhad rychlosti šíření požáru i jeho velikost. FIGRA je tangentou proložená křivka HRR. [32,33]



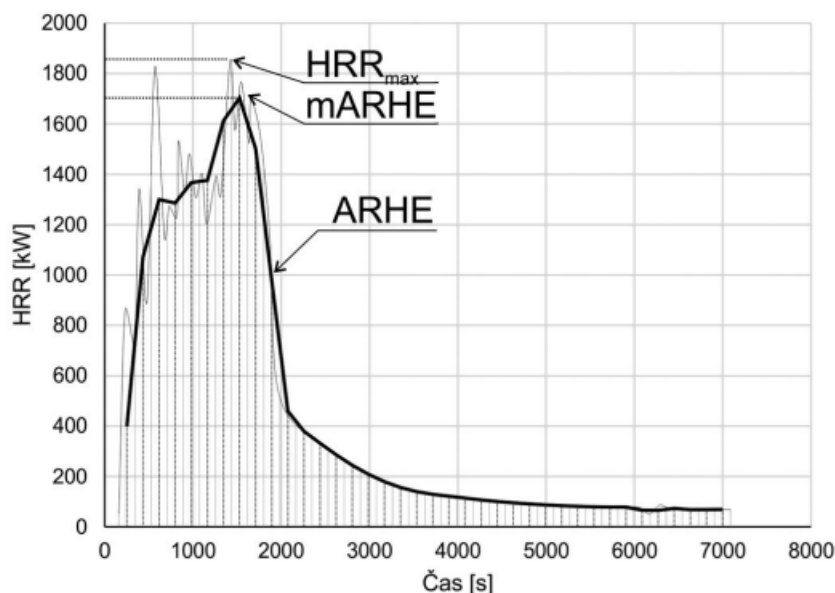
Obrázek 10 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s hodnotami THR a FIGRA [32]

ARHE – průměrná emise tepla

ARHE vyjadřuje průměrné množství uvolněného tepla v určitém čase ve vztahu k HRR. Jedná se tedy o průměrnou hodnotu uvolněného tepla mezi dvěma body na časové ose. Na obrázku číslo 11 je viditelné, že křivka do jisté míry vyrovnává výkyvy křivky HRR a zlepšuje orientaci na grafu. Přesnost ARHE závisí na zvoleném časovém kroku, pokud by byl krok limitně malý, pak by ARHE odpovídalo HRR, pokud by byl krok příliš dlouhý, mohlo by dojít k nežádoucímu zjednodušení, krok by zabíral celý proces hoření a hodnota ARHE by mohla být až nulová. [32]

mARHE - maximální rychlost emise tepla

mARHE je maximální hodnota průměrné emise tepla – ARHE. Limity hodnot parametru maximální rychlosti emise tepla jsou definovány normami pro řadu aplikací. [32]



Obrázek 11 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s hodnotami HRR_{max}, ARHE a mARHE [32]

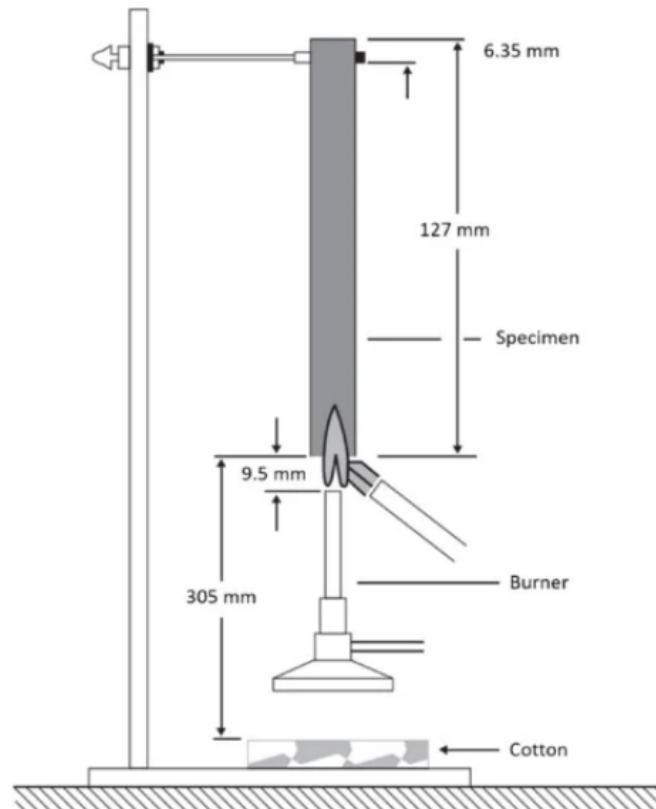
3.3 UL 94

Mezi nejrozšířenější testy hořlavosti patří test UL 94, který hodnotí rychlost hoření, dobu potřebnou pro samouhašení, odkapávání a zda kapky hoří nebo ne. Jedná se o vertikální nebo horizontální test. Hodnocení UL platí pro určitou tloušťku a měla by se u dosažených výsledků pro úplnost také uvádět. [34,35]

3.3.1 Vertikální test UL 94

U tohoto testu jsou vzorky o rozměru 12,7 x 1,27 mm vertikálně upnuty a vystaveny hořáku dvakrát za sebou po dobu 10 sekund. Pod vzorkem je umístěna vrstva bavlny, aby se zjistilo, zda materiál při hoření odkapává a zda kapky bavlnu zapálí. Vertikální testovací zařízení UL 94 je zobrazeno na obrázku číslo 12. Tento test je méně vhodný pro snadno tekoucí vzorky než pro soudržné materiály. Vzorky UL 94 lze kvalifikovat jako V-0, V-1, V-2 v závislosti

na chování při hoření polymeru. Hodnocení V-0 materiál dosáhne, pokud hoření ustane do 10 sekund a odkapávání kapek je povoleno, pokud nedojde ke vznícení. Kategorie V-1 je vzorku udělena, pokud hoření ustane do 30 sekund, odkapávání kapek je povoleno, pokud nedojde ke vznícení. Kategorie V-2 je podobná jako V-1, ale jsou povoleny kapky, které zapálí bavlnu. [1, 34, 35]



Obrázek 12 Vertikální testovací zařízení UL 94 [1]

3.3.2 Horizontální test UL 94

Pokud vzorek nezhasne u vertikálního testu UL94 během určité doby, je vzorek podroben horizontálnímu testu hořlavosti a dostane následně klasifikaci UL HB. Při testu je vzorek v horizontální poloze a zapálen na jedné straně. Pokud materiál nesplní specifikace testu, nedostane žádnou klasifikaci. Klasifikace od nejvíce po nejméně hořlavé je HB, V-2, V-1, V-0. [34,35]

4 EG JAKO RETARDÉR V RŮZNÝCH MATERIÁLECH

EG se úspěšně používá jako přísada zpomalující hoření převážně v polyuretanových (PU) pěnách, těsněních a nátěrech zpomalujících hoření. EG je v porovnání s jinými přísadami zpomalujícími hoření levný a poskytuje dobrý účinek retardace hoření s nízkou tvorbou kouře a účinkem proti odkapávání při hoření materiálu. [36,39]

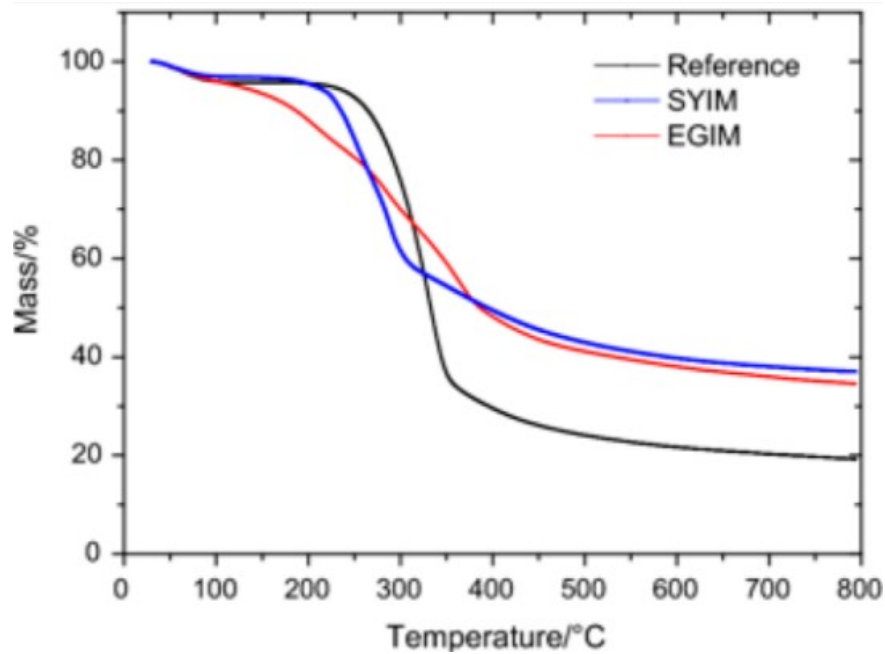
Účinnost EG jako zpomalovače hoření byla prokázána v polymerních systémech obsahujících PP, PE, ABS, EVA, PET, PS a PVC, ale průmyslové použití je omezeno na specializované aplikace. Jedním z důvodů je nízká teplotní stabilita komerčně dostupných druhů EG s maximálními teplotami zpracování obvykle nižšími než 230 °C. [36]

EG také vykazuje dobré vlastnosti tepelné vodivosti. Zlepšení tepelné vodivosti přidáním EG do polymerní směsi je výhodné pro aplikace, kde je potřeba zabránit hromadění tepla a zároveň splňovat určité klasifikace odolnosti proti ohni, jako jsou elektrická pouzdra, osvětlovací zařízení nebo mikroelektronická zařízení. [36,40]

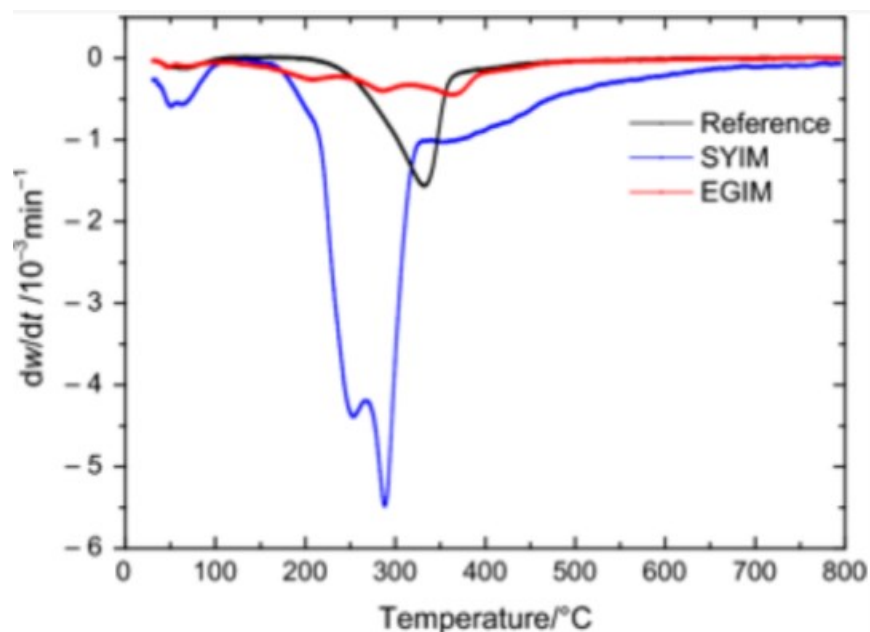
4.1 EG v polyuretanech

V polyuretanech (PU) byla účinnost EG jako retardantu hoření prokázána, index kyslíku se zvyšuje z 22 na 42 objemových % při plnění 25 hmot. %. Bylo prokázáno, že EG je účinné aditivum, které působí jako nadouvadlo i jako karbonizační činidlo. V práci Camino et al. provedli termogravimetrickou analýzu pyrolýzy EG. Teplota se zvyšovala rychlostí 10 °C za minutu a měřila se hustota zbytku. [37]

Podobné testy provedli Zheng et al., ale se zvyšováním teploty o 5 °C za minutu. Průběh termického rozkladu EG reprezentují termogravimetrická a derivovaná termogravimetrická křivka zobrazená na obrázcích 13 a 14. [38]



Obrázek 13 TG (termogravimetrické) křivky synergického izolačního materiálu zpomalujícího hoření (SYIM) a expandovatelného grafitového izolačního materiálu (EGIM) [28]



Obrázek 14 Derivované křivky synergického izolačního materiálu zpomalujícího hoření (SYIM) a expandovatelného grafitového izolačního materiálu (EGIM) [28]

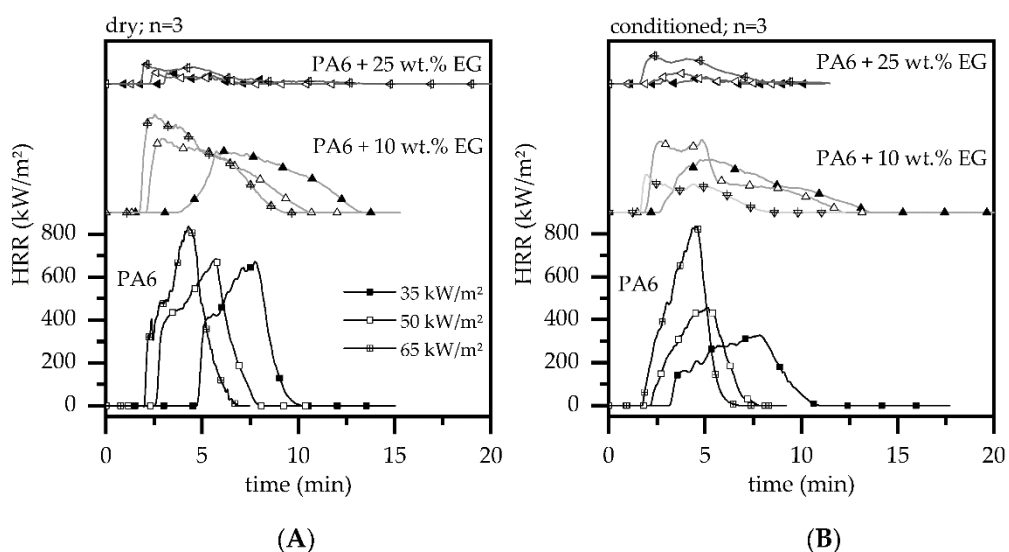
Stabilita EG byla nižší při teplotách v rozmezí 200 až 350 °C, s maximální rychlostí ztráty hmotnosti při asi 250 °C, což naznačuje, že poloviční expanze bylo dosaženo při 260 °C a

celkové expanze při 350 °C. K expanzi dochází rozkladem kyseliny sírové. V případě využití EG byly celkové úbytky hmotnosti nižší, než při referenčním materiálu. [28]

4.2 EG v polyamidu 6 (PA6)

Tomiak et al. ve své práci EG začleňovali do PA6 v 5, 10, 15, 20 a 25 hmot. %. Při teplotách pod 290 °C nedošlo k žádné expanzi, do této teploty se předpokládá stabilita procesu. Bylo zjištěno, že směsi PA6/EG fungují dobře v testech kónickém kalorimetru. Bylo zjištěno, že pro dosažení optimálních výsledků je vyžadována minimální hladina plnění 15 hmot. %. Při zkouškách na kónickém kalorimetru bylo zjištěno, že podmínky vzorku ovlivňují celkové emitované teplo (THE) a celkovou produkci kouře (TSP). Vzorky kondiciované vlhkem snižují THE o 16 % a TSP o 22 %. Bylo také zjištěno, že 25 % plnění EG v PA6 zvyšuje tepelnou vodivost z 0,27 W/(mK) na 0,89 W/(mK). [36]

Na obrázku 15 jsou výsledky z kónického kalorimetru při intenzitě tepelného toku 35, 50 a 65 kW/m². Zkoušeny byly sušené a vlhké vzorky. Po zapálení hoří čistý PA6 s prudkým nárůstem v HRR, vysokým pHRR a vysokou průměrnou rychlostí hoření. Postupným přidáváním EG se rychlost hoření výrazně snižuje. Měření prováděná pro PA6, PA6 a 10 hmot. % EG, PA6 a 25 hmot.% EG ukázala hodnoty pHRR postupně pro uvedené směsi 899/706/716 kW.m⁻² pro suché vzorky a 871/564/371 kW.m⁻² pro vlhké vzorky. [36]



Obrázek 15 Rychlost uvolňování tepla (HRR) v průběhu času, při intenzitách tepelného toku 35, 50, 65 kW/m² pro (A) sušené vzorky (B) vlhké vzorky. [36]

4.3 EG v kompozitu dřevo-polypropylen

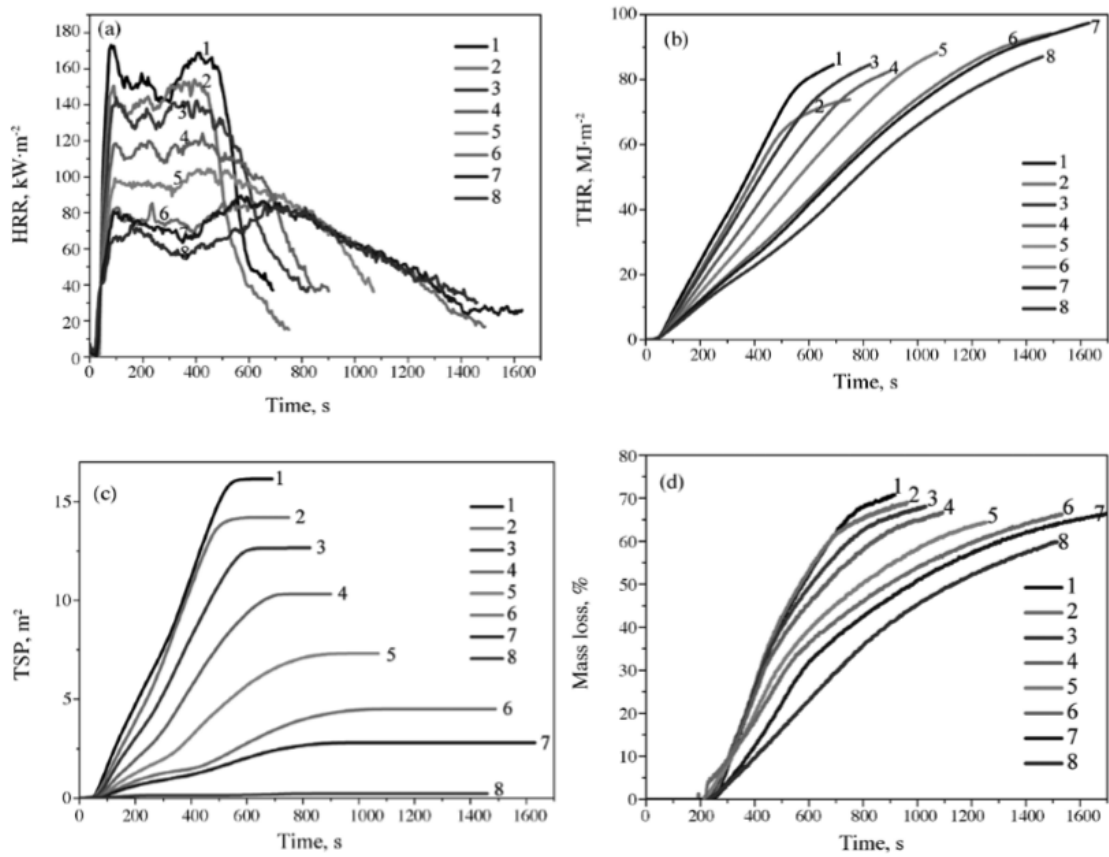
Guo et al. ve své práci studovali vliv EG a modifikovaného polyfosfátu amonného 3-(methylakryloyl)propyltrimethoxysilan (M-APP) na zpomalení hoření a mechanické vlastnosti u kompozitu dřevo-polypropylen (WPC). Výsledky kónického kalorimetru ukázaly, že EG i M-APP účinně zlepšují retardaci hoření WPC. Vytvořeno bylo 8 vzorků, kde vzorek 1 neobsahoval M-APP ani EG, vzorek 2 obsahoval pouze M-APP, vzorek 8 pouze EG a ostatní vzorky měly různé poměry M-APP a EG, kdy vzorek 7 měl stejný poměr M-APP a EG a to 12,5 hmot. %. [31]

Výsledky termogravimetrické analýzy (TG) ukázaly, že přidání M-APP a EG k WPC vede ke zvýšení zbytků uhlíku. Za stejných podmínek je zuhelnatění při přidání směsi EG a M-APP vyšší než při přidání jednotlivě. Pevnost v tahu i pevnost v ohybu se přidáním EG snížily, ale po přidání M-APP se mechanické vlastnosti zlepšily. [31]

Výsledky z kónického kalorimetru jsou znázorněny na obrázku 16 a důležité údaje shrnuty v tabulce 2. Obrázek 16 ukazuje, že WPC bez retardérů hoření hořel velmi rychle, hodnoty peaku HRR $357,5 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ a THR $102,1 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ bylo dosaženo již do 450 sekund hoření. Všechny vzorky, které obsahují retardér, jsou relativně stabilní s hodnotami peaku HRR pod $180 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ a hodnotami do THR $90 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ při době hoření 750 sekund. Tyto údaje ukazují, že směsi WPC s EG/M-APP hoří mnohem pomaleji, zejména WPC s M-APP. Vzorek 7 má delší dobu hoření a nižší hodnotu HRR než ostatní vzorky. [31]

Celková produkce kouře (TSP) zobrazená na křivkách obrázku 16 c ukazuje, že TSP hodnoty pro EG/WPC jsou výrazně menší než u M-APP/WPC. [31]

Obrázek 16 d ukazuje ztrátu hmotnosti vyjádřenou v procentech. Je známo, že čím menší ztráta hmotnosti, tím lepší je zpomalení hoření. Údaje ukazují, že přidání EG účinně snižuje teplenou degradaci WPC. EG jako intumescentní retardér hoření generuje zuhelnatělou vrstvu na povrchu kompozitu, který chrání materiál od působení tepla, plamene a přístupu kyslíku směrem ke kompozitu, což vede ke zvýšení zbytků uhlíku a snížení HRR a THR. Porovnání vzorků 1 až 8: vzorek 7, který má stejné množství EG a M-APP, má delší čas hoření přestože má nižší hodnotu HRR, THR a TSP. [31]



Obrázek 16 Křivky HRR (a), THR (b), TSP (c) a ztráty hmoty (d) WPC [31]

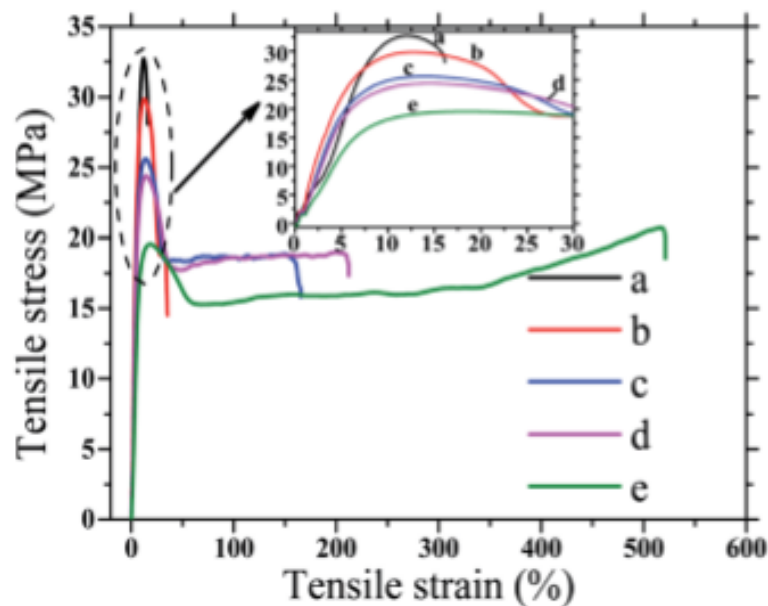
Tabulka 2 Hodnoty z kónického kalorimetru pro WPC [31]

Samples	TTI/s	Pk-HRR/kW·m ⁻²	THR/MJ·m ⁻²	Char residue at 900 s/%
0	28	357.5	102.1	11.0
1	34	174.1	84.6	34.4
2	33	153.9	73.9	37.2
3	34	144.1	81.6	41.1
4	32	124.0	75.9	60.1
5	28	104.4	67.2	53.2
6	27	90.2	55.8	59.9
7	27	89.4	54.3	57.1
8	23	84.0	47.9	68.3

4.4 EG v PP s přídavkem POE

Zvýšená houževnatost polymerních kompozitů zpomalujících hoření, vede ke zhoršení jejich mechanických vlastností. Ve své práci Li et al. zkoumali PP s nanohybridem expandovatelného grafitu (nEG) tvrzeého kopolymerem okten-ethylenem (POE), kdy tento materiál byl připraven pro zlepšení mechanických vlastností a zpomalení hoření. Struktura, reologie, krystalizační chování, morfologie, zpomalování hoření a mechanické vlastnosti PP/nEG /POE byly zkoumány s různým obsahem POE (5, 10, 15, 20 hmot. %). [8]

Obrázek 17 ukazuje křivky tahového napětí a deformace a výsledky z rázové houževnatosti jsou uvedeny v tabulce číslo 3. Z tabulky lze usoudit, že vrubová rázová houževnatost čistého PP byla pouze 6,6 kJ.m². Rázová houževnatost kompozitů PP/nEG20 s 20 hmot. % nEG se zvýšila na 9,3 kJ.m². Prodloužení při přetržení a rázová houževnatost PP kompozitů se výrazně zlepšila přidáním POE, kdy při přidání 20 hmot. % POE se zvýšili na 521,6 % a 22,9 kJ.m² z 16,1 % a 9,3 kJ.m² pro netvrzené PP. [8]

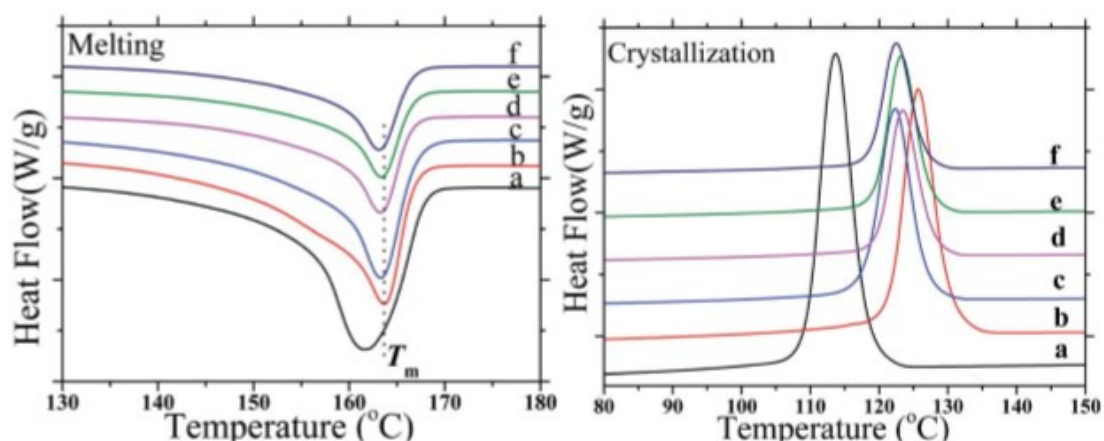


Obrázek 17 Křivky tahového napětí a deformace PP/nEG20/POE s různými obsahy POE: (a) 0 hmot. %, (b) 5 hmot. %, (c) 10 hmot. %, (d) 15 hmot. %, (e) 20 hmot. %. [8]

Tabulka 3 : Mechanické vlastnosti PP/nEG20 a PP/nEG20/POE s různými obsahy POE [8]

Samples	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Impact strength (kJ m^{-2})
Pure PP	33.1 ± 0.5	706.7 ± 10	6.6 ± 0.2
PP/nEG20	32.7 ± 0.4	16.1 ± 2	9.3 ± 0.2
PP/nEG20/POE5	30.0 ± 0.3	35.2 ± 3	10.4 ± 0.3
PP/nEG20/POE10	25.7 ± 0.3	166.5 ± 5	13.8 ± 0.2
PP/nEG20/POE15	24.5 ± 0.3	212.2 ± 8	17.2 ± 0.3
PP/nEG20/POE20	19.7 ± 0.2	521.6 ± 9	22.9 ± 0.3

Křivky tání a krystalizace z DSC analýzy čistého PP a kompozitů PP/nEG20/POE s různým obsahem POE (5, 10, 15, 20 hmot. %) jsou znázorněny na obrázku 18 a odpovídající údaje jsou uvedeny v tabulce 4. Z výsledků je jasně viditelné, že nEG a POE mají velký vliv na tání a krystalizaci připravených systémů. Teplota tání (T_m) a teplota krystalizace (T_c) PP byly $164,1 \text{ }^\circ\text{C}$ a $113,7 \text{ }^\circ\text{C}$. Po přidání 20 % nEG se hodnoty T_m a T_c značně zvýšily. Přidání POE mělo malý vliv na T_m a hodnoty T_c mírně klesly. [8]



Obrázek 18 DSC křivky tání (vlevo) a krystalizace (vpravo) čistých kompozitů PP a PP/nEG20/POE s různými obsahy POE: (a) čistý PP, (b) 0 hmot. %, (c) 5 hmot. %, (d) 10 hmot. %, (e) 15 hmot. %, (f) 20 hmot. %. [8]

Tabulka 4 DSC data kompozitů PP/nEG20 a PP/nEG20/POE s různými obsahy POE [8]

Samples	T_m (°C)	T_c (°C)	ΔH_m (J g ⁻¹)	ΔH_c (J g ⁻¹)	X_c (%)
Pure PP	161.6	113.7	99.9	123.4	47.8
PP/nEG20	163.7	125.6	86.0	100.8	51.4
PP/nEG20/POE5	163.3	122.3	84.9	94.0	54.2
PP/nEG20/POE10	163.3	123.5	52.1	58.3	35.6
PP/nEG20/POE15	163.3	123.2	44.9	52.6	33.1
PP/nEG20/POE20	163.1	122.5	35.2	50.0	28.1

4.5 Nevýhody EG

EG je považován za nový typ IFR s vynikající a vysoce efektivní retardací hoření. EG má také nedostatky a to „efekt popcornu“ způsobený procesem spalování, kdy generuje velké množství zuhelnatělých vrstev a interakce mezi zuhelnatělými vrstvami a substrátem je velmi slabá a lze ji snadno rozrušit. Druhým problémem je, že částice EG se snadno aglomerují v polymerní matrici, a špatná mezifázová kompatibilita mezi EG a polymerem má za následek výrazný pokles mechanických vlastností polymeru. Tyto problémy lze překonat povrchovou úpravou EG nebo jeho použitím s dalšími přísadami. [8,41]

Chiang et al. ve své práci uvedli, že mikroenkapsulovaný EG získaný funkcionalizací spojovacího činidla, má zjevnou roztažitelnost a přilnavost a síla rozhraní mezi EG a epoxidovou pryskyřicí je následně výrazně zlepšená. V práci se také dospělo k závěru, že velikost částic EG má velký vliv na retardaci hoření a mechanické vlastnosti kompozitů s polymerní matricí. Bylo zjištěno, že mechanické vlastnosti kompozitů mohou být zlepšeny snížením velikosti částic EG, ale objem expanze a retardační účinnost se snižující se velikostí částic snižuje, což vede ke špatné retardaci polymerních kompozitů. [42]

Li et al. pozorovali ve své práci synergický účinek mezi EG a hydroxidem hořečnatým jako retardantem hoření v EVA kompozitech. Bylo zjištěno, že kombinace EG s dalšími přísadami lze dosáhnout stejné retardace za snížení množství retardéru v materiálu. [43]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce byla příprava směsí polypropylenu s EG v různých koncentracích. Z těchto směsí byla jedna koncentrace vybrána pro další optimalizaci s různými aditivami, za účelem posouzení možnosti synergického efektu. Připravené směsi byly charakterizovány pomocí tahových zkoušek, DSC, SEM, elektrické vodivosti, tepelné vodivosti a hořlavost směsí byla sledována pomocí měření na kónickém kalorimetru. Závěrem této práce bylo porovnání vlivu obsahu EG v polypropylenu na výsledné vlastnosti a porovnání vlastností směsí s přidanými aditivami s případným pozorováním synergie EG a dalších aditiv.

6 POPIS EXPETRIMENTU

6.1 Použité materiály

U všech směsí byla jako polymerní matrice použit polypropylen PP MOSTEN T003 od firmy Unipetrol. Jako retardéry hoření byly použity EG ES 100 C10, boritan zinečnatý Firebrake ZB, polyfosfát amonný Exolit AP 422, nadouvadlo Tracel, hydroxid hořečnatý M5SD a dřevní moučka La.So.Le type 15E.

6.1.1 Polypropylen PP MOSTEN T003

Poypropylen PP MOSTEN T003 je vyráběný v Unipetrolu RPA technologií INNOVENE™. Jedná se o materiál s teplotou tání 168 – 172 °C. PP MOSTEN je díky svému nepolárnímu charakteru v širokém rozsahu teplot a koncentrací chemicky velmi stálý vůči roztokům kyselin, zásad a anorganických solí. Materiál není odolný pouze oxidačním činidlům (koncentrovaná kyselina dusičná, halogeny). Tento materiál se může použít například pro výrobu monoaxiálně orientovaných pásků a motouzů. V oblasti vysokých teplot lze PP MOSTEN používat trvale do 100 °C, tepelně stabilizované typy do 105 °C.

6.1.2 EG ES 100 C10

Použitý EG ES 100 C10 od firmy Graphit Kropfmühl má minimální obsah uhlíku 92 %, a 80 % částic má velikost menší než 150 µm, nárůst objemu při expandaci minimálně 100 ml/g, počáteční teplotu rozkladu přibližně 220-260 °C, pH 3-6 a vlhkost maximálně 0,5 %. Jednou z hlavních aplikací EG je jako retardér hoření.

6.1.3 Boritan zinečnatý Firebrake ZB

Boritan zinečnatý s obchodním názvem Firebrake® ZB od firmy U.S. Borax je materiál používaný jako zpomalovač hoření v plastových a pryžových směsích. Firebrake® ZB při teplotách překračujících 290 °C uvolňuje vodu a lze jej použít v systémech vyžadující vysoké teploty zpracování. Firebrake® ZB má index lomu podobný jako většina polymerů,

takže je zachovaná značná průsvitnost a umožňuje použití nízkého zatížení pigmentem. Střední velikost částic je 9 μm .

6.1.4 Polyfosfát amonný Exolit AP 422

Polyfosfát amonný Exolit AP 422 od firmy Clariant je jemnozrnný bílý prášek s nízkou rozpustností ve vodě a nerozpustností v organických rozpouštědlech. Jedná se o retardér hoření s příznivým environmentálním a zdravotním profilem. Používá se do intumescentních retardérů jako donor kyseliny. Dále se používá se jako nehalogenový retardér pro polyuretanové pěny. Polyfosfát amonný Exolit AP 422 má 90 % částic s velikostí menší než 50 μm a teplotu rozkladu vyšší než 270 $^{\circ}\text{C}$.

6.1.5 Tracel K 5/95

Nadouvadlo Tracel K 5/95 od firmy Tramaco je komerční nadouvadlo na bázi azodikarbonamidu s teplotou rozkladu cca 130 $^{\circ}\text{C}$.

6.1.6 Hydroxid hořečnatý M5SD

Hydroxid hořečnatý M5SD od firmy Nikomag je vysoce účinný netoxický anorganický retardér hoření používaný při výrobě sloučenin na bázi polyolefinů, EVA a PA. Hydroxid hořečnatý M5SD má 90 % částic s velikostí menší 4,2 μm .

6.1.7 Dřevní moučka La.So.Le type 15E

Dřevní moučka je levné plnivo, které snižuje celkovou cenu kompozitního materiálu a získává se z obnovitelného a udržitelného zdroje – celulózy. Ačkoliv nejde o klasický retardér hoření, v případě jeho kombinace s intumescentními systémy může snižovat celkovou hořlavost materiálu, kdy slouží jako karbonizující činidlo a spolupodílí se na tvorbě uhlíkaté izolace. [31] V práci byla použita dřevní moučka od firmy La.So.Le typ 15E.

6.2 Příprava granulátu

Zpracování EG do PP matrice proběhlo za využití laboratorního dvoušneku Scientific Twin Screw Extruder za podmínek uvedených v obrázku 19. Namíchány byly 4 různé koncentrace PP s expandovatelným grafitem a čistý PP, složení směsí je uvedeno v tabulce 5. Po kompaundaci byly vzorky sušeny při 70 °C z důvodu zvýšené vlhkosti vzorku díky chlazení struny ve vodní lázni. Jako surové materiály byly použity výše uvedené PP MOSTEN T003 a EG ES 100 C10.



Obrázek 19 Podmínky při kompaundaci PP s expandovatelným grafitem s využitím laboratorního dvoušneku

Tabulka 5 Připravené směsí PP a PP/EG

Označení směsi	Koncentrace	
	PP (%)	EG (%)
Čistý PP	100	-
PP/EG15	85	15
PP/EG22,5	77,5	22,5
PP/EG30	70	30
PP/EG42,5	57,5	42,5

6.3 Příprava zkušební tělísek

Z vyrobeného granulátu se za pomoci ručního lisu s topnými deskami vylisovaly destičky požadovaných rozměrů pro následné testovací metody. Teplota topných desek byla nastavena na 195 °C a tělíska se lisovala 90 vteřin po dotažení lisu (Obrázek 20). Po této době byly vzorky dány do chladicího lisu.



Obrázek 20 Použitý lis (A), nastavení teploty lisu (B), vysekávání tělísek pro tahové zkušební vzorky (C)

6.4 Příprava vzorků s dalšími aditivy

Na základě cíle naleznout synergii EG s jinými retardéry hoření, se EG kombinoval s aditivy Firebrake ZB, Exolit AP422, Exolit AP 422 a Tracel, hydroxidem hořečnatým M55D a dřevní moučkou. Aditivum ve směsi tvořilo vždy 7,5 % celkové hmotnosti vzorku, přičemž koncentrace EG byla 22,5 %. Složení namíchaných směsí je zachyceno v tabulce 6. Směs EG, PP a aditiv byla míchána na komůrce hnětiče Brabender (obrázek 21), dávkování probíhalo při 20 otáčkách za minutu, následovalo míchání při 50 otáčkách za minutu. Po 5 minutách se vzorek vytáhl, nadávkoval se znovu do komůrky hnětiče a míchal se další 4 minuty. Z vytvořených směsí se vylisovaly zkušební tělíska.

Tabulka 6 Složení vzorků s aditivy

Označení směsi	Koncentrace (%)						
	PP	EG	Firebrake ZB	Exolit AP422	Tracel	M55D	Dřevní moučka
PP/EG/ZB	70	22,5	7,5	-	-	-	-
PP/EG/AP	70	22,5	-	7,5	6,5	-	-
PP/EG/TR	70	22,5	-	-	1	-	-
PP/EG/M5	70	22,5	-	-	-	7,5	-
PP/EG/WF	70	22,5	-	-	-	-	7,5



Obrázek 21 Použitý hnětič Brabender

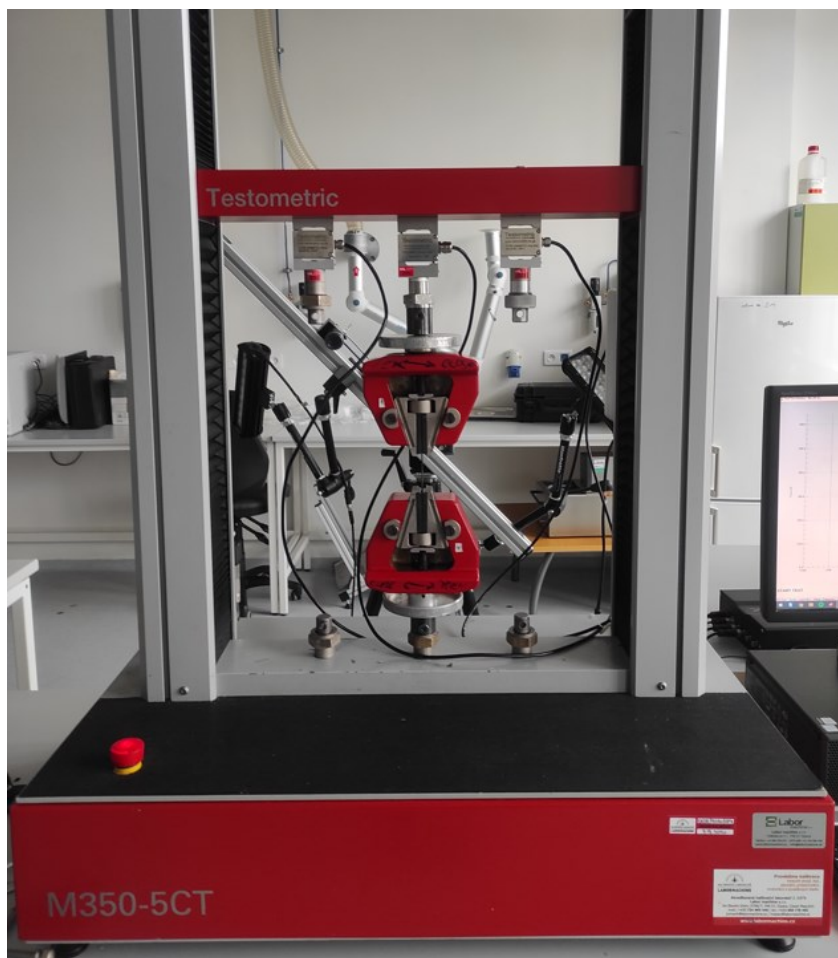
7 VÝSLEDKY MĚŘENÍ A DISKUZE

7.1 Tahové zkoušky

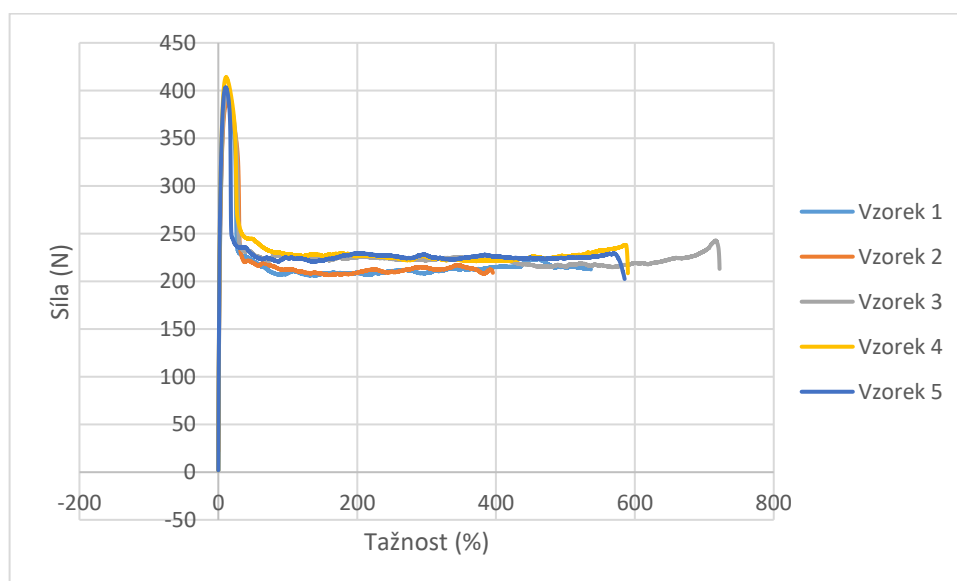
Jedním z nejrozšířenějších testů pro stanovení mechanických vlastností materiálů je zkouška tahem. Při zkoušce se zkušební tělísko zatěžuje jednoosým tahem a zkouška obvykle probíhá až do úplného přetržení zkušební vzorku. Zkoušky se provádí na univerzálních zkušebních strojích, na kterých jde také zpravidla testovat zatěžování tlakem a ohybem. Ze zkoušky tahem lze získat hodnoty napětí v tahu, deformace, modul pružnosti v tahu (Youngův modul) a v případě použití průtahoměrů Poissonův poměr. Grafickým znázorněním tahové zkoušky jsou pracovní diagramy, které poskytují informace o deformačním chování materiálu. [44]

Z vylisovaných destiček čistého PP a směsí PP/EG se vysekala tělíska na tahové zkoušky o rozměrech 50x10x1 mm. Pro měření mechanických vlastností byl použit zkušební stroj Testometric M350-5CT (obrázek 22). Tahová zkouška byla vedena podle normy ČSN EN ISO 527 Plasty – Stanovení tahových vlastností. Rychlost měření byla 100 mm/min. Zkoušky probíhaly bez průtahoměrů a s předpětím 2 N. Prezentované výsledky jsou průměrem z analýzy 5 zkušebních těles.

Na obrázcích 23-27 jsou zobrazeny křivky tahového napětí čistého PP a směsí PP/EG s různým obsahem EG a výsledky jsou shrnuty v tabulce číslo 11.



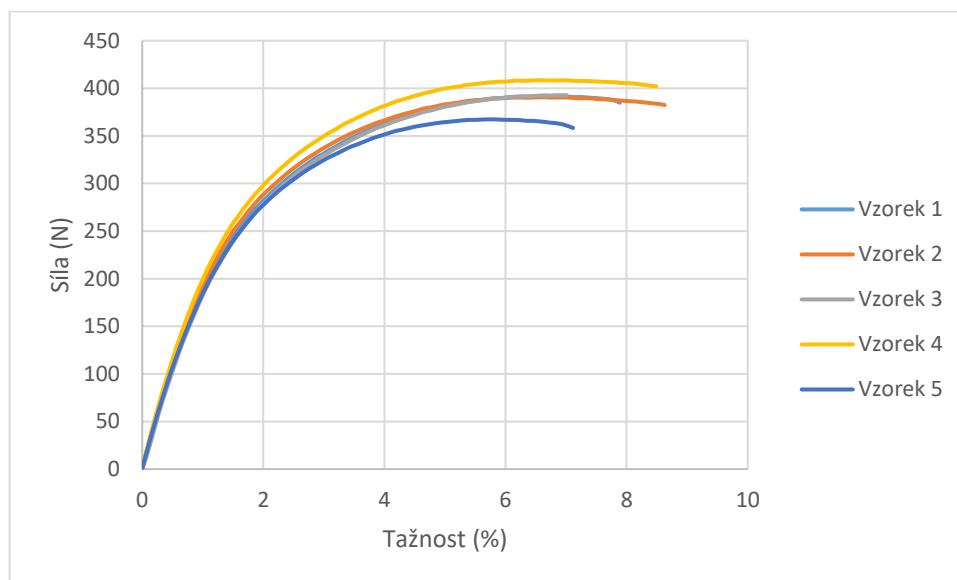
Obrázek 22 Použitý přístroj Testometric M350-GCT



Obrázek 23 Tahové křivky vzorků čistého PP

Tabulka 7 Tahové vlastnosti čistého PP

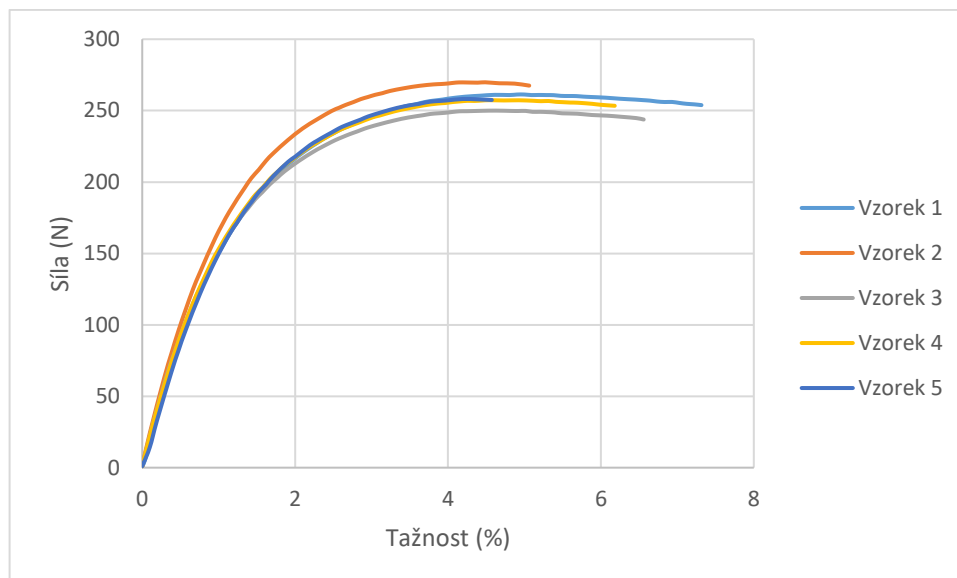
Vzorek	Nejvyšší pevnost (N)	Tažnost při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
1	390,50	537,23	1207,36
2	387,50	396,14	1344,04
3	396,10	722,71	1218,33
4	414,10	590,00	1399,04
5	403,30	585,31	1377,93
Průměr	398,30 ± 9,56	566,28 ± 105,06	1309,34 ± 80,79



Obrázek 24 Tahové křivky vzorků PP/EG15

Tabulka 8 Tahové vlastnosti PP/EG15

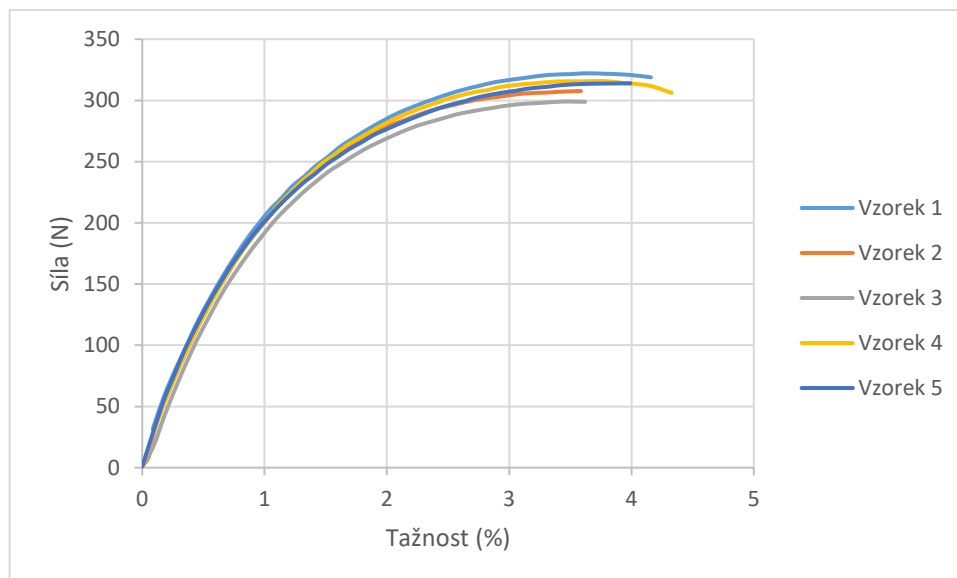
Vzorek	Nejvyšší pevnost (N)	Tažnost při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
1	391,70	7,89	1705,41
2	390,70	8,63	1799,73
3	392,70	7,01	1671,70
4	408,40	8,49	1789,72
5	367,40	7,11	1782,77
Průměr	390,18 ± 13,11	7,83 ± 0,67	1749,86 ± 51,46



Obrázek 25 Tahové křivky vzorků PP/EG22,5

Tabulka 9 Tahové vlastnosti PP/EG22,5

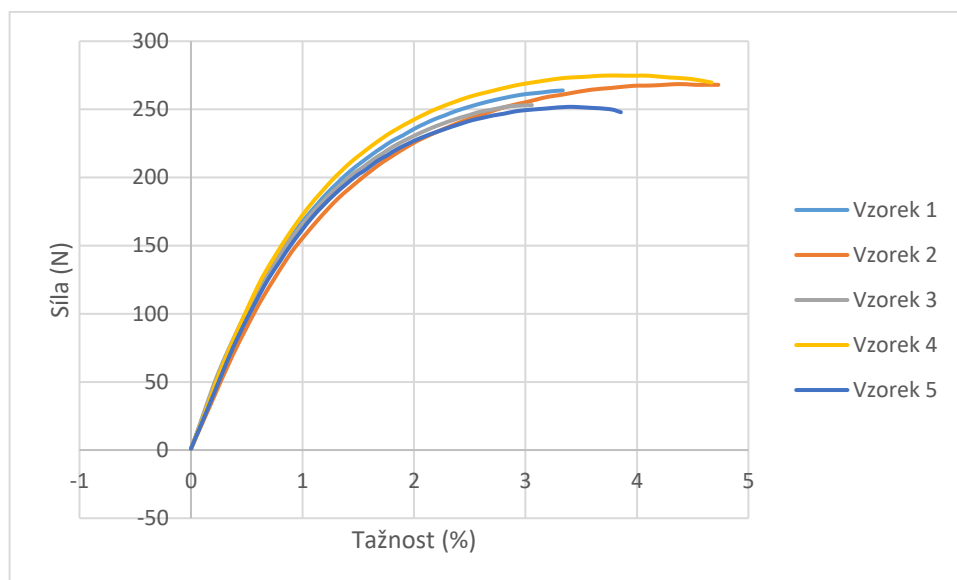
Vzorek	Nejvyšší pevnost (N)	Tažnost při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
1	261,30	7,32	1845,85
2	269,85	5,06	1977,32
3	250,02	6,56	1769,51
4	257,32	6,18	1945,29
5	258,15	4,57	1697,13
Průměr	259,33 ± 6,43	5,94 ± 1,00	1847,02 ± 104,99



Obrázek 26 Tahové křivky vzorků PP/EG30

Tabulka 10 Tahové vlastnosti PP/EG30

Vzorek	Nejvyšší pevnost (N)	Tažnost při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
1	322,10	4,16	2583,81
2	307,70	3,59	2506,42
3	299,08	3,62	2250,70
4	315,80	3,77	2267,46
5	314,00	3,99	2482,75
Průměr	311,74 ± 7,82	3,83 ± 0,22	2418,23 ± 134,28



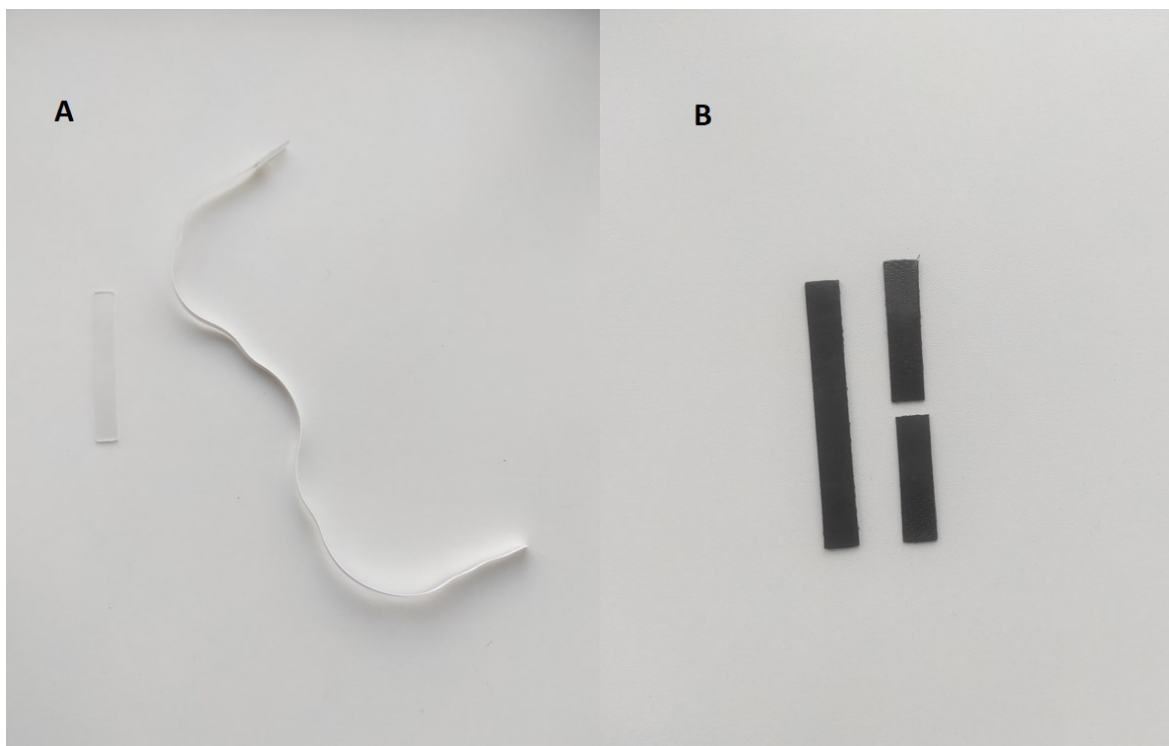
Obrázek 27 Tahové křivky vzorků PP/EG42,5

Tabulka 11 Tahové vlastnosti PP/EG42,5

Vzorek	Nejvyšší pevnost (N)	Tažnost při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
1	263,87	3,72	1872,34
2	268,50	4,73	1736,84
3	253,12	3,06	2022,17
4	274,84	4,87	1879,01
5	251,85	3,86	1810,07
Průměr	262,44 ± 8,85	4,05 ± 0,67	1864,09 ± 94,22

Tabulka 12 Přehled výsledků tahových zkoušek

Označení směsi	Nejvyšší pevnost (N)	Tažnost při přetržení (%)	Youngův modul (MPa)
Čistý PP	398,30 ± 9,56	566,28 ± 105,06	1309,34 ± 80,79
PP/EG15	390,18 ± 13,11	7,83 ± 0,67	1749,86 ± 51,46
PP/EG22,5	259,33 ± 6,43	5,94 ± 1,00	1847,02 ± 104,99
PP/EG30	311,74 ± 7,82	3,83 ± 0,22	2418,23 ± 134,28
PP/EG42,5	262,44 ± 8,85	4,05 ± 0,67	1864,09 ± 94,22



Obrázek 28 Zkušební tělíska (A) čistého PP a (B) PP/EG22,5 před a po zkoušce

Z výsledků tahových zkoušek je viditelné, že přidavkem EG se výrazně mění mechanické vlastnosti materiálu. Nejvyšší pevnost je u čistého PP 398,30 N, zatímco u směsí PP/EG je snížena na 390,18, 259,33, 311,74, 262,55 N u směsí PP/EG15, PP/EG22,5, PP/EG30, PP/EG42,5. Tažnost při přetržení se přidavkem EG výrazně snížila. Z původních 566,28 % u čistého PP na 7,83 % u směsi PP/EG15. Tažnost se dalším přidavkem EG snižovala na 5,94/3,83/4,05 % u směsí PP/EG22,5, PP/EG30 a PP/EG42,5. Z obrázku číslo 28 je rozdíl v tažnostech vzorků viditelný. Již při plnění 15 hmot. % EG do PP se materiál stává křehkým, částice plniva představují defekty a koncentrátoři napětí a přidavkem plniva je způsoben strmý pokles deformace z důvodu zhoršené orientace matrice při působení tahové síly na materiál. Youngův modul se přidáním EG zvýšil. U čistého PP byla naměřena hodnota 1309,34 MPa, u směsí PP/EG15, PP/EG22,5, PP/EG30, PP/EG42,5 byl Youngův modul 1749,86, 1847,02, 2418,23, 1864,09 MPa. Materiály s vyšším modulem pružnosti dosahují většinou menších deformací. Zlepšení modulu s přidavkem EG je způsobené vyztužujícím účinkem plniva. Zvýšení hodnot modulu je způsobené dobrou disperzí částic a dobrým rozhraním adheze mezi částicemi a matricí, a proto je mobilita polymerních řetězců při zatížení omezená. Při koncentraci plniva 42,5 hmot. % došlo ke snížení

Youngova modulu, toto chování je patrně způsobeno vznikem větších aglomerátů plniva, což má za následek snížení ztužujícího účinku.

7.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

DSC je technika tepelné analýzy, která měří změnu entalpie sledovaného materiálu. Používají se dvě varianty měření DSC a to DSC s tepelným tokem a DSC s kompenzací příkonu. DSC se používá pro získání hodnot jako je teplota tání, teplota skelného přechodu a teplota krystalizace. [45]

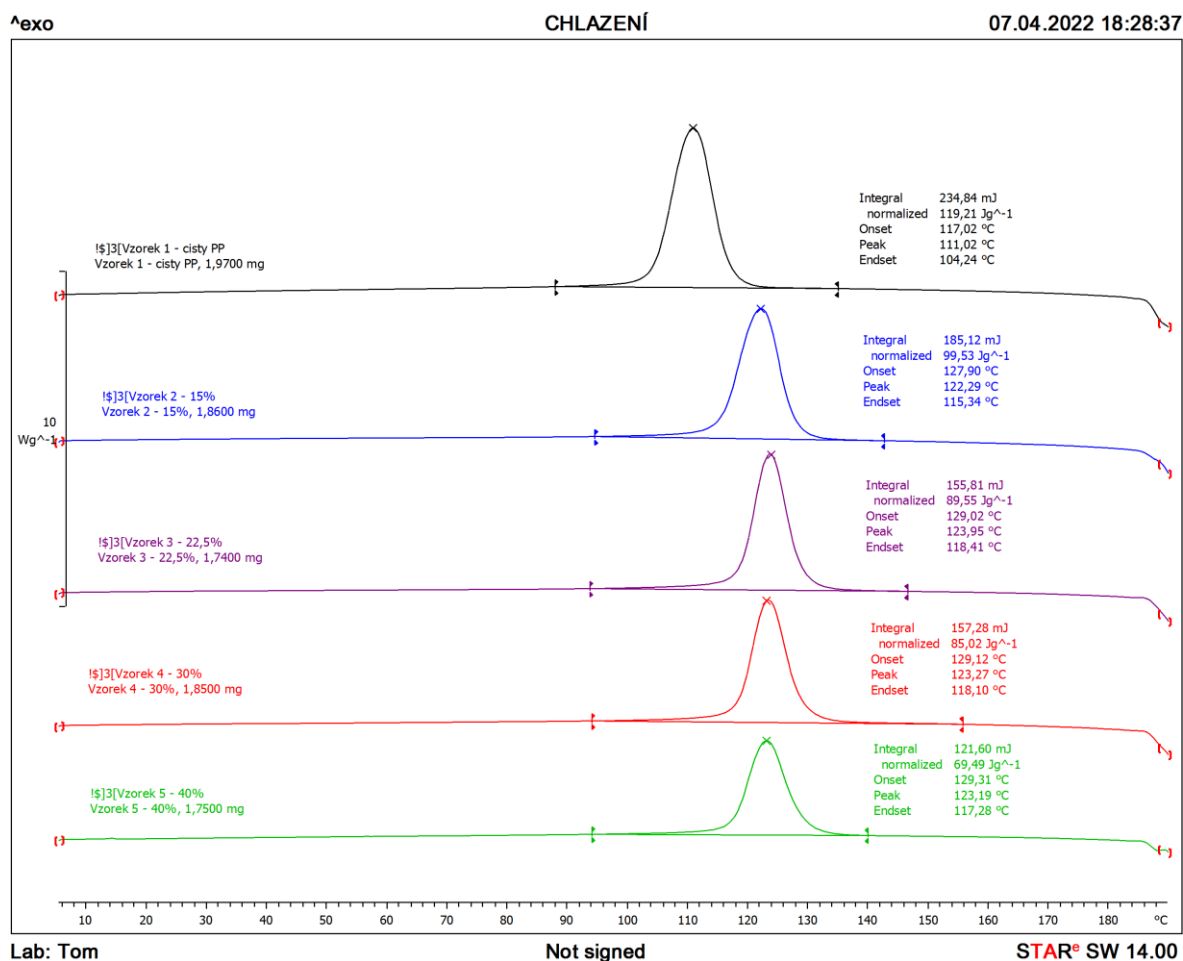
Podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi měřeným vzorkem a referencí. Řídící systém zvyšuje dodávanou energii na vzorek nebo referenci v závislosti na tom, zda se jedná o proces endotermický nebo exotermický, aby byla udržena konstantní teplota mezi vzorkem a referencí. Záznam křivky DSC je vyjádřen jako závislost tepelného toku na teplotě nebo čase. [45]

DSC s tepelným tokem je druhá varianta, kdy se měří rozdíl teplot vzorku a reference, které jsou umístěny ve společné peci a jsou spojeny tepelným mostem. U měření se teplota lineárně zvyšuje zvolenou rychlostí. Rozdíl teplot mezi vzorkem a referencí se projeví v důsledku rozdílné tepelné kapacity vzorku a reference, z čehož se odvodí rozdíl tepelného toku, který se obvykle zaznamenává v závislosti na teplotě reference nebo v závislosti na čase. [46]

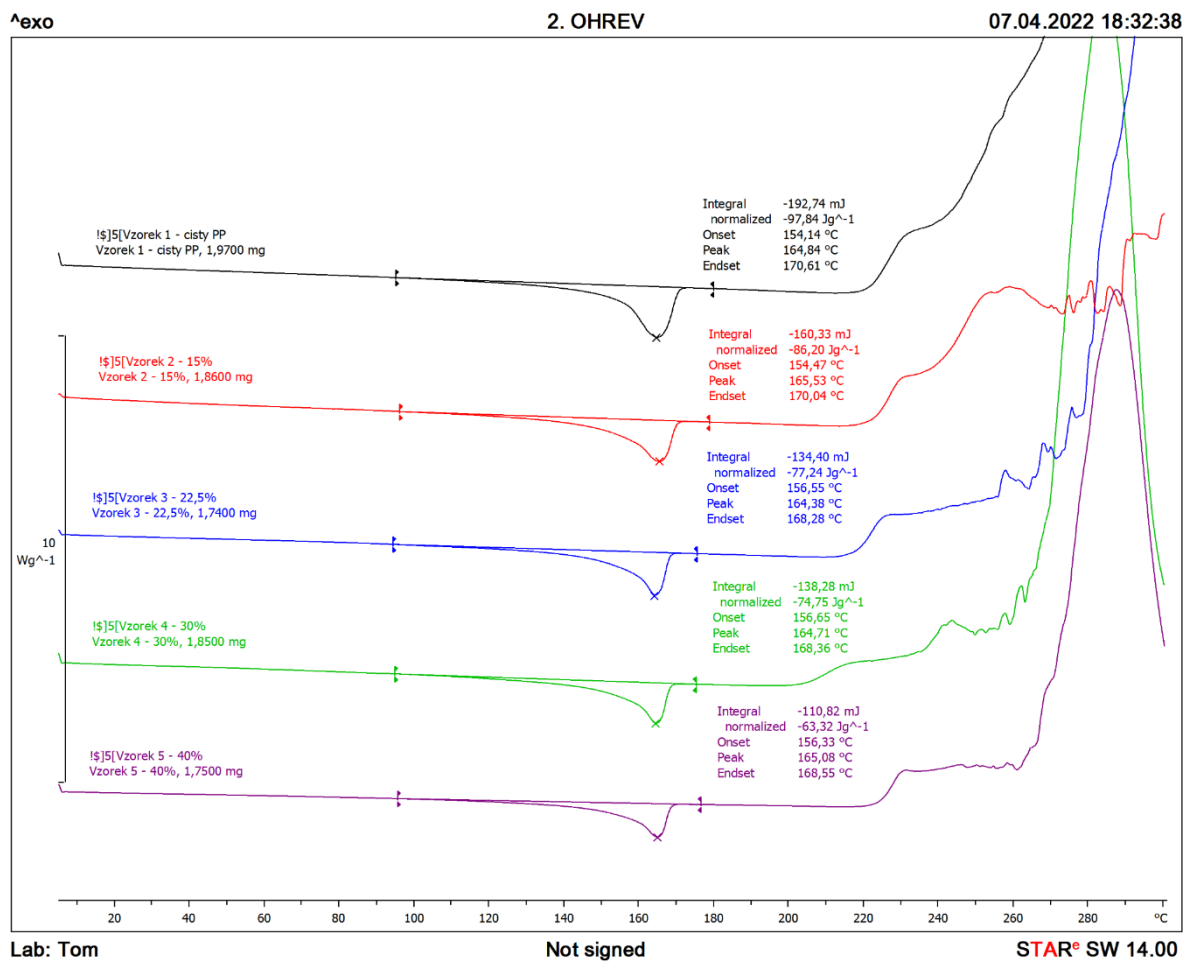
Vzorky byly měřeny na DSC s tepelným tokem. Termogramy byly zaznamenávány v inertní atmosféře při rychlosti zahřívání a chlazení 10 °C za minutu. Měření probíhalo v režimu ohřívání z 25 °C na 20 °C (1. ohřev), s následným chlazením na 25 °C a následným ohřevem do 300 °C. Zatímco 1. ohřev a chlazení probíhaly v dusíkové atmosféře, 2. ohřev již probíhal za přítomnosti vzduchu. K porovnání vzorků byl využit 2. ohřev a chlazení, přičemž 1. ohřev byl využit pouze ke smazání tepelné historie materiálu.

Výsledky tání a krystalizačního chování čistého PP a směsí s EG jsou zobrazeny na obrázcích číslo 29 a 30 a shrnuty v tabulce číslo 12. Teplota tání a krystalizace čistého PP byla naměřena 164,85 °C a 111,02 °C. Teplota tání se po přidání EG v různých množstvích výrazně neměnila. U směsí PP/EG15, PP/EG22,5, PP/EG30 a PP/EG42,5 byly naměřeny teploty tání 165,53, 164,38, 164,71, 165,08 °C. Teplota krystalizace se po přidání EG u směsi PP/EG15 zvýšila na 122,29 °C a u směsí s vyšším obsahem EG se již teplota krystalizace

výrazně nezvyšovala. U směsí PP/EG22,5, PP/EG30, PP/EG42,5 byla naměřena teplota krystalizace 123,95, 123,27, 123,19 °C. Teplota krystalizace se přidáním EG zvýšila z důvodu snadnější krystalizace díky přidání plniva. EG zvyšuje počet nukleačních míst krystalizace a nastává heterogenní nukleace.



Obrázek 29 DSC křivky krystalizace čistého PP a směsí PP/EG



Obrázek 30 DSC křivky tání čistého PP a směsí PP/EG

Tabulka 13 Výsledky teplot krystalizace a tání z DSC

Označení směsi	Teplota krystalizace (°C)	Teplota tání (°C)
Čistý PP	111,02	164,84
PP/EG15	122,29	165,53
PP/EG22,5	123,95	164,38
PP/EG30	123,27	164,71
PP/EG42,5	123,19	165,08

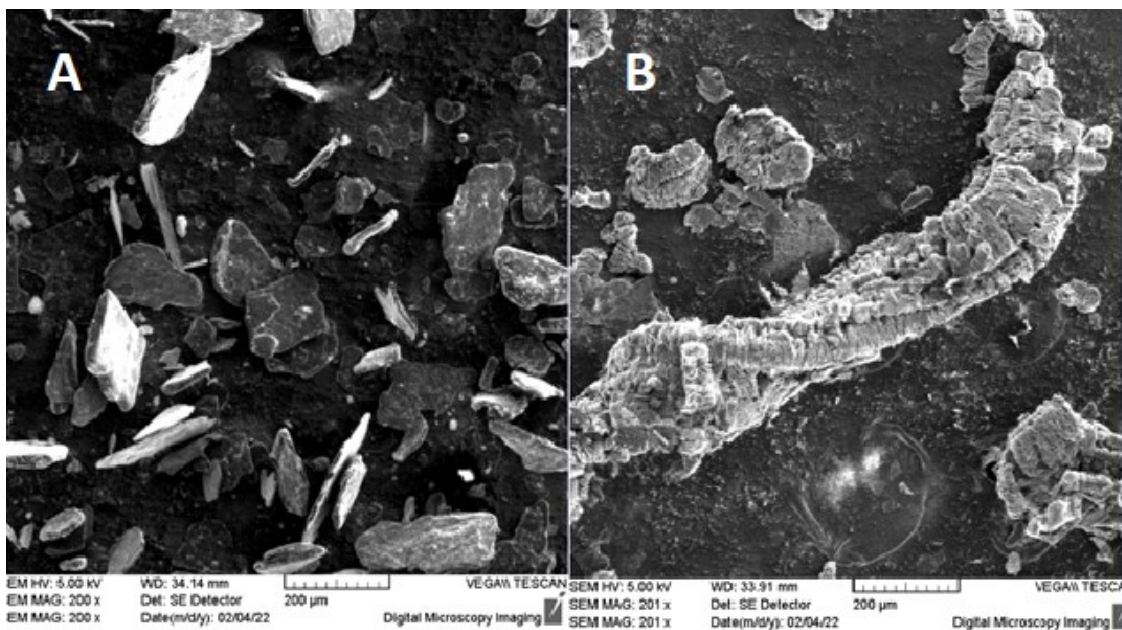
7.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Existují dva typy elektronové mikroskopie – skenovací elektronová mikroskopie (SEM) a transmisní elektronová mikroskopie (TEM). V roce 1965 byl vyroben první komerční elektronový mikroskop. [46]

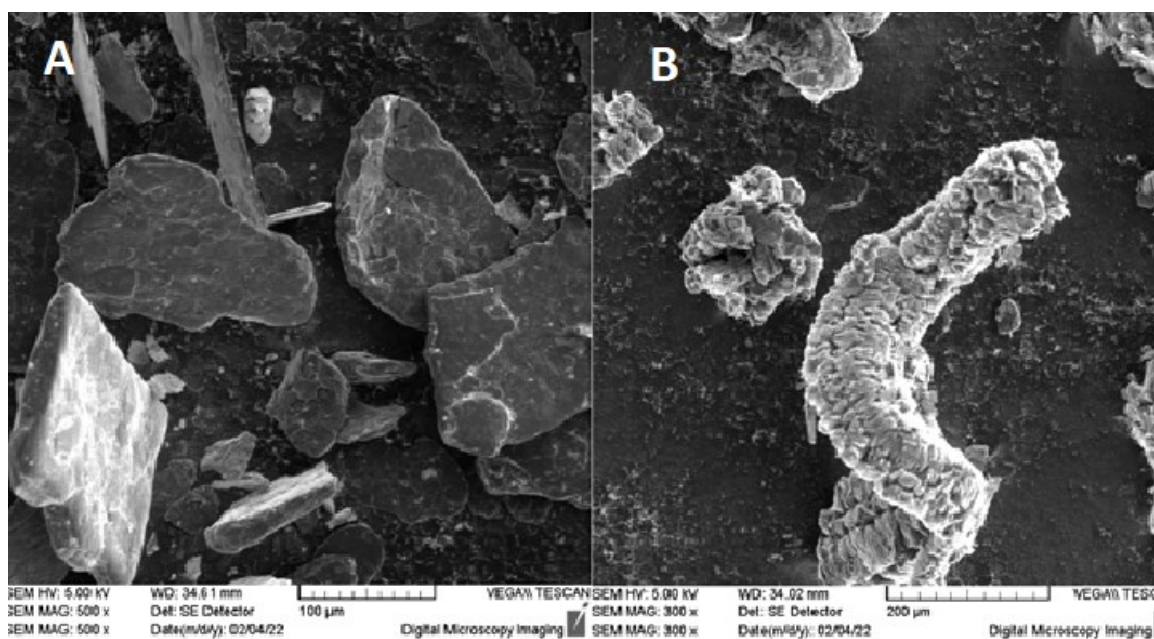
TEM je analogií optického mikroskopu, je založena na prozařování ultratenkého řezu vzorku. Svazek elektronů prochází vzorkem a vytváří viditelný obraz na fluorescenčním stínítku. Aby se zabránilo difrakci elektronů, vzorky se připravují ve formě ultratenkých řezů. [48]

SEM se někdy označuje jako rastrovací elektronová mikroskopie, jedná se o nepřímou metodu (obraz tvořen sekundárním signálem). SEM souží k zobrazování vzorků o větší velikosti v porovnání s TEM. Dosahuje vynikající rozlišovací schopnosti, velké hloubky ostrosti a velkého zvětšení. U SEM na vzorek dopadá tenký svazek elektronů, který dopadá postupně na všechna místa vzorku. Odražený (emitovaný) paprsek se převádí na viditelný obraz. [46,49]

Níže jsou fotografie EG ze skenovacího elektronového mikroskopu před a po vystavení teplotě cca 400 °C při zvětšení 200x (obrázek 31) a při zvětšení 500x (obrázek 32). Z obrázků je viditelná expanze EG při vystavení teplotě 400 °C. Před vystavením teplotě 400 °C byl vzorek tvořen destičkami o rozměrech cca 140 μm. Po vystavení teplotě došlo k expanzi a vytvoření uhlíkové pórovité struktury s šířkou cca 200 μm a délkou cca 1,2 mm.



Obrázek 31 EG před (A) a po (B) vystavení 400 °C při zvětšení 200x



Obrázek 32 EG před (A) a po (B) vystavení 400 °C při zvětšení 500x

7.4 Tepelná vodivost

Tepelná vodivost popisuje schopnost látky vést teplo. Látky se dělí na tepelné vodiče s vysokou rychlostí vedení tepla a tepelné izolanty s malým součinitelem tepelné vodivosti. Tepelná vodivost je vyjádřena množstvím tepla, které projde vrstvou o tloušťce 1 m

a plochou 1 m^2 při rozdílu teplot 1 K na obou stranách vrstvy. Tepelná vodivost je v polymerech způsobena mřížkovými vibracemi (fonony). Na tepelnou vodivost má také velký vliv pravidelnost uspořádání mřížky, tedy, krystalické materiály mají vyšší tepelnou vodivost než amorfni materiály. [50]

Pro měření tepelné vodivosti byl použit analyzátor tepelné vodivosti C-Therm technologies, model TCi (obrázek 33). Zařízení je pro měření tepelné vodivosti různých materiálů v rozsahu $0,01 - 10 \text{ W/mK}$. Primární senzor TCi využívá k charakterizaci tepelné vodivosti materiálů metodu MTPS (Modified Transient Plane Source). Využívá jednostranný snímač tepelné odrazivosti na rozhraní, který aplikuje na vzorek konstantní zdroj tepla. [50]

Naměřené hodnoty tepelné vodivosti jsou uvedeny v tabulce číslo 14. Z výsledků je viditelné zvýšení tepelné vodivosti přidáním EG. Čistý PP měl tepelnou vodivost $0,190 \text{ W/mK}$. U směsí s EG byly hodnoty vodivosti $0,392, 0,455, 0,483, 0,524 \text{ W/mK}$ u směsí PP/EG15, PP/EG22,5, PP/EG30, PP/EG42. Na obrázku 34 je znatelné, že nárůst tepelné vodivosti v závislosti na obsahu plniva není lineární. Při vyšších koncentracích je nárůst tepelné vodivosti nižší oproti množství přidaného plniva.

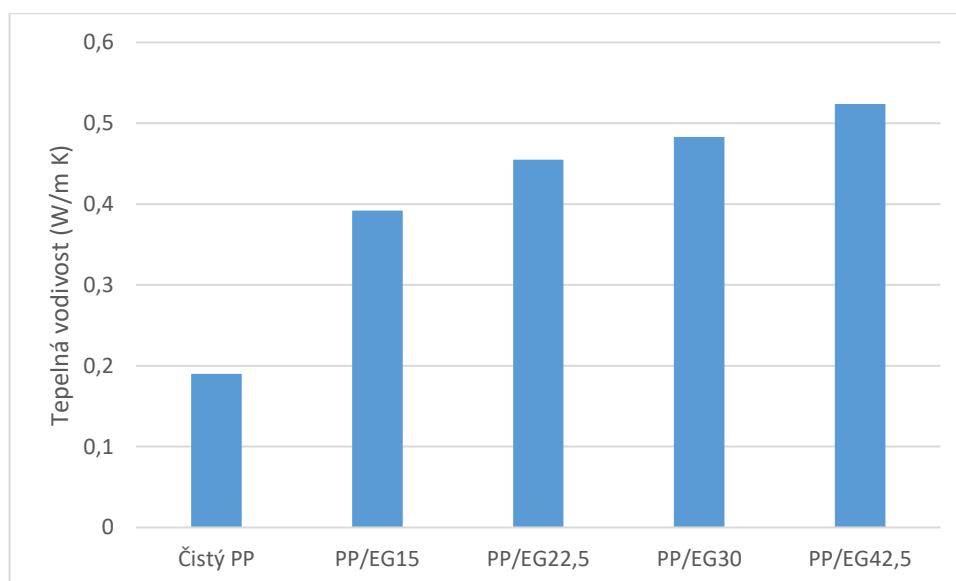
Polymery mají obecně nízkou tepelnou vodivost. Při jejich zpracování, v technologických úsecích, kde probíhá ohřev nebo chlazení polymeru je potřeba relativně dlouhá doba a tím se prodlužuje celková doba výrobního cyklu. Zvýšením tepelné vodivosti polymerů se může zlepšit jeho zpracovatelnost a zkrátí se výrobní cyklus.



Obrázek 33 Analyzátor tepelné vodivosti – C-Therm technologies, model TCi

Tabulka 14 Tepelná vodivost PP a směsí PP/EG

Označení směsi	Měření 1 (W/m K)	Měření 2 (W/m K)	Měření 3 (W/m K)	Měření 4 (W/m K)	Průměr (W/m K)
Čistý PP	0,195	0,190	0,186	0,188	0,190 ± 0,003
PP/EG15	0,393	0,392	0,390	0,391	0,392 ± 0,001
PP/EG22,5	0,454	0,453	0,455	0,456	0,455 ± 0,001
PP/EG30	0,482	0,484	0,483	0,483	0,483 ± 0,001
PP/EG42,5	0,524	0,522	0,527	0,522	0,524 ± 0,002



Obrázek 34 Sloupcový graf tepelné vodivosti PP a směsí PP/EG

7.5 Elektrická vodivost

Většina polymerních materiálů se řadí mezi nevodiče, tedy jejich měrná elektrická vodivost (konduktivita) je menší než $10^{-12} \text{ Scm}^{-1}$. Integrací elektricky vodivého plniva do polymerní matrice může vzniknout elektricky vodivý polymerní systém. Jako vodivá plniva se nejčastěji používají materiály na bázi různých modifikací uhlíků, jako částice grafitu, uhlíkové saze, fullereny a uhlíkové nanotrubičky. Při nízkých koncentracích plniva, je

elektrická vodivost dána především vodivostí matrice (vzdálenost mezi částicemi není dostatečná, aby došlo k vytvoření elektricky vodivé sítě). S rostoucím množstvím plniva se střední vzdálenost mezi částicemi plniva zmenšuje a k přenosu elektrického náboje může již docházet například prostřednictvím přeskokového nebo tunelového mechanismu. Při dosažení kritické koncentrace plniva, je vzdálenost mezi částicemi dostatečná a dojde k jejich elektrickému propojení, kdy se tato koncentrace se označuje jako perkolační práh. Při této kritické koncentraci plniva se elektrická vodivost skokově zvyšuje (o několik řádů). Dalším přídatkem plniva dochází již pouze k mírnému nárůstu elektrické vodivosti. Elektricky vodivé polymery nacházejí stále častěji uplatnění v různých odvětvích jako je automobilový a elektrotechnický průmysl. [51]

Elektrická vodivost byla měřena na elektrometru KEIHLEY 6517B (obrázek 34). Naměřené výsledky jsou uvedeny v tabulce číslo 15.

Z výsledků je viditelné, že u směsí s koncentrací plniva do 30 % EG se elektrická vodivost zvyšuje pouze mírně. Vzdálenost mezi částicemi plniva tedy není dostatečná pro vytvoření vodivých propojení částic. U čistého PP byla elektrická vodivost $9,26 \cdot 10^{-17} \text{ Scm}^{-1}$, přídatkem EG se vodivost zvyšovala na $1,20 \cdot 10^{-17}$, $1,59 \cdot 10^{-16}$ a $4,55 \cdot 10^{-16} \text{ Scm}^{-1}$ u směsí PP/EG15, PP/EG22,5 a PP/EG30. U směsí s nejvyšší přídatkem EG, tedy u směsí PP/EG42,5 došlo k výraznému navýšení elektrické vodivosti a to na $6,25 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$. Při této koncentraci plniva došlo k překročení perkolačního prahu, kdy došlo k vytvoření vodivých propojení částic EG a vodivost se skokově zvýšila.



Obrázek 35 Elektrometr KEITHLEY 6517B

Tabulka 15 Elektrická vodivost PP a směsí PP/EG

Označení směsi	Čistý PP	PP/EG15	PP/EG22,5	PP/EG30	PP/EG42,5
Elektrická vodivost (S/cm)	$9,26 \cdot 10^{-17}$	$1,20 \cdot 10^{-17}$	$1,59 \cdot 10^{-16}$	$4,55 \cdot 10^{-16}$	$6,25 \cdot 10^{-9}$

7.6 Kónický kalorimetr

Zkouška hořlavosti byla provedena na kónickém kalorimetru typu Fire Testing Technology (Velká Británie). Měření byly vzorky o rozměrech 10 x 10 cm, intenzita tepelného toku byla 50 kW/m^2 a zkouška probíhala podle normy ISO 5660-1 Reaction to fire tests – Heat release, smoke production and mass loss rate. Pro zamezení nežádoucího chování při testování, se hrany vzorků před měřením obalily hliníkovou fólií. Výsledky z kónického kalorimetru jsou uvedeny v tabulce číslo 16. V tabulce jsou porovnány naměřené hodnoty mARHE, pHRR,

THR a t_{ign} u čistého PP, směsí PP/EG a PP/EG22,5 s různými aditivy. Pro lepší přehlednost jsou hodnoty mARHE a pHRR zobrazeny ve sloupcových grafech na obrázcích číslo 36, 37.

Porovnání směsí PP/EG:

Z tabulky je viditelné, že u všech připravených směsí došlo ke snížení hořlavosti oproti čistému PP. U čistého PP byly naměřeny hodnoty maximální emise tepla (mARHE) 375,70 kW/m², hodnota peaku HRR (pHRR) 798,01 kW/m², celkově uvolněné teplo (THR) 89,09 MJ/m² a čas do zapálení (t_{ign}) 21 sekund. Nejlepších výsledků retardace hoření dosáhla směs PP/EG30, u které bylo naměřeno mARHE 191,89 kW/m², pHRR 290,67 kW/m², THR 99,48 MJ/m² a t_{ign} 19 sekund. Při nejvyšší koncentraci EG ve směsi PP/EG42,5 došlo k poklesu retardace hoření a naměřeny byly horší hodnoty, a to mARHE 204,10 kW/m², pHRR 317,76 kW/m², THR 99,28 MJ/m² a t_{ign} 19 sekund. Při vysokém plnění je u vzorku již malý obsah polypropylenové matrice, vznikají větší aglomeráty plniv a při expanzi EG nemají vzniklé expandované struktury a vrstvy dostatek materiálu (matrice) k pevnému uchycení na materiálu a vytváření zuhelnatělých zbytků.

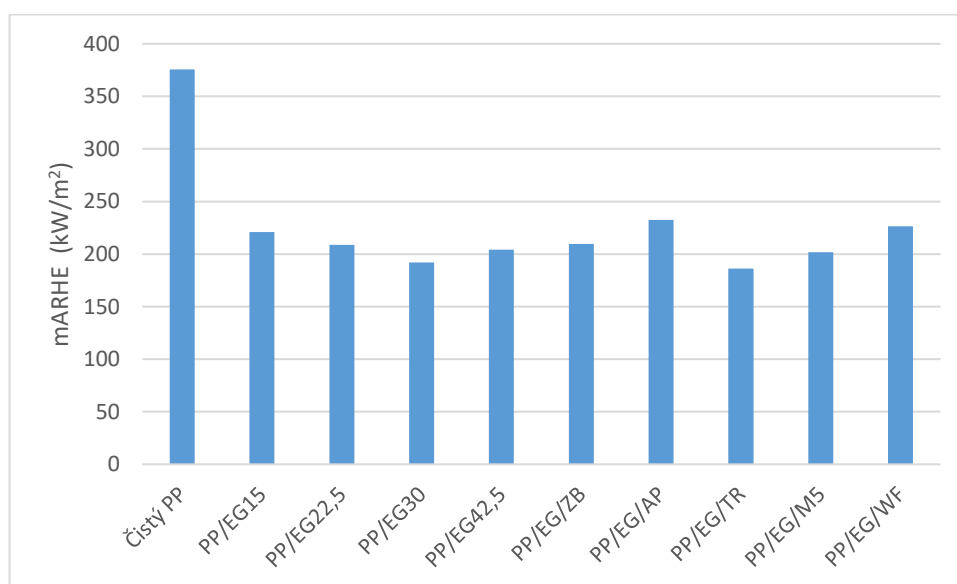
Porovnání směsí s dalšími aditivy:

U směsí s přidávanými aditivy bylo nejlepší retardace hoření dosaženo s použitím polyfosfátu amonného a nadouvadla. Naměřeny byly hodnoty mARHE 186,38 kW/m², pHRR 224,03 kW/m², THR 85,34 MJ/m² a t_{ign} 18 sekund. U této směsi byly naměřeny nejlepší hodnoty a směs dosáhla nejlepší retardace hoření ze všech připravených směsí. Použití polyfosfátu amonného a nadouvadla v kombinaci s EG vykazuje sníženou hořlavost, a dosahuje tedy lepší retardace hoření oproti směsi se stejným množstvím retardéru PP/EG30. V kombinaci s jinými aditivy nebylo jinak dosaženo snížení hořlavosti než u směsi PP/EG30. Nejnižšího snížení hořlavosti bylo dosaženo v kombinaci s dřevní moučkou. U tohoto aditiva byly naměřeny hodnoty mARHE 226,29 kW/m², pHRR 323,66 kW/m², THR 323,66 MJ/m² a t_{ign} 18 sekund.

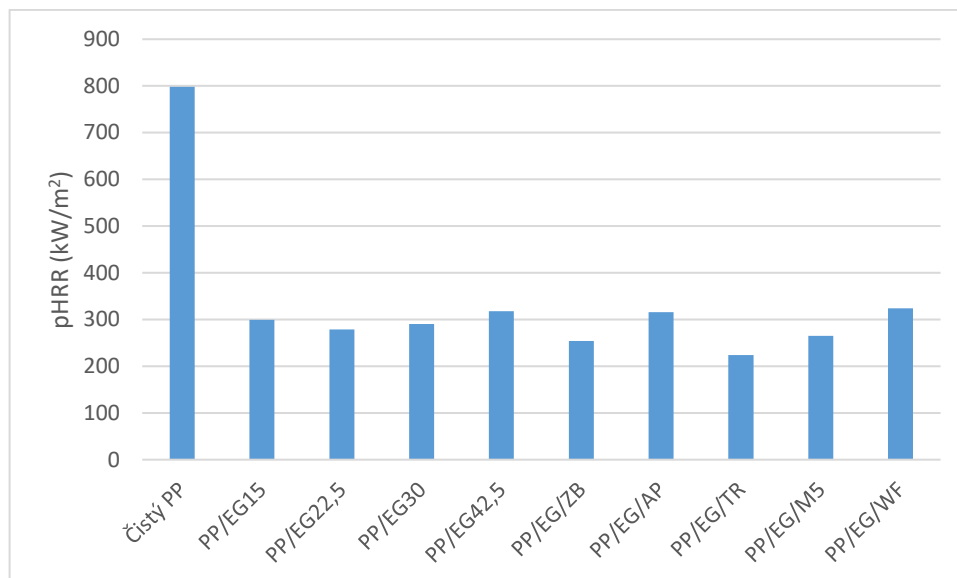
Tabulka 16 Výsledky naměřené na kónickém kalorimetru

Označení směsi	mARHE (kW/m ²)	pHRR (kW/m ²)	THR (MJ/m ²)	t_{ign} (s)
Čistý PP	375,70	798,01	89,09	21
PP/EG15	220,90	299,43	110,73	19
PP/EG22,5	208,84	278,62	85,13	13

PP/EG30	191,89	290,67	99,48	19
PP/EG42,5	204,10	317,76	99,28	19
PP/EG/ZB	209,62	254,03	90,56	18
PP/EG/AP	232,55	315,51	87,69	18
PP/EG/TR	186,38	224,03	85,34	18
PP/EG/M5	201,68	265,23	101,78	18
PP/EG/WF	226,29	323,66	115,14	18



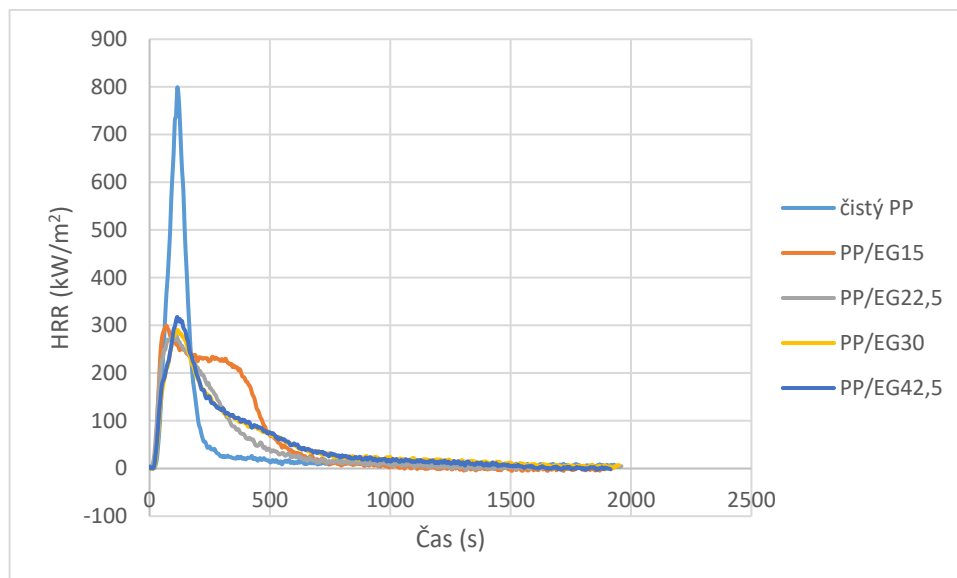
Obrázek 36 Sloupcový graf rychlosti emise tepla na čase čistého PP, směsí PP/EG a směsí PP/EG22,5 s různými aditivami



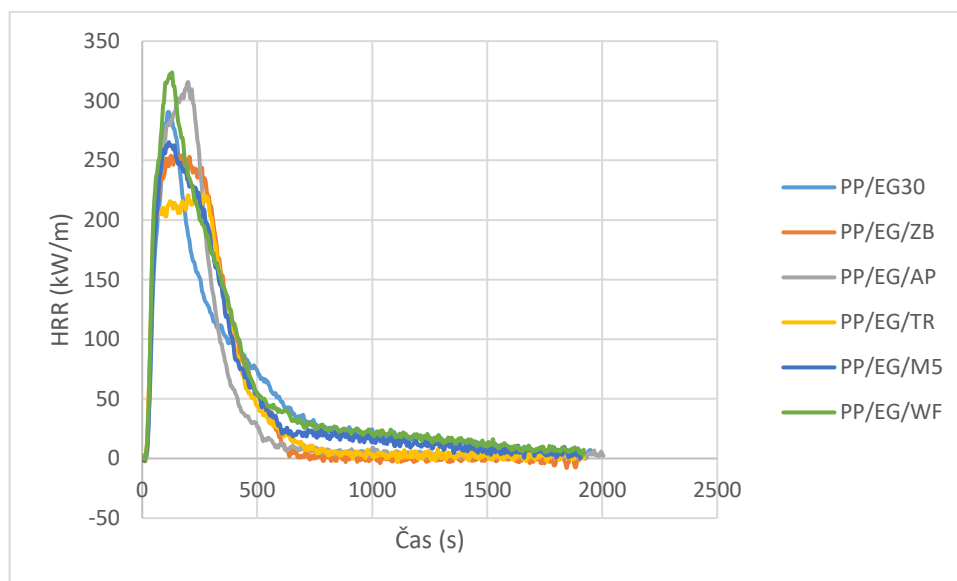
Obrázek 37 Sloupcový graf velikosti paku HRR čistého PP, směsí PP/EG a směsí PP/EG22,5 s různými aditivami

Na obrázcích 38, 39 a 40 je grafické znázornění závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase všech připravených směsí. Na obrázku 38 je zobrazena závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase u čistého PP a směsí PP/EG. Z tohoto grafu je jasně viditelný účinek retardace hoření, způsobený přidáním EG do směsi, přičemž nejlepšího výsledku (nejnižší hodnota pHRR) dosahuje směs PP/EG22,5. Při použití retardéru hoření dosahovala hodnota maximální rychlosti uvolňování tepla zhruba poloviční hodnoty oproti čistému PP.

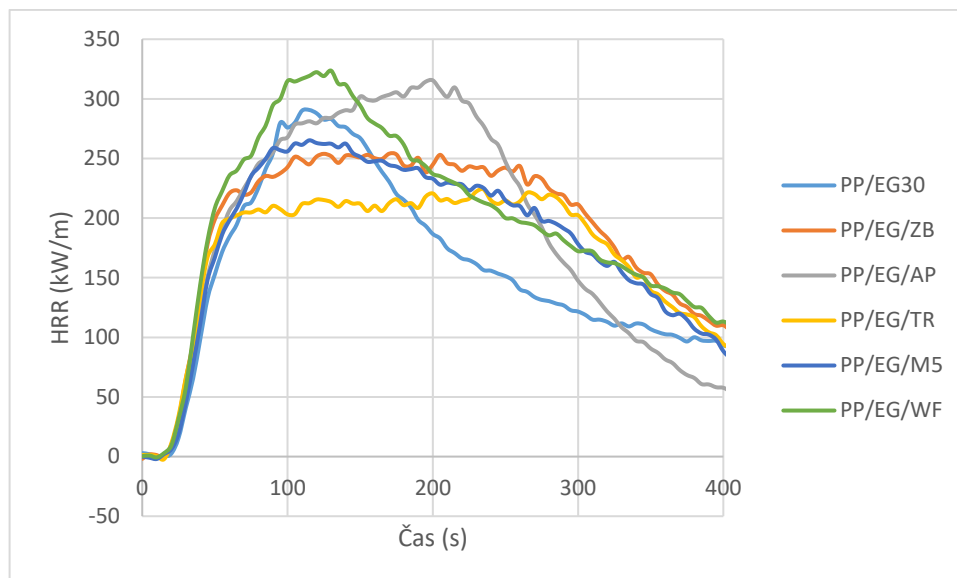
Obrázek 39 znázorňuje závislost rychlosti uvolňování tepla na čase směsi PP/EG30 v porovnání s PP/EG22,5 s různými aditivami za stejného celkového množství plniva a to 30 hmot. %. Detailní zobrazení této závislosti je uvedeno na obrázku číslo 40. Nejlepších výsledků, tedy nejnižších hodnot pHRR, dosahuje směs PP/EG/TR, která obsahuje polyfosfát amonný a nadouvadlo. V porovnání se směsí PP/EG30 mají horší výsledky rychlosti uvolňování tepla pouze směsi PP/EG/AP a PP/EG/WF.



Obrázek 38 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase u čistého PP a směsí PP/EG



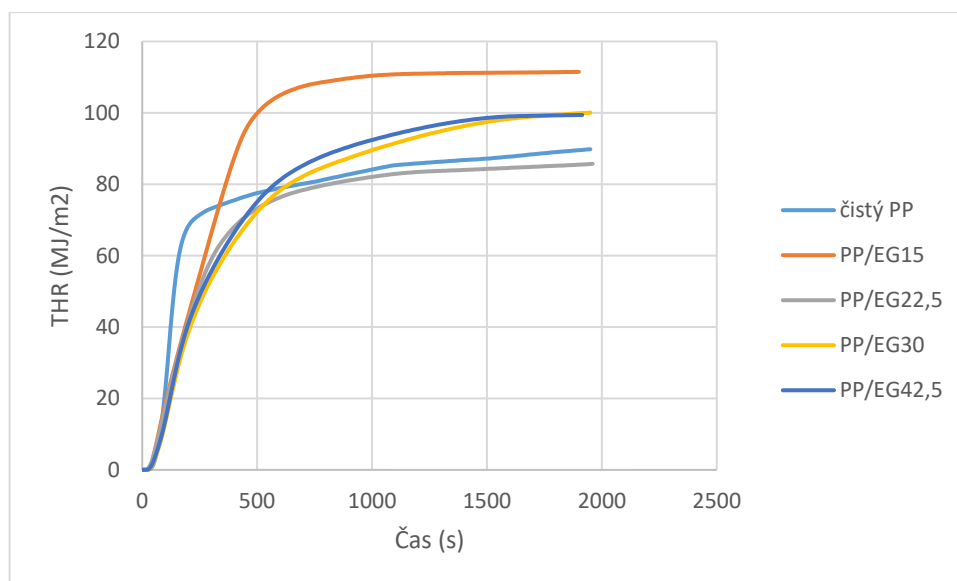
Obrázek 39 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase směsi PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivami



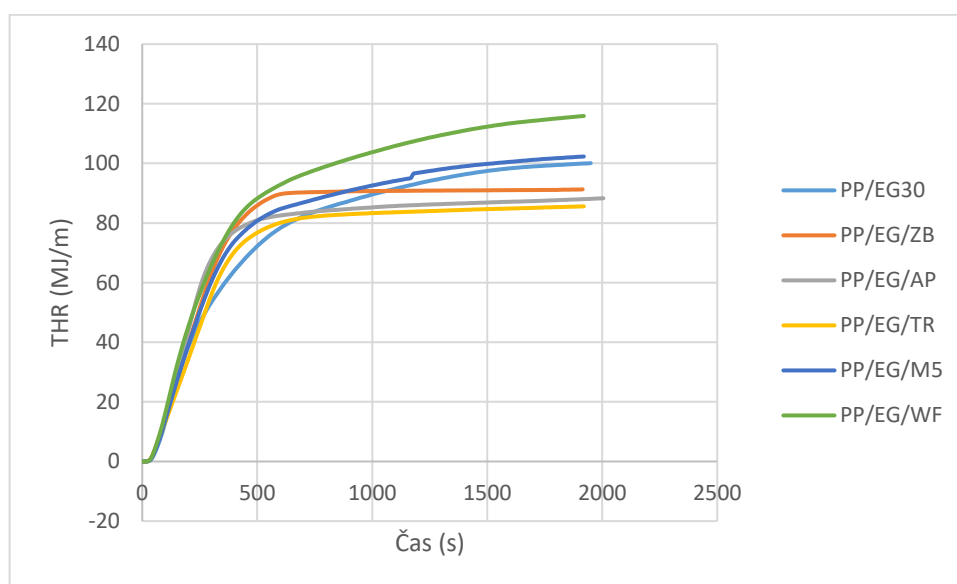
Obrázek 40 Detail grafu závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase směsi PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivami

Na následujících obrázcích jsou uvedeny grafy závislosti celkově uvolněného tepla na čase. Obrázek 41 porovnává čistý PP a směsi PP/EG. Směs PP/EG15 má nejvyšší hodnoty THR. Naměření vyšších hodnot může být způsobeno průběhem retardace při hoření, kdy se nejprve formovala izolační uhlíkatá vrstva, která byla slabší z důvodu nízkého plnění. Následně došlo k poruše vytvořené vrstvy a uvolnění velkého množství těkavých látek do plynné fáze, což způsobilo výrazný nárůst plamene. Nejnižší hodnoty celkově uvolněného tepla má směs PP/EG22,5.

Na obrázku 42 je zobrazena závislosti celkově uvolněného tepla na čase směsí PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivami. Nejvyšších hodnot dosahuje PP/EG/WF a nejnižších PP/EG/TR.



Obrázek 41 Graf závislosti celkově uvolněného tepla na čase u čistého PP a směsí PP/EG



Obrázek 42 Graf závislosti celkově uvolněného tepla na čase směsi PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivami

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala snížením hořlavosti PP pomocí intumescentního retardéru hoření EG. V teoretické části bylo popsáno hoření polymerů a toxicita hoření, dále retardéry hoření a jejich nejběžnější typy. Následující kapitola se věnovala testům hořlavosti a poslední část obsahovala popis chování EG v různých materiálech.

V experimentální části nejprve proběhla příprava směsí EG v PP v koncentracích 15, 22,5, 30 a 42,5 hmot. %. Z těchto směsí se následně vybrala směs PP/EG22,5 a připravily se další směsi s přidavkem jiných aditiv pro posouzení možností výraznějšího snížení hořlavosti PP kombinací více retardérů hoření. Jako aditiva byly použity boritan zinečnatý, polyfosfát amonný, nadouvadlo, hydroxid hořečnatý a dřevní moučka. U připravených směsí byly charakterizovány mechanické vlastnosti, teplota tání a krystalizace, tepelná a elektrická vodivost a hořlavost byla charakterizována pomocí kónického kalorimetru. Pomocí SEM byla sledována expanze EG po vystavení teplotě 400 °C.

Z výsledků tahových zkoušek vyplývá, že přidavkem EG do PP se zhoršují mechanické vlastnosti a to zejména tažnost při přetržení, kdy se i při nejmenším přidavku EG tažnost snížila z 566,28 % u čistého PP na 7,83 % u směsi PP/EG15. U nejvyšší pevnosti pokles nebyl tak výrazný, čistý PP měl nejvyšší pevnost 398,30 N a PP/EG15 390,18 N. U vyšších koncentrací EG se hodnoty tažnosti při přetržení a nejvyšší pevnost dále snižovaly. Youngův modul se přidáním EG zvýšil, u čistého PP byla naměřena hodnota 1309,34 MPa a u směsi PP/EG15 byl Youngův modul 1749,86. Nejvyšší hodnotu modulu měla směs EG/PP 30 a to 2418,23 MPa.

Pomocí DSC byla naměřena teplota tání a teplota krystalizace. Teplota tání se u směsí s EG neměnila vzhledem k naměřené teplotě čistého PP, která byla 164,85 °C. U teploty krystalizace došlo k nárůstu teploty z 111,02 °C na 123,95 °C u PP/EG15, kdy EG může působit přispívat k heterogenní nukleaci PP.

Naměřené hodnoty tepelné vodivosti ukazují postupné zvyšování tepelné vodivosti se vzrůstajícím množstvím EG. Čistý PP měl tepelnou vodivost 0,190 W/mK. U směsí s EG byly hodnoty vodivosti 0,392, 0,455, 0,483, 0,524 W/mK u směsí PP/EG15, PP/EG22,5, PP/EG30, PP/EG42,5. Výsledky měření elektrické vodivosti ukazují, že u směsi s nejvyšší koncentrací plniva PP/EG42,5 došlo k překročení kritické koncentrace plniva (tzv. perkolačního prahu) a došlo ke skokovému nárůstu elektrické vodivosti. U čistého PP byla elektrická vodivost $9,26 \cdot 10^{-17} \text{ Scm}^{-1}$, s přidavkem EG se vodivost mírně zvyšovala na

$1,20 \cdot 10^{-17}$, $1,59 \cdot 10^{-16}$, $4,55 \cdot 10^{-16} \text{ Scm}^{-1}$ u směsí PP/EG15, PP/EG22,5 a PP/EG30. U směsi PP/EG42,5 byla elektrická vodivost již na hodnotě $6,25 \cdot 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$.

Hořlavost připravených směsí byla charakterizována pomocí kónického kalorimetru. Přídavkem retardéru hoření EG do PP došlo ke snížení hořlavosti. Ze směsí PP/EG nejlepších výsledků retardace hoření dosáhla směs PP/EG30, u které bylo naměřeno mARHE $191,89 \text{ kW/m}^2$, pHRR $290,67 \text{ kW/m}^2$, THR $99,48 \text{ MJ/m}^2$ a t_{ign} 19 sekund. Porovnání směsí s přidanými aditivami s PP/EG30 ukazuje, že nejlepší retardace hoření bylo dosaženo s použitím polyfosfátu amonného a nadouvadla v kombinaci s 22,5 % EG a 7,5 % polyfosfátu amonného a nadouvadla. Naměřeny byly hodnoty mARHE $186,38 \text{ kW/m}^2$, pHRR $224,03 \text{ kW/m}^2$, THR $85,34 \text{ MJ/m}^2$ a t_{ign} 18 sekund.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] KIM, Yukyung, Sanghyuck LEE a Hyeonseok YOON. Fire-Safe Polymer Composites: Flame-Retardant Effect of Nanofillers. *Polymers*. 2021, **13**(4). ISSN 2073-4360. doi:10.3390/polym13040540.
- [2] ILYAS, R. A., S. M. SAPUAN, M. R. M. ASYRAF, et al. Polymer Composites Filled with Metal Derivatives: A Review of Flame Retardants. *Polymers*. 2021, **13**(11), ISSN 2073-4360. doi:10.3390/polym13111701.
- [3] VERUNÁČOVÁ, Tereza. *Hasicí účinnost vodní mlhy*. Praha, 2021. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [4] WYPYCH, George. *Handbook of Flame Retardants*. Toronto: ChemTec Publishing, 2021. ISBN 978-1-927885-69-7.
- [5] SEIDI, Farzad, Elnaz MOVAHEDIFAR, Ghasem Naderi, Vahideh AKBARI, Franck DUCOS, Ramin SHAMSI, Henri VAHABI, and Mohammad R. SAEB. Flame Retardant Polypropylenes: A Review. *Polymers*, 2020, 12 (8). doi:10.3390/polym1208170.
- [6] TOLINSKI, Michael. Flame-Retarding Additives. *Additives for Polyolefins*. Elsevier, 2015, 2015, s. 44-56. ISBN 9780323358842. 10.1016/B978-0-323-35884-2.00005-3.
- [7] POHOŘELSKÁ, Denisa. *Mechanické vlastnosti kompozitů na bázi polypropylen/dřevní moučka*. Zlín, 2012. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [8] LI, Ruilong, Na WANG, Zhuyu BAI, Shaopeng CHEN, Jianbing GUO a Xiaolang CHEN. Microstructure design of polypropylene/expandable graphite flame retardant composites toughened by the polyolefin elastomer for enhancing its mechanical properties. *RSC Advances*. 2021, **11**(11), 6022-6034. ISSN 2046-2069. doi:10.1039/D0RA09978C.
- [9] STEC, Anna a Richard HULL. *Fire toxicity*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2010. ISBN 978-1-84569-502-6.
- [10] HULL, T. Richard; Baljinder K. KANDOLA, *Fire retardancy of polymers: new strategies and mechanisms*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2009. ISBN 978-0-85404-149-7.
- [11] URSER, David A., Robert L. MAYNARD a James C. WAKEFIELD. Toxicology, Survival and Health Hazards of Combustion Products. *Toxicology, Survival and Health*

Hazards of Combustion Products. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2016, 310-355. ISBN 978-1-84973-569-8.

[12] BOURBIGOT, Serge a Sophie DUQUESNE. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities. *Journal of Materials Chemistry*. 2007, **17**(22). ISSN 0959-9428. doi:10.1039/b702511d.

[13] PETROVÁ, Šárka., Petr, SOUDEK. Tomáš, VANĚK. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické listy*. 2015, 109, 9, 679-686.

[14] HULL, T. Richard, Artur WITKOWSKI a Luke HOLLINGBERRY. Fire retardant action of mineral fillers. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, **96**(8), 1462-1469. ISSN 01413910. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.05.006

[15] JANOŠOVÁ, Monika. *Aditiva užívaná pro snížení hořlavosti styrenových kopolymerů*. Zlín, 2009. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[16] GILBERT, Marianne. *Brydson's Plastics Materials*. 8. Cambridge: Elsevier, 2017. ISBN 978-0-323-35824-8.

[17] KARAL, Martin. *Retardéry hoření pro lehčený polystyren*. Zlín, 2020. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[18] LIU, Quanyi, Donghui WANG, Zekun LI, Zhifa LI, Xiaoliang PENG, Chuanbang LIU, Yu ZHANG a Penglun ZHENG. Recent Developments in the Flame-Retardant System of Epoxy Resin. *Materials*. 2020, **13**(9). ISSN 1996-1944. doi:10.3390/ma13092145.

[19] LEVINȚA, Nicoleta, Zina VULUGA, Mircea TEODORESCU a Mihai Cosmin COROBEA. Halogen-free flame retardants for application in thermoplastics based on condensation polymers. *SN Applied Sciences*. 2019, **1**(5). ISSN 2523-3963. doi:10.1007/s42452-019-0431-6.

[20] LUDVÍKOVÁ VIZENTOVÁ, Denisa. *Příprava a vlastnosti polymerních směsí s obsahem retardéru hoření na bázi bóru*. Zlín, 2019. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[21] WANG, Yintao, Feng WANG, Quanyao DONG, et al. Core-shell expandable graphite aluminum hydroxide as a flame-retardant for rigid polyurethane foams. *Polymer Degradation and Stability*. 2017, **146**, 267-276. ISSN 01413910. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2017.10.017.

- [22] PAPASPYRIDES, Constantine D. a Pantelis KILIARIS. *Polymer Green Flame Retardants*. Athens: Elsevier, 2014. ISBN 978-0-444-53808-6.
- [23] DOWBYSZ, Adriana, Mariola SAMSONOWICZ a Bożena KUKFISZ. Modification of Glass/Polyester Laminates with Flame Retardants. *Materials*. 2021, **14**(24). ISSN 1996-1944. doi:10.3390/ma14247901.
- [24] SCHARTEL, Bernhard. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?. *Materials*. 2010, **3**(10), 4710-4745. ISSN 1996-1944. doi:10.3390/ma3104710.
- [25] K. SHEN, Kelvin. Review of Recent Advances on the Use of Boron-based Flame Retardants. *Polymer Green Flame Retardants*. 2014(11), 367-388.
- [26] FENG, Cai-min, Yi ZHANG, Dong LANG, Si-wei LIU, Zhen-guo CHI a Jia-rui XU. Flame Retardant Mechanism of a Novel Intumescent Flame Retardant Polypropylene. *Procedia Engineering*. 2013, **52**, 97-104. ISSN 18777058. doi:10.1016/j.proeng.2013.02.112.
- [27] FU, S., P. SONG a X. LIU. Thermal and flame retardancy properties of thermoplastics/natural fiber biocomposites. *Advanced High Strength Natural Fibre Composites in Construction*. Elsevier, 2017, 2017, s. 479-508. ISBN 9780081004111. doi:10.1016/B978-0-08-100411-1.00019-4.
- [28] MAZELA, Bartłomiej, Anyelkis BATISTA a Wojciech GRZEŚKOWIAK. Expandable Graphite as a Fire Retardant for Cellulosic Materials—A Review. *Forests*. 2020, **11**(7). ISSN 1999-4907. doi:10.3390/f11070755.
- [29] YAN, Qi-Long, Michael GOZIN, Feng-Qi ZHAO, Adva COHEN a Si-Ping PANG. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale*. 2016, **8**(9), 4799-4851. ISSN 2040-3364. doi:10.1039/C5NR07855E.
- [30] NOVOZHILOV, Vasily, Paul JOSEPH, Keiichi ISHIKO, Toru SHIMADA, Hui WANG a Jun LIU. Polymer Combustion as a Basis for Hybrid Propulsion: A Comprehensive Review and New Numerical Approaches. *Energies*. 2011, **4**(10), 1779-1839. ISSN 1996-1073. doi:10.3390/en4101779.
- [31] GUO, Chuigen, Lin ZHOU a Jianxiong LV. Effects of Expandable Graphite and Modified Ammonium Polyphosphate on the Flame-Retardant and Mechanical Properties of

Wood Flour-Polypropylene Composites. *Polymers and Polymer Composites*. 2013, **21**(7), 449-456. ISSN 0967-3911. doi:10.1177/096739111302100706.

[32] LIŠKOVÁ, Michaela. *Charakterizace hořlavosti polymerních směsí s přidavkem retardéru hoření na bázi křemíku*. Zlín, 2021. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[33] HANNA, A.A., M.A. NOUR, E.R. SOUAYA, M.A. SHERIEF a A.S. ABDELMOATY. Studies on the flammability of polypropylene/ammonium polyphosphate and montmorillonite by using the cone calorimeter test. *Open Chemistry*. 2018, **16**(1), 108-115. ISSN 2391-5420. doi:10.1515/chem-2018-0013.

[34] AMPO, E. Alfredo. *SELECTION OF POLYMERIC MATERIALS: How to Select Design Properties from Different Standards*. Norwich: Williani Andrew, 2008. ISBN 978-1-5231-2703-0.

[35] FOJTÍK, Vilém. *Index hořlavosti a zapalitelnosti u vybraných typů polymerních materiálů*. Zlín, 2017. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.

[36] TOMIAK, Florian, Klaus RATHBERGER, Angelina SCHÖFFEL a Dietmar DRUMMER. Expandable Graphite for Flame Retardant PA6 Applications. *Polymers*. 2021, **13**(16). ISSN 2073-4360. doi:10.3390/polym13162733.

[37] CAMINO, G. a L. COSTA. Performance and mechanisms of fire retardants in polymers—A review. *Polymer Degradation and Stability*. 1988, **20**(3-4), 271-294. ISSN 01413910. doi:10.1016/0141-3910(88)90073-0.

[38] ZHENG, Chao, Dongfang LI a Monica EK. Cellulose-fiber-based insulation materials with improved reaction-to-fire properties. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*. 2017, **32**(3), 466-472. ISSN 2000-0669. doi:10.3183/npprj-2017-32-03-p466-472.

[39] SCHARTEL, Bernhard. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms—Old Hat or a Starting Point for Future Development?. *Materials*. 2010, **3**(10), 4710-4745. ISSN 1996-1944. doi:10.3390/ma3104710.

[40] YANG, Xuping, Wenbin YANG, Jinghui FAN, Juying WU a Kai ZHANG. Effects of molding on property of thermally conductive and electrically insulating polyamide 6-based composite. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 2018, **32**(9), 1190-1203. ISSN 0892-7057. doi:10.1177/0892705718794792.

- [41] ZHANG, Xiao-Liang, Hong-Ji DUAN, Ding-Xiang YAN, Li-Quan KANG, Wei-Qin ZHANG, Jian-Hua TANG a Zhong-Ming LI. A facile strategy to fabricate microencapsulated expandable graphite as a flame-retardant for rigid polyurethane foams. *Journal of Applied Polymer Science*. 2015, **132**(31). ISSN 00218995. doi:10.1002/app.42364.
- [42] CHIANG, Chin-Lung a Shu-Wei HSU. Novel epoxy/expandable graphite halogen-free flame retardant composites—preparation, characterization, and properties. *Journal of Polymer Research*. 2010, **17**(3), 315-323. ISSN 1022-9760. doi:10.1007/s10965-009-9318-3.
- [43] LI, Zhenzhong a Baojun QU. Flammability characterization and synergistic effects of expandable graphite with magnesium hydroxide in halogen-free flame-retardant EVA blends. *Polymer Degradation and Stability*. 2003, **81**(3), 401-408. ISSN 01413910. 10.1016/S0141-3910(03)00123-X.
- [44] ŠMACH, Petr. *Modifikace polymerních materiálů ionizujícím beta zářením za účelem změny jejich vlastností*. Zlín, 2014. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [45] BRAGA, Carlos Isidoro, Mirabel Cerqueira REZENDE a Michelle Leali COSTA. Methodology for DSC calibration in high heating rates. *Journal of Aerospace Technology and Management*. 2011, **3**(2), 179-192. ISSN 21759146. doi:10.5028/jatm.2011.03021911.
- [46] MAZÁČOVÁ, Veronika. *Možnosti aplikace metody DSC*. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze.
- [47] CLARKE, A R a C N EBERHARD. *Microscopy Techniques for Materials Science*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002, s. 358-409. ISBN 978-1-85573-587-3.
- [48] BĚTÍK, Martin. *Metody studia morfologie nanokompozitů polymer/jíl*. Zlín, 2006. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [49] HRUBÁ, Kateřina. *Metodologie přípravy vzorků pro transmisní elektronovou mikroskopii*. Zlín, 2015. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [50] SIMET, Martin. *Laboratorní měření tepelné vodivosti látek*. Liberec, 2014. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci.
- [51] PELÍŠKOVÁ, Michaela a PETR Sába. Vliv lehčené struktury na elektrické vlastnosti polymerních kompozitů s elektrovodivými plnivými. *Chem. Listy*. **2012**(106), 1104-1109.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PP	polypropylen
CO	oxid uhelnatý
HCN	kyanovodík
CO ₂	oxid uhličitý
F	fluor
Cl	chlor
Br	brom
I	jód
EG	expandovatelný grafit
IFR	intumescentní retardéry hoření
POP	perzistentní organická látka
BDE	bromované difenylethery
PBDE	polybromované difenylethery
TBBPA	tetrabrombisfenol A
PE	polyethylen
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
EVA	ethylenvinylacetát
PET	polyethylentereftalát
PC	polykarbonát
PA6	polyamid 6
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
LOI	limitní kyslíkové číslo
HRR	rychlost uvolňování tepla
TTI	doba vznícení

MLR rychlost ztráty hmotnosti
THR celkově uvolněné teplo
TSP celková produkce kouře
 t_{ign} čas do zapálení
mARHE maximální emise tepla (mARHE
pHRR hodnota peaku HRR
ATH hydroxid hliníku
TGA termogravimetrická analýza
CNT uhlíkové nanotrubičky
M-APP 3-(methylakryloxyl)propyltrimethoxysilan)
WPC kompozit dřevo-polypropylen
 T_m teplota tání
 T_c teplota krystalizace
SEM skenovací elektronová mikroskopie
TEM transmisní elektronová mikroskopie
DSC diferenciální skenovací kalorimetrie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Typický spalovací cyklus zahrnující komplexní spojení energetické zpětné vazby z plamene na hořlavé produkty degradace [1]	11
Obrázek 2 Trojúhelník hoření [4]	12
Obrázek 3 Strukturní vzorec PP [7]	12
Obrázek 4 Vliv fáze požáru na produkci toxického plynu [10]	14
Obrázek 5 Různé formy uhlíkových nanomateriálů [29]	23
Obrázek 6 Schéma expanze expandovatelného grafitu [28]	24
Obrázek 7 Zařízení pro stanovení kyslíkového čísla [18]	25
Obrázek 8 Schéma kónického kalorimetru [1]	27
Obrázek 9 Typická křivka z kónického kalorimetru zobrazující čas vznícení, čas extinkce, maximální rychlost uvolňování tepla a celkové uvolňování tepla. [1]	28
Obrázek 10 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s hodnotami THR a FIGRA [32]	29
Obrázek 11 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase s hodnotami HRR _{max} , ARHE a mARHE [32]	30
Obrázek 12 Vertikální testovací zařízení UL 94 [1]	31
Obrázek 13 TG (termogravimetrické) křivky synergického izolačního materiálu zpomalujícího hoření (SYIM) a expandovatelného grafitového izolačního materiálu (EGIM) [28]	33
Obrázek 14 Derivované křivky synergického izolačního materiálu zpomalujícího hoření (SYIM) a expandovatelného grafitového izolačního materiálu (EGIM) [28]	33
Obrázek 15 Rychlost uvolňování tepla (HRR) v průběhu času, při intenzitách tepelného toku 35, 50, 65 kW/m ² pro (A) sušené vzorky (B) vlhké vzorky. [36]	34
Obrázek 16 Křivky HRR (a), THR (b), TSP (c) a ztráty hmoty (d) WPC [31]	36
Obrázek 17 Křivky tahového napětí a deformace PP/nEG20/POE s různými obsahy POE: (a) 0 hmot. %, (b) 5 hmot. %, (c) 10 hmot. %, (d) 15 hmot. %, (e) 20 hmot. %. [8]	37
Obrázek 18 DSC křivky tání (vlevo) a krystalizace (vpravo) čistých kompozitů PP a PP/nEG20/POE s různými obsahy POE: (a) čistý PP, (b) 0 hmot. %, (c) 5 hmot. %, (d) 10 hmot. %, (e) 15 hmot. %, (f) 20 hmot. %. [8]	38
Obrázek 19 Podmínky při kompaundaci PP s expandovatelným grafitem s využitím laboratorního dvoušneku	44
Obrázek 20 Použitý lis (A), nastavení teploty lisu (B), vysekávání tělísek pro tahové zkušky (C)	45
Obrázek 21 Použitý hnětič Brabender	46
Obrázek 22 Použitý přístroj Testometric M350-GCT	48
Obrázek 23 Tahové křivky vzorků čistého PP	48
Obrázek 24 Tahové křivky vzorků PP/EG15	49
Obrázek 25 Tahové křivky vzorků PP/EG22,5	50

Obrázek 26 Tahové křivky vzorků PP/EG30	51
Obrázek 27 Tahové křivky vzorků PP/EG42,5	52
Obrázek 28 Zkušební tělíska (A) čistého PP a (B) PP/EG22,5 před a po zkoušce	53
Obrázek 29 DSC křivky krystalizace čistého PP a směsí PP/EG	55
Obrázek 30 DSC křivky tání čistého PP a směsí PP/EG	56
Obrázek 31 EG před (A) a po (B) vystavení 400 °C při zvětšení 200x.....	58
Obrázek 32 EG před (A) a po (B) vystavení 400 °C při zvětšení 500x.....	58
Obrázek 33 Analyzátor tepelné vodivosti – C-Therm technologies, model TCi.....	59
Obrázek 34 Sloupcový graf tepelné vodivosti PP a směsí PP/EG.....	60
Obrázek 35 Elektrometr KEITHLEY 6517B	62
Obrázek 36 Sloupcový graf rychlosti emise tepla na čase čistého PP, směsí PP/EG a směsí PP/EG22,5 s různými aditivy.....	64
Obrázek 37 Sloupcový graf velikosti paku HRR čistého PP, směsí PP/EG a směsí PP/EG22,5 s různými aditivy	65
Obrázek 38 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase u čistého PP a směsí PP/EG	66
Obrázek 39 Graf závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase směsí PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivy	66
Obrázek 40 Detail grafu závislosti rychlosti uvolňování tepla na čase směsí PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivy.....	67
Obrázek 41 Graf závislosti celkově uvolněného tepla na čase u čistého PP a směsí PP/EG	68
Obrázek 42 Graf závislosti celkově uvolněného tepla na čase směsí PP/EG30 a PP/EG22,5 s různými aditivy	68

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Limitní kyslíková čísla některých polymerů [30].....	26
Tabulka 2 Hodnoty z kónického kalorimetru pro WPC [31].....	36
Tabulka 3 : Mechanické vlastnosti PP/nEG20 a PP/nEG20/POE s různými obsahy POE [8]	38
Tabulka 4 DSC data kompozitů PP/nEG20 a PP/nEG20/POE s různými obsahy POE [8]	39
Tabulka 5 Připravené směsi PP a PP/EG.....	44
Tabulka 6 Složení vzorků s aditivou.....	46
Tabulka 7 Tahové vlastnosti čistého PP	49
Tabulka 8 Tahové vlastnosti PP/EG15	49
Tabulka 9 Tahové vlastnosti PP/EG22,5	50
Tabulka 10 Tahové vlastnosti PP/EG30	51
Tabulka 11 Tahové vlastnosti PP/EG42,5	52
Tabulka 12 Přehled výsledků tahových zkoušek	52
Tabulka 13 Výsledky teplot krystalizace a tání z DSC	56
Tabulka 14 Tepelná vodivost PP a směsi PP/EG	60
Tabulka 15 Elektrická vodivost PP a směsi PP/EG	62
Tabulka 16 Výsledky naměřené na kónickém kalorimetru	63