

Aditiva užívaná pro snížení hořlavosti styrenových kopolymerů

Monika Janošová

Bakalářská práce
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

nascannované zadání s. 1

nascannované zadání s. 2

ABSTRAKT

V rámci této bakalářské práce jsou objasněny základní pojmy týkající se hoření polymerů. Je popsán obecný princip hoření a možnosti jeho ovlivnění s ohledem na styrenové kopolymery především houževnatý polystyren (HIPS) a akrylonitril-butadien-styren (ABS). Práce popisuje jednotlivé typy retardérů hoření a snaží se zachytit novinky ve vývoji v této oblasti. V závěru je podán přehled aditiv užívaných pro snížení hořlavosti styrenových kopolymerů a je uveden přehled jejich výrobců.

Klíčová slova:

Polystyren, kopolymery styrenu, HIPS, ABS, hořlavost, retardér hoření.

ABSTRACT

In this bachelor work, the fundamental terms of polymer combustion are explained. There are general principle of combustion and possibility its influence described here. The main are of interest are flame retardants of styrene copolymers: high impact polystyrene (HIPS) and acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS). Next flame retardant types and the news in this research area are mentioned. At the end, list of flame retardant additives used in polystyrene copolymers is shown as well as their producers.

Keywords:

Polystyrene, styrene copolymers, HIPS, ABS, flammability, flame retardant.

Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala vedoucí mé bakalářské práce ing. Aleně Kalendové, Ph. D., která mi s prací pomohla a bez níž by tato práce nevznikla.

Také bych ráda poděkovala své rodině a to především rodičům a bratrovi, za pomoc a podporu při studiu.

Motto

Einstein Albert: Jak vzniká vynález? To všichni vědí, že je něco nemožné, a pak se objeví nějaký blázen, který neví, že je to nemožné, a udělá vynález.

Prohlašuji, že jsem na bakalářské/diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně 28.5.2009

.....

Podpis bakaláře

OBSAH

ÚVOD	8
I TEORETICKÁ ČÁST	9
1 STYRENOVÉ POLYMERY	10
1.1 VÝVOJ POLYSTYRENOVÝCH PLASTŮ	10
1.2 POLYSTYREN (PS)	11
1.2.1 Vlastnosti PS	11
1.3 MODIFIKOVANÉ POLYSTYRENY	12
1.3.1 Houževnatý polystyren (HIPS).....	13
1.3.1.1 Příprava a vlastnosti houževnatých polystyrenů	14
1.3.2 Akrylonitril-butadien-styren (ABS)	15
1.3.2.1 Příprava a vlastnosti ABS	16
1.3.3 Styren-akrylonitril (SAN).....	18
1.3.3.1 Příprava a vlastnosti SAN.....	18
2 HOŘLAVOST POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	19
2.1 TŘÍDY HOŘLAVOSTI.....	19
2.2 HOŘENÍ POLYMERŮ	20
2.3 TERMO-OXIDAČNÍ DEGRADACE KOPOLYMERŮ STYRENU	22
2.4 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	23
2.4.1 Mechanismy retardace hoření.....	24
2.4.2 Způsoby úpravy polymerů proti hoření	25
2.4.3 Požadavky na retardéry hoření	26
2.4.4 Klasifikace retardérů hoření	26
2.4.4.1 Minerální retardéry hoření (anorganické retardéry).....	27
2.4.4.2 Halogenované retardéry hoření	30
2.4.4.3 Retardéry založené na fosforové bázi	32
2.4.4.4 Retardéry na bázi dusíku.....	34
2.4.4.5 Retardéry na bázi křemíku	34
2.4.4.6 Retardéry hoření na bázi nanočástic	37
2.4.4.7 Pěnotvorné ochranné systémy.....	41
2.4.4.8 Speciální materiály.....	42
3 MOŽNOSTI POUŽITÍ RETARDÉRŮ HOŘENÍ	43
4 FIRMY VYRÁBĚJÍCÍ RETARDÉRY HOŘENÍ	44
II PRAKTICKÁ ČÁST	46
5 TĚKAVOST RETARDÉRŮ	47
5.1 POUŽITÉ RETARDÉRY HOŘENÍ.....	47
5.2 PODMÍNKY EXPERIMENTU	52
5.3 VÝSLEDKY EXPERIMENTU	53
5.3.1 Hmotnostní úbytek retardéru hoření – těkavost	53

5.4 STÁLEBAREVNOST RETARDÉRŮ HOŘENÍ	56
ZÁVĚR	58
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	59
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
SEZNAM OBRÁZKŮ	65
SEZNAM TABULEK.....	67
SEZNAM GRAFŮ	68
SEZNAM PŘÍLOH.....	69

ÚVOD

Polymery se nacházejí v našem okolí v hojném měřítku. Jejich neustálý růst spotřeby ve stavebnictví, elektrotechnice, obalové technice atd. je podmíněn jejich vhodnými vlastnostmi. Tento růst sebou přináší i zvýšení nebezpečí z hlediska vzniku požáru.

Díky vysokému obsahu uhlíku a vodíku jsou polymery vysoce hořlavé látky. Účinkem tepla na polymerní látku dochází k mnoha fyzikálním a chemickým změnám. V přítomnosti kyslíku a za specifických podmínek začíná proces hoření. Navíc je hoření polymerů často doprovázeno odkapáváním taveniny, tvorbou dýmu a toxických zplodin. Během hoření dochází k deformaci tvaru výrobku, k roztavení polymeru a k hoření uvolněných zplodin. Tato fakta vedla k vývoji systémů, jejichž úkolem je snížit hořlavost polymerů tzv. retardérů hoření. V současnosti je vývoj v oblasti retardace hoření urychlován tlakem ekologických organizací, které poukazují na nebezpečnost některých používaných samozhášecích aditiv.

Mezi čtyři nejčastěji používané polymery patří i polystyren (PS) a jeho kopolymery např. akrylonitril-butadien-styren (ABS). Tyto materiály se používají na výrobu domácích spotřebičů, různých pouzder, skříní elektropřístrojů a v automobilovém průmyslu, kde jsou kladeny zvýšené nároky na jejich hořlavost.

Z hlediska hořlavosti jsou polystyren a jeho kopolymery vysoce hořlavé. Polystyren při vyšších teplotách měkne a taví se, je snadno zápalný a značně hořlavý. Největší problém při jeho hoření představuje fakt, že se roztéká, tvoří bublinky, odkapává v podobě hořících kapek a tím může způsobit vážné zranění a šíření požáru. Při jeho hoření vznikají vznětlivé a toxické plyny, což dále jeho retardaci hoření ztěžuje.

Bakalářská práce se snaží nabídnout obecný přehled o principech hoření a v současnosti dostupných retardačních systémech. Její součástí je i nastínění možnosti retardace hoření u polymerů na bázi styrenu.

Množství informací, které je potřeba předložit je obrovské. Z tohoto důvodu je práce rozdělena do několika kapitol. První kapitola se soustředí na polystyren a kopolymery styrenu. Ve druhé kapitole se pojednává obecně o hořlavosti, mechanismech retardace a retardačních systémech. Součástí BP je i kapitola poskytující několik informací o firmách působících na trhu retardérů hoření. Poslední kapitola je věnována praktickému experimentu, stanovení těkavosti vybraných retardérů hoření.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 STYRENOVÉ POLYMERY

Styrenové polymery jsou látky, které vznikají chemickou reakcí z monomeru styrenu. A to z homopolymeru styrenu až k termoplastům na bázi statistických kopolymerů styrenu s nejrůznějšími monomery, sledových kopolymerů styrenu s butadienem známých jako termoplastické elastomery, statistických kopolymerů s dieny, které jsou typickými kaučuky. [1]

1.1 Vývoj polystyrenových plastů

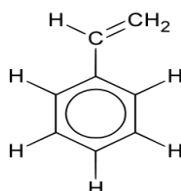
Styren byl objeven v roce 1831 a brzy na to byl popsán vznik polystyrenu. První z dnešního hlediska použitelný styren pochází z roku 1868. První polymerace styrenu v průmyslu byla popsána v roce 1900 a o jedenáct let později byl polystyren patentován jako termoplast. Jedním z nejdůležitějších kroků pro využití styrenu bylo objevení inhibitorů styrenu a retardace jeho polymerace. To umožnilo první pokus o komerční výrobu v USA. Pěnový polystyren byl vyroben poprvé v roce 1934 a o něco později byl připraven styren-akrylonitril. [1]

Po druhé světové válce probíhal rozvoj styrenových polymerů spíše v USA. V dalších letech byl polystyren poznamenán snahou zlepšit jeho houževnatost, nejprve směřováním s kaučuky a následně polymerací roztoku kaučuku ve styrenu. Již v roce 1948 byla zahájena výroba polymerů ABS směřováním kopolymeru SAN s kaučuky. Celý proces byl úspěšně dokončen v roce 1956 zavedením výroby roubovaného kopolymeru v emulzi a v roce 1964 také v suspenzi. [1]

Vývoj styrenových polymerů souvisí s vývojem technologií pro termoplasty. Polystyren byl prvním termoplastem zpracovaným vstřikováním. O pár let později se také začal používat pro výrobu vytlačování. Později byl zaveden jednostupňový způsob výroby pěnového polystyrenu vytlačováním desek a fólií. Vytlačovací technologie jsou zvláště důležité při zpracování houževnatých polystyrenů. V současné době dochází k rozvoji výrobních technologií a zpracování polymerů, dále se zaměřením na modifikace vyráběných materiálů. [1]

1.2 Polystyren (PS)

Homopolymer styrenu se průmyslově vyrábí již několik desítek let a vzniká polymerací styrenu. Lze ho připravit radikálovou, iontovou i stereospecifickou polymerací. Pro průmyslové využití je nejdůležitější příprava radikálovou polymerací. [2]



Obr. 1 Strukturální vzorec styrenu [3]

Polystyren je homopolymer styrenu, jehož řetězce mají nerozvětvenou strukturu. Při přípravě radikálovou polymerací zaujímají fenylové substituenty statisticky náhodnou polohu k rovině proložené řetězcem. Vazby řetězce jsou v konfiguraci trans. Důsledkem tohoto uspořádání je amorfní struktura. Díky substituci atomů vodíku základního uhlovodíkového řetězce fenylovými skupinami je řetězec ve srovnání s jinými řetězci obtížněji deformovatelný. Tomu odpovídá i vysoká teplota skelného přechodu. [1] V závislosti na relativní molekulové hmotnosti se mění většina důležitých vlastností. Proto je jejímu zjišťování věnována maximální pozornost při řízení polymeračních procesů a při optimalizaci vlastností. [2]

1.2.1 Vlastnosti PS

Standardní polystyreny se vyznačují výbornými optickými vlastnostmi (průhledné) a vysokým leskem. Styrenové polymery jsou jedny z nejkvalitnějších, co se týká elektroizolačních vlastností. Je to díky jejich nepolární molekulární struktuře a relativně vysoké chemické čistotě. [1] Nejsou vhodné na venkovní aplikace, neboť žloutnou a křehnou. Mají sklon k tvorbě trhlin koroze za napětím. Je to materiál tvrdý, ale křehký.

Co se týče tepelné stability a hořlavosti. Je to tepelně stálý polymer maximálně do 90 °C, pak měkne a taví se, a od 280 °C dochází k rozkladu. Je snadno zápalný a značně hořlavý. Při hoření měkne a roztéká se, tvoří bublinky, po zapálení odkapává v podobě hořících

kapek. Při hoření se uvolňují saze a hustý černý dým, mírně nasládlý, připomínající svítivý plyn. Polystyrénový prach se vzduchem je výbušný. Zahříváním nad teplotu 320 °C se PS rozkládá velkou měrou depolymerací na monomerní styren a malé množství dimeru, což se využívá i při zpracování odpadního PS. [4]

1.3 Modifikované polystyreny

Nejstaršími, nejznámějšími a nejvýznamnějšími termoplasty, které jsou modifikovány přídavkem kaučuku, jsou houževnatý polystyren a ABS.

Během minulých desetiletí vznikaly postupně čtyři základní skupiny modifikovaných polystyrenových plastů:

- houževnatý polystyren (HIPS), který se vyznačuje tím, že má zvýšenou houževnatost;
- kopolymer ABS, mající jak zvýšenou houževnatost, tak chemickou odolnost;
- kopolymer SAN, se zlepšenou chemickou odolností;
- jako poslední lehčený polystyren, s nízkou střední hustotou a výbornými tepelně izolačními vlastnostmi.

Princip modifikace termoplastu elastomerem lze aplikovat i na jiné polymery. Studium morfologie elektronovým mikroskopem prokázala, že kaučuk a styrenový polymer jsou v systému jako oddělené fáze. Většinou jako mikrofázová struktura.

Díky dvoufázové struktuře dosahujeme optimálních výsledných vlastností, které v jednom materiálu spojuje tuhost polystyrenu a houževnatost elastomeru. Proto se musíme při přípravě snažit o vzájemnou kompatibilitu obou složek.

Předpověď vzájemné mísitelnosti dvou polymerů je možná na základě parametru rozpustnosti δ , zavedeného Hildebrandem. [5]

$$\delta = CED = \frac{\Delta H_{\text{výp}} - RT}{V_{m.kap}}$$

$H_{\text{výp}}$vypařovací teplo [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Runiverzální plynová konstanta [$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$]

Tteplota [K]

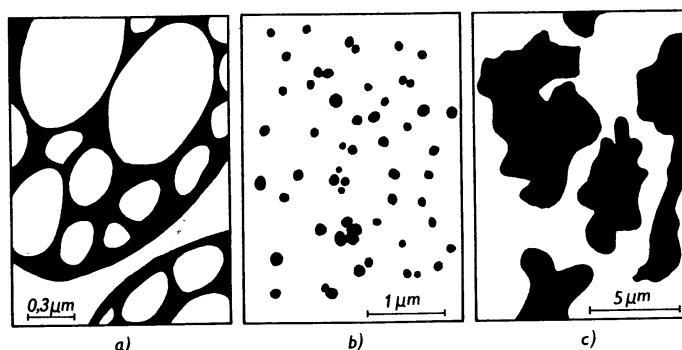
$V_{m.}$molární objem [m^3]

[6]

Kde CED označuje tzv. hustotu kohezní energie v MJm^{-3} . Chemicky příbuzné molekuly mají podobné δ , a proto sníženou tendenci k separaci.

Ukazuje se, že ani dokonalá mísitelnost ani úplná nesnášenlivost dané dvojice polymerů není žádoucí. Ve směsi dvou úplně mísitelných polymerů dochází spíše ke změkčení tuhého materiálu a ne ke zvýšení houževnatosti. Výsledné vlastnosti jsou určitým průměrem vlastností obou složek a v mnoha ohledech obdobné vlastnostem statistického kopolymery stejného složení.

Kopolymery s malým obsahem styrenu se svými vlastnostmi řadí ke kaučukům, s velkým podílem mají charakter termoplastů. [1]



Obr. 2 Mikrofázová struktura houževnatých polystyrenových plastů

a – houževnatý polystyren (suspenní), b – ABS (emulzní), c – houževnatý polystyren (mechanicky směšovaný), kaučuková fáze - černá, polystyrenová fáze – bílá. [5]

1.3.1 Houževnatý polystyren (HIPS)

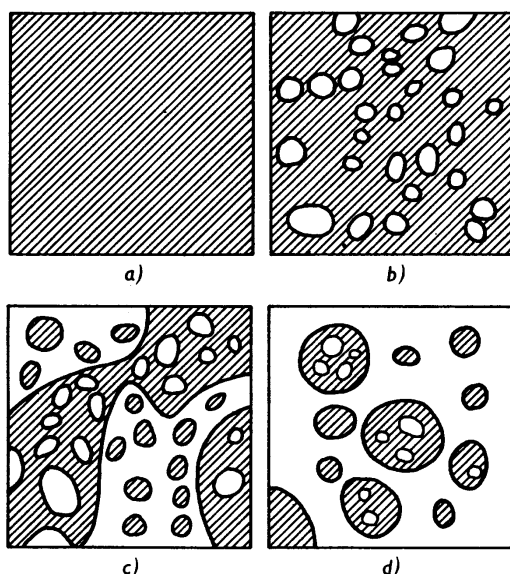
Houževnatý polystyren představuje polystyren modifikovaný kaučukovou složkou. Hlavní složku představuje styren, který může být v některých případech nahrazen methylstyrenem. Kaučukovou složku tvoří polymery a kopolymery dienů, nejčastěji butadieny. Pokud je styren kopolymerován s jiným komonomerem, pak tyto sloučeniny již nezahrnujeme do houževnatých polystyrenů. Houževnaté polystyreny se vyznačují zvýšenou rázovou houževnatostí v porovnání se standardním PS. Obsah kaučuku se většinou pohybuje okolo 5 %, u některých typů může být i více. [1]

1.3.1.1 Příprava a vlastnosti houževnatých polystyrenů

Výroba se provádí buď mechanickým směřováním za vhodných podmínek nebo roubováním na kaučuk pomocí technologie polymerace v bloku či suspenzi.

Při přípravě mechanickým směšováním s kaučukem se vychází z homopolymeru styrenu. Abychom dosáhli alespoň vyhovující houževnatosti výsledného materiálu je nutná alespoň omezená snášlivost kaučuku s polystyrenem. Toto splňují butadien-styrenové kaučuky připravené radikálovou polymerací v emulzi. Pokud použijeme kaučuky s 23–30 % vázaného styrenu dosáhneme určitého kompromisu. Samotné směšování se provádí na různých typech zařízení např. diskontinuální nebo kontinuální hnětiče různé konstrukce nebo vyhřívané dvouválce. Homogenita produktu ve výsledku závisí na účinnosti míchacího zařízení. Výše zmíněná technologie se dnes už moc nevyužívá. Vhodná je spíše k finálním úpravám vlastností houževnatého polystyrenu.

V dnešní době se nejvíce používá příprava houževnatého polystyrenu pomocí roubování. Počáteční fáze jsou jak u mechanického směšování, tak u roubování podobné. Kaučuk ve formě drti se nejdříve rozpustí ve styrenu. Celý proces probíhá v dusíkaté atmosféře. Roztok polybutadienu se dále přesouvá do reaktoru, kde dochází k předpolymeraci. Ta se iniciuje buď termicky, nebo vhodným iniciátorem. V této fázi se většinou také přidává regulátor relativní molekulové hmotnosti. Při dosažení konverze 2–3 % dochází k zakalení roztoku a dojde k separaci fází a systém vytváří emulzi. Na fázovém rozhraní se kumuluje roubovaný polymer. Následnou polymerací se mění poměr fází, polystyrenová roste na úkor polybutadienové. V oblasti vyšší konverze dochází k inverzní fázi: dispergovanou fází se stává roztok polybutadienu ve styrenu a kontinuální fází je roztok polystyrenu ve styrenu. K tomuto stavu dojde jen za podmínek dostatečného inverzního míchání, neboli musí být překročena určitá smyková rychlost. V této oblasti je charakteristickým prvkem tvorba vícenásobných emulzí. Proces předpolymerace považujeme za ukončený při dosažení 30–40 % konverze. Abychom dosáhli dokončení polymerace, neboli převedení emulze v tuhou disperzi, musíme provést polymeraci buď v bloku, nebo v suspenzi. [2]



a – výchozí roztok polybutadienu ve styrenu,
 b – separace fází (částice roztoku polystyrenu ve styrenu jsou rozptýleny v kontinuální fázi tvořené roztokem polybutadienu ve styrenu),
 c – stadium inverze fází,
 d – stadium po inverzi fází (polybutadienové částice obsahující polystyrenové inkluze jsou rozptýleny v kontinuální fázi, tvořené roztokem polystyrenu ve styrenu).

Obr. 3 Průběh inverze fází při přípravě houževnatého polystyrenu [1]

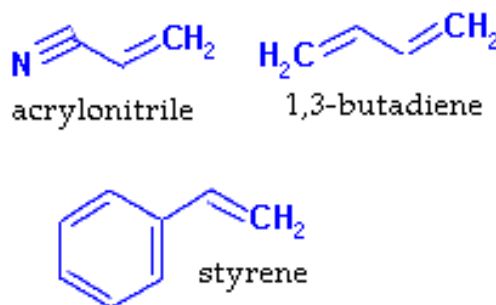
Nejdůležitější sledovanou vlastností je houževnatost. Komerčně jsou nabízené různé typy polymerů s různou houževnatostí, od málo houževnatých až po vysoce houževnaté typy a superhouževnaté, které mají srovnatelné vlastnosti s ABS. Čím vyšší houževnatost, tím vyšší obsah kaučuku. To se ale na druhé straně projeví menší tuhostí a zhoršením odolnosti proti stárnutí. Další řada vlastností se mění jen nepatrně a proto se jimi ani nezabýváme. Jsou zachovány příznivé elektrické a dielektrické vlastnosti, tepelné vlastnosti, odolnost proti vlhkosti. Ve výsledku lze konstatovat, že houževnaté polystyreny mají mnoho výhodných i několik nevýhodných vlastností jako je malá odolnost proti korozi za napětí v prostředí povrchově aktivních látek, vliv na odolnost proti stárnutí.

Oblast aplikace HIPS se stále rozšiřuje. Tento materiál proniká i do oborů, kde se dříve používaly jen klasické přírodní materiály.

1.3.2 Akrylonitril-butadien-styren (ABS)

Terpolymery ABS se zařadily do výroby asi před 60 lety. Byly vyvinuty v Americe pro zbrojní průmysl, který potřeboval lehký, houževnatý a tuhý konstrukční materiál. [5]

Název ABS je odvozen z počátečních písmen tří hlavních monomerů a to akrylonitrilu, butadienu a styrenu (Obr. 4).



Obr. 4 Strukturní vzorce složek ABS [7]

Nejde ovšem o statistický terpolymer, který by obsahoval v řetězcích v nahodilém uspořádání zakomponované všechny tři složky. Takový terpolymer lze připravit, ale zatím jen v laboratorním měřítku. [1]

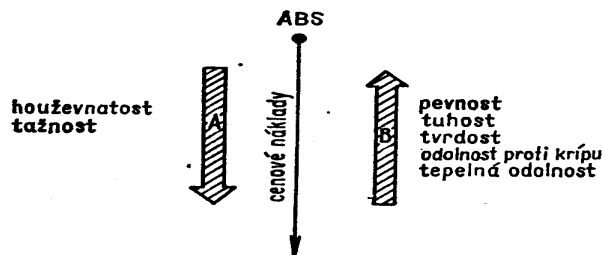
Polymery ABS jsou stejně jako HIPS dvoufázové systémy. V podstatě se jedná o modifikovaný kopolymer SAN kaučukem. Podíl kaučukovité složky v polymerech ABS je větší než u houževnatých polystyrenů. Běžně je to okolo 10–25 %. A někdy u speciálních typů i více procent. [1]

1.3.2.1 Příprava a vlastnosti ABS

ABS připravujeme podobně jako houževnaté polystyreny mechanickým směřováním nebo roubovanou polymerací. Technologicky použitelné jsou stejné techniky jako u HIPS. Oproti HIPS zde našly větší uplatnění emulzní postupy. Výrobu směšovaných typů můžeme rozdělit na směšování v tavenině a ve formě latexu. Roubované pak na emulzní technologie, emulzně suspenzní postup, technologie polymerace v bloku, postup emulzně blokový a blokově suspenzní postup. [5]

U běžných typů polymerů ABS jsou většinou dány procentuální zastoupení jednotlivých složek. Jednotlivé složky pak ve výsledku ovlivňují vlastnosti daného polymeru. Styren přispívá dobrou zpracovatelností, butadien vytváří základ houževnatosti a akrylonitril zlepšuje chemickou a tepelnou odolnost. Tyto materiály jsou neprůhledné, což je výsledkem rozdílných lomů fází.

Tento polymer dosahuje určitého optima všech obecně nejdůležitějších fyzikálně mechanických vlastností - tuhosti, houževnatosti a tepelné odolnosti. Což jsou stěžejní vlastnosti konstrukčních materiálů. Tyto vlastnosti jsou zachovány v různém poměru u všech typů ABS určených pro průmyslové využití.



Obr. 5 Schéma vztahu mechanických vlastností ABS k obsahovým složkám.

A – obsah butadienu, B – obsah styren-akrylonitrilu. [5]

Se stoupajícím obsahem styren-akrylonitrilu roste pevnost, tuhost, tvrdost, odolnost proti křípu a tepelná odolnost ABS. S klesajícím obsahem butadienu klesá houževnatost a tažnost. [5]

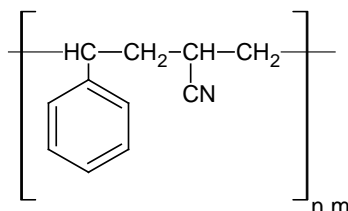
Polymery ABS se zpracovávají při různých teplotách a tepelné vlastnosti tohoto polymeru charakterizuje teplota skelného přechodu (88–128 °C). [8] Pokud bychom tento materiál dále zpracovávali, musíme jej předsoušet. Většinu finálních výrobků zpracováváme vstříkováním. Druhou nejrozšířenější technologií je vytlačování, ale využívá se také vyfukování a lisování. Jednou z nejmladších technologií je rotační tváření. [1]

Díky dobrým vlastnostem mají polymery ABS širokou aplikační oblast. ABS se nejčastěji využívá v automobilovém průmyslu. Ze základních polymerů ABS se dále vytvářejí speciální typy např. směšováním s PVC, čímž se odstraňují některé nežádoucí vlastnosti PVC. Výrobky z ABS lze pokovovat a mohou tak sloužit jako náhrada některých kovových součástí.

1.3.3 Styren-akrylonitril (SAN)

SAN obsahuje 22–27 % akrylonitrilu. Optimální je poměr styren:akrylonitril 75:25.

Struktura kopolymeru hlava – pata (statisticky). Polymer je zcela amorfní. [5]



Obr. 6 Strukturní vzorec SAN [9]

1.3.3.1 Příprava a vlastnosti SAN

SAN se vyrábí kontinuální blokovou polymerací za přídavku rozpouštědla (etylmetylketon, etylbenzen) termicky při 150° C do úplné konverze. Ze stékajícího filmu se odpaří zbylé monomery a rozpouštědlo, tavenina polymeru se vytlačuje ze dna reaktoru a ochlazená struna pokračuje do granulátoru. Emulzní polymerace se používá jen pro výrobu latexů určených k míchání s ABS. [5]

Oproti PS má SAN o 30–40 % vyšší rázovou houževnatost, vyšší tvrdost a pevnost. Je transparentní a odolný vůči olejům, má však vyšší nasákavost vody cca 0,3 % oproti PS < 0,1 %. Je průhledný. [5]

Používá se převážně jako organické sklo. [5] V praxi se vyztužuje skleněnými vlákny, používá se na technické výrobky v automobilovém průmyslu (kryty polohových a brzdových světel). Má rovněž sklon ke žloutnutí, zejména při vyšším obsahu akrylonitrilu. Zpracovává se vstřikováním a lisováním při 175–275° C. [1]

2 HOŘLAVOST POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Účinkem tepla na polymerní látku dochází k mnoha fyzikálním a chemickým změnám. V přítomnosti kyslíku a za specifických podmínek začíná proces hoření.

Hoření je relativně rychlý řetězový autokatalytický oxidačně redukční mechanismus, spojený s uvolňováním značného množství tepla a je doprovázen vyzařováním světla. [4]

Pokud hoří materiál, nehoří jeho pevná fáze, jak by se zdálo. Pevná fáze je pouze zdrojem malých fragmenntů molekul, které se z ní odpařují a míchají se vzduchem. Tato směs pak hoří.

Plasty obsahují ve větší míře především uhlík a vodík, dále kyslík, dusík, či halogeny. Dále kyslík, nebo dusík, dále například halogeny. Při termooxidaci vzniká CO_2 a voda. V případě požáru vzniká mnoho dalších, většinou toxických, látek. Jsou to například CO, aldehydy kyselin a jejich deriváty. Tyto látky působí toxicky dusivě nebo dráždivě na dýchací cesty, sliznice nebo pokožku. Tyto látky nepůsobí jen v bezprostředním okolí požáru, ale i ve vzdálenějším prostředí, kde jsou již částečně zředěny.

Základní požárně technické vlastnosti dělíme do tří základních skupin: vznětlivost, hořlavost a tvorba dýmu. [4]

2.1 Třídy hořlavosti

Materiály dělíme podle hořlavosti do 2 základních skupin podle normy podle ČSN 73 0823.

1. **Nehořlavé A** (např. kámen, břidlice, pískovec, žula, beton, cihly, tvárnice, dlaždice, sklo, minerální vlákna, litá PES podlahovina typu Dexamin)

2. **Hořlavé**

Tyto látky jsou dále řazeny do čtyř stupňů hořlavosti:

- hmoty stupně B – nesnadno hořlavé (PVC neměkčený - Novodur, Durofol B; polyesterový skelný laminát, desky z minerálních vláken).
- hmoty stupně C1 – těžce hořlavé (hoří jen za působení vnějšího zápalného zdroje a po jeho odstranění okamžitě zhasnou, např. dřeva listnatá jako dub a buk, foliová

podlahovina PVC Sloviplast VP-1 P, litá podlahovina polyesterová laminovaná - Fortit).

- hmoty stupně C2 – středně hořlavé (např. dřeva jehličnatá, pryžová podlahovina).
- hmoty stupně C3 – lehce hořlavé (např. dřevotřískové desky laminované, polyethylen, polypropylén, polystyrén, polyuretan). [4]

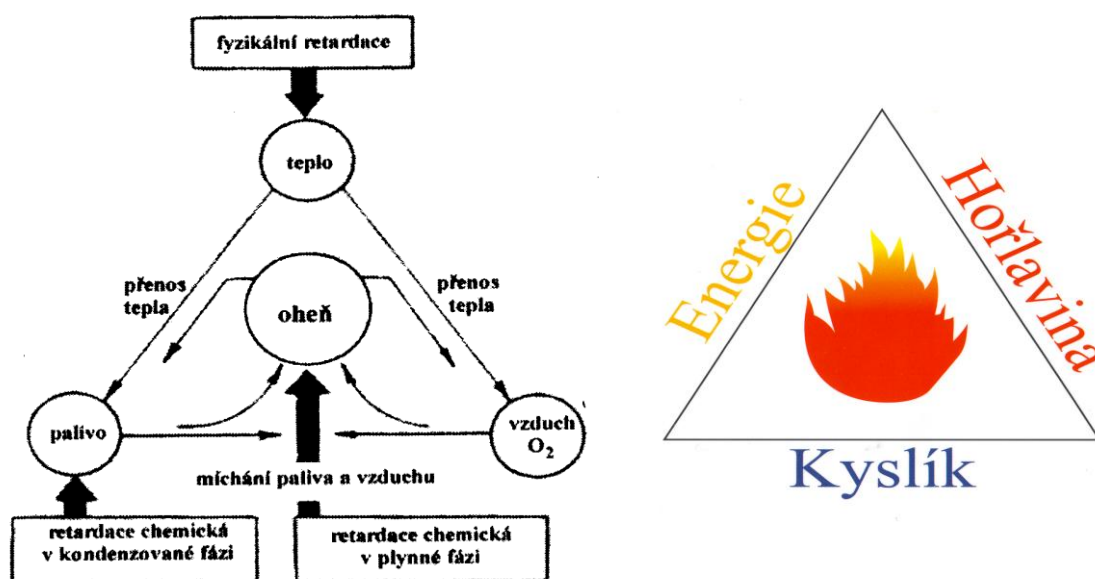
2.2 Hoření polymerů

Polymery jsou díky vysokému obsahu uhlíku a vodíku vysoce hořlavé. Navíc je hoření často doprovázeno odkapáváním taveniny, tvorbou dýmu a toxických zplodin. Během hoření lze rozeznat několik fází: deformace tvaru, roztavení plastu, zapálení plastu a jeho hoření. Tyto děje neprobíhají odděleně, ale vzájemně se prolínají. Při degradaci vznikají plyny, které se mohou vznítit. [10]

Reakce spalování zahrnuje dva faktory: jednu nebo více redukčních částí a oxysličovadlo představované kyslíkem ve vzduchu. Celý proces hoření začíná zvyšováním teploty materiálu účinkem tepla až do okamžiku, kdy se navodí rozštěpení polymeru. Těkavá složka polymeru se rozptýlí do vzduchu a vytvoří hořlavou plynnou směs. Tato plynná směs se zapálí, když je dosaženo teploty samovznícení uvolňováním tepla. To nastartuje další rozkladné reakce indukované v pevné fázi a vznikají další hořlavé produkty. Takto je udržován spalovací cyklus, který je popsán v zápalném trojúhelníku (Obr. 7). [10]

Zdrojem tepla může být příspěvek tepelné energie z externího tepelného zdroje, chemický proces indukovaný uvnitř materiálu nebo exotermická reakce. V polymerech závisí množství energie potřebné ke spalování také na fyzikálních charakteristikách materiálů. Tak např. polykrystalický termoplast při přidání tepla taje a kape. Energie procesu zde závisí na jeho tepelné kapacitě, entalpii tání a stupni krystalizace. V případě amorfních termoplastů, které nemají bod tání, vede teplo přímo k rozložení materiálu.

Energie poskytnutá systému při hoření musí být větší než vazebná energie mezi kovalentně spojenými atomy. Obecně je tepelná dekompozice výsledkem kombinace efektů tepla a přítomnosti kyslíku. Proto rozlišujeme tepelnou degradaci bez přítomnosti kyslíku a za přítomnosti kyslíku. [10]



Obr. 7 Zápalný trojúhelník – základní schéma principu hoření [10]

K vysvětlení procesu hoření lze použít teorii tvorby volných radikálů. Při působení teploty za přítomnosti kyslíku probíhá termooxidace a vznikají hydroperoxydy. [11]



Hydroperoxydy se dále disociují na volné radikály, které spouštějí řetězové reakce. Hydroperoxydy se tvoří snáze na terciárním uhlíku, jenž je reaktivnější. Množství a rychlost jejich vzniku závisí na funkční skupině vázané na tomto uhlíku. V případě elektronegativních skupin, -CN, -COOR, -Cl vznikají hydroperoxydy rychleji než u elektropozitivních skupin -CH₃, -C₂H₅. Vazbou kyslíku na atom uhlíku se pak oslabuje stabilita jeho vazby v řetězci. Při teplotách nad 400 °C alkylové radikály nevznikají přes hydroperoxydy, ale mohou vznikat olefiny a epoxysloučeniny, které se dalším působením teploty pyroliticky rozkládají. Pyroliticko-oxidační rozklad je příčinou velké hořlavosti např. u PE, PS, PMMA a polyesterových pryskyřic. Tyto materiály uvolňují složky, které mají nižší teplotu vzplanutí než

samotný monomer. Proto se okamžitě vznítí a uvolněné teplo urychluje další řetězové reakce. [9]

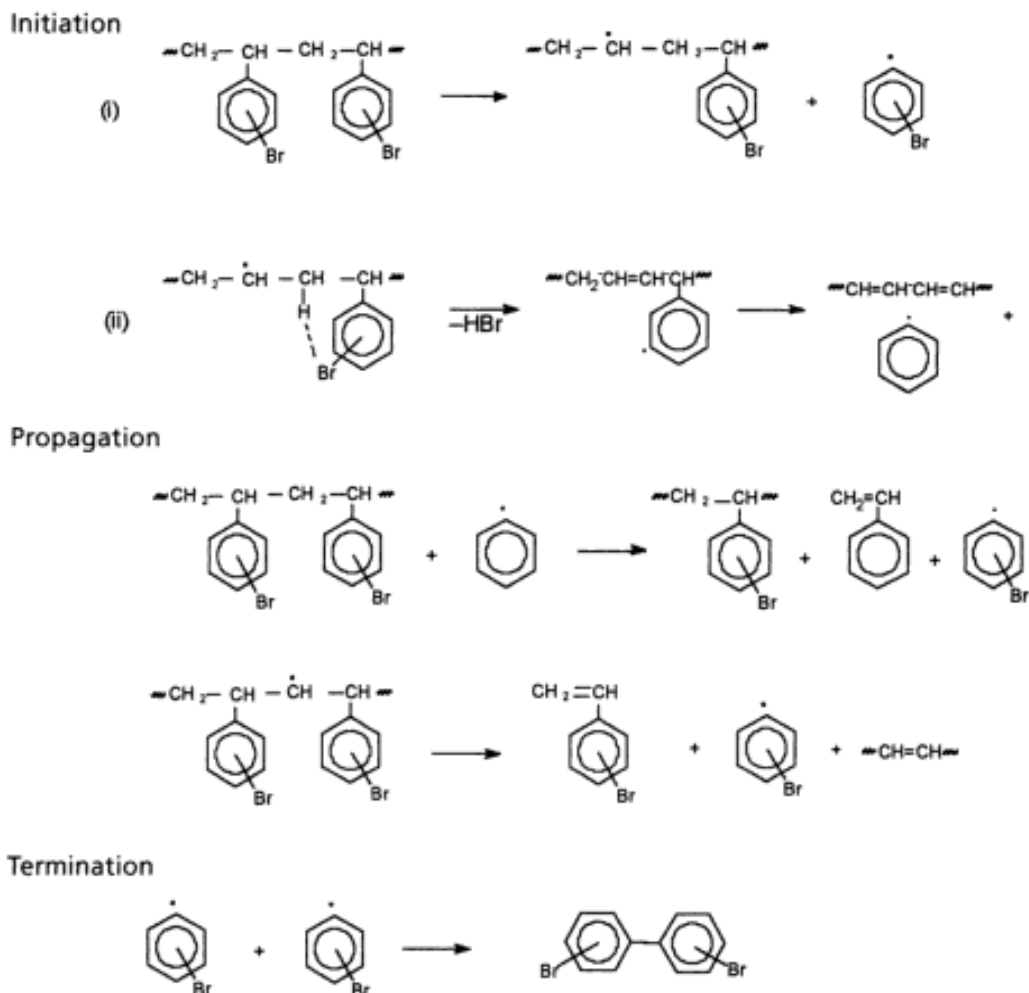
2.3 Termo-oxidační degradace kopolymerů styrenu

Ze studií vyplývá, že se při termo-oxidační degradaci polystyrenu uplatňuje především mechanismus štěpení polymerního řetězce za vzniku radikálů s následujícím intermolekulárním přenosem. Méně častý je intramolekulární přenos. Celý proces začíná při teplotě cca 300–350 °C. Při degradaci se může uvolňovat až 60 % monomeru (styren) v závislosti na teplotě. Tento monomer snadno těká, na vzduchu oxiduje a vytvářejí se peroxidy, které působí jako katalyzátory. Má narkotické a lokálně dráždivé účinky. Po uvolnění do ovzduší se styren mění v benzaldehyd a formaldehyd. S klesající teplotou klesá i množství uvolněného monomeru. [12] Dále se uvolňují nízkomolekulární produkty (methyl, ethyl, propyl), po jejich uvolnění může docházet k dočasnému síťování. Dále se uvolňují trimetry (tri-fenylhexen) a dimery (di-fenylbuten, di-fenylbutan, di-fenylpropan). Byly identifikovány také aromatické uhlovodíky (fenantreny, benzopyreny). [12] Degradací proces vede k poklesu hmotnosti o 40–65 %. [13] Polystyren patří mezi málo polymerů, které mohou být tímto způsobem depolymerizovány, čehož se využívá při recyklaci. [12]

V případě elastomerní složky nejčastěji polybutadienu bylo zjištěno, že nižší teploty do 200 °C vedou převážně k síťovacím reakcím. Vinylové skupiny reagují rychleji než dvojné vazby na uhlíkovém řetězci. Za vyšších teplot se objevují methylové skupiny odštěpené z uhlíkového řetězce, alifatické uhlovodíky (methan, ethan) a aromatické struktury (toluen, cyklohexan, xylen aj.). Celkem bylo analyzováno 34 rozkladných produktů. [14]

V současnosti není zcela popsán proces tepelně-oxidační degradace ABS. Jak bylo zmíněno výše, jedná se o dvojsložkový systém, kde v kopolymeru SAN jsou rozptýleny částice polybutadienu. Tento systém zabraňuje difúzi O₂. Rozklad polybutadienu začíná při 340 °C a akrylonitrilu při 400 °C. ABS degraduje za vzniku amoniaku (čpavku) a velmi toxického kyanovodíku v plynné fázi a současně vznikají uhlovodíky. 50 % z uvolňovaných uhlovodíků tvoří toluen, ethylbenzen, styren, isopropylbenzen, methylstyren. Dále se uvolňují dusíkaté sloučeniny, které se mohou dále rozkládat na jedovatý kyanovodík a NO_x slouče-

niny. Heterocyklické sloučeniny s jedním atomem dusíku se vyskytují jen v malém množství. Během degradace se objevuje i síťování. [13]



Obr. 8 Termo-oxidační degradace PS s přidavkem bromovaného retardéru hoření. [13]

2.4 Retardéry hoření

Jak bylo řečeno výše, polymery patří mezi vysoce hořlavé látky. Jejich rozšiřující se oblasti využití vedou k hledání technik, jak jejich hořlavost omezit. Vědecká a technická literatura obsahuje velmi různorodé a účinné strategie pro zlepšení ohnivzdornosti polymerů, které jsou závislé na chemické struktuře materiálu, množství kyslíku potřebného pro hoření, na přítomných aditivech a na rozměru výrobku.

Látky označované jako retardéry hoření mají za úkol zpomalit nebo přerušit proces hoření. Tyto přísady mohou reagovat buď fyzikálně nebo chemicky jak v pevné, kapalné či plynné

fázi. Zasahují do procesu spalování během různých etap hoření např. během zvyšování tepla, rozkládání atd. Většinou se nejedná o jednotlivé látky, ale jsou to komplexy látek. [15]



Obr. 9 Funkce retardérů hoření [16]

Vývoj retardérů hoření a porozumění dějům, které probíhají během spalování, vyžaduje blízkou spolupráci mezi několika poli vědecké odborné veřejnosti (makromolekulární a fyzikální chemie, fyzika hmoty a přestupu tepla, reologie). [17] Současně je vývoj v této oblasti je urychlován tlakem ekologických organizací, které poukazují na nebezpečnost toxických látek

2.4.1 Mechanismy retardace hoření

Existují 2 způsoby, jakými může samozhášecí přísada zamezit hoření. Jedná se o fyzikální nebo chemický proces.

Fyzikální způsob

Fyzikální způsob retardace hoření je založen na endotermickém rozkladu retardéru, který navodí pokles teploty. Tím dojde o ochlazení plamene pod teplotu hoření a současně dojde ke zředění hořlavých plynů inertními plyny vzniklými rozkladem retardéru, což omezuje možnost zapálení. Mezi retardéry určené pro tento způsob retardace řadíme hydratovaný $\text{Al}(\text{OH})_3$ nebo $\text{Mg}(\text{OH})_2$, které začnou při 200–300 °C uvolňovat vodní páru.

Některé samozhášecí přísady vytváří pevnou nebo plynnou vrstvu mezi plynnou fází, kde nastává spalování a pevnou fází, kde dochází k degradaci. Tato nehořlavá vrstva pak omezuje přenos hořlavých plynů. Také může účinkem retardéru hoření dojít k oddělení kyslíku a hořlavých plynů.

Chemický způsob

Při termo-oxidační degradaci polymeru jsou uvolňované velmi reaktivní radikály H a OH·. Chemický způsob retardace hoření je založen na substituci radikálů H· a OH· za méně reaktivní radikály nebo dokonce netečné molekuly, které vznikají reakcí s retardéry hoření. Retardéry se mohou vyskytovat buď v plynné, nebo v kondenzované fázi. Tato modifikace vede ke zpomalení exotermní reakce a v důsledku toho i ke snížení teploty a produkci spalin. [10]

2.4.2 Způsoby úpravy polymerů proti hoření

Existují dvě možnosti úpravy polymerních materiálů za účelem snížení jejich hořlavosti:

1. Úprava povrchu;
2. Úprava ve hmotě.

Při povrchové úpravě plastů lze používat ochranné nátěry s obsahem aditivních retardérů hoření. Další možností je vytvořit na povrchu radikály pomocí ozáření či chemickou nebo termickou iniciací a na tyto místa následně naroubovat reaktivní retardéry. Nejjednodušší technikou je ale vytvoření povrchového nátěru.

V případě úpravy ve hmotě je u aditivních retardérů vazba mezi retardérem a polymerem fyzikální povahy a je třeba dodržet zásadu, že do polárního polymeru patří polární retardér, jinak dochází k migraci na povrch. Reaktivní retardéry se stávají součástí řetězce. Nemají měkkící účinky a neovlivňují tepelnou stálost polymeru. Použití reaktivních retardérů je ztíženo zvládnutím procesu kopolymerace s makromolekulárním řetězcem, které je velmi komplikované a má vliv na mechanické vlastnosti materiálu.

2.4.3 Požadavky na retardéry hoření

Při použití retardérů hoření se vyžadují tyto vlastnosti:

1. Rozkladné teploty plastu a retardéru by měly být přibližně shodné.
2. Při zpracování polymeru nesmí vznikat korozivní plyny.
3. Při zpracování polymeru a při jeho hoření by se neměly z retardéru uvolňovat toxické zplodiny.

2.4.4 Klasifikace retardérů hoření

Podle účinku lze retardéry hoření rozdělit do 2 hlavních skupin:

- Aditivní retardéry hoření – přidávají se během zpracování polymeru eventuálně při polymeraci. Nereagují s polymerem, jejich účinek je fyzikální povahy. Jsou to většinou minerální plniva, hydroxidy nebo organické sloučeniny. [10]
- Reaktivní retardéry hoření – jsou přidány obvykle během syntézy (jako monomery nebo prekurzory polymerů). Tyto přísady jsou integrované v polymerním řetězci.[10]

Podle složení je dělíme na:

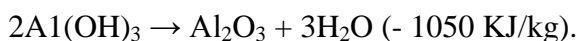
- Anorganické (minerální)
- Halogenované retardéry hoření
- Retardéry na bázi fosforu
- Retardéry na bázi dusíku
- Retardéry na bázi křemíku
- Retardéry na bázi nanočástic
- Pěnotvorné systémy
- Ostatní materiály

2.4.4.1 Minerální retardéry hoření (anorganické retardéry)

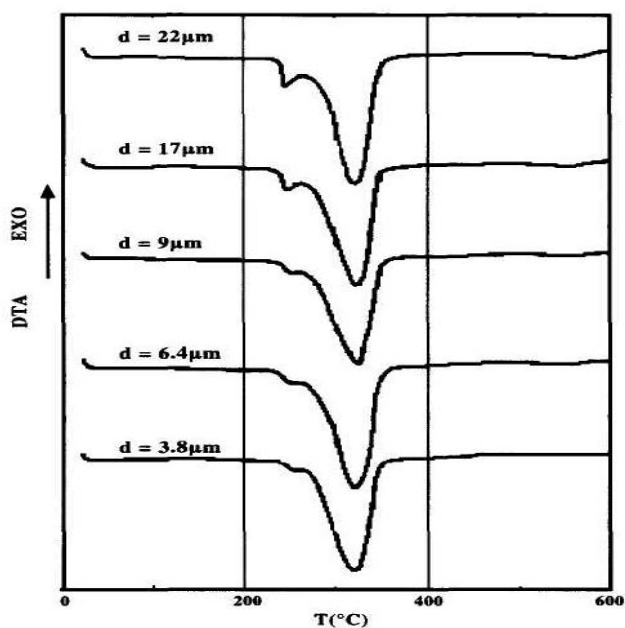
Minerální látky se používají jako retardéry hoření díky jejich chování při vysokých teplotách. Nejběžněji užívané jsou hydroxidy kovů (zvláště hliníku a hořčíku), uhličitany a boritany zinečnaté. Minerální retardéry mají většinou fyzikálně retardační účinky. Uvolňují nehořlavé plyny H₂O, CO₂, SO₂ či HCl, které rozředí hořlavé plyny. Mohou také podporovat tvorbu ochranné keramické nebo skelné vrstvy.

2.4.4.1.1 Kovové hydroxidy

Tyto látky potřebují k endotermickému rozkladu teploty vyšší než je oblast zpracovatelských teplot polymerů. Dva nejvíce používané retardéry jsou Al(OH)₃ (hydroxid hlinitý, často uváděný pod obchodním jménem ATH) a Mg(OH)₂ (hydroxid hořečnatý, obchodní název MDH). Endotermický rozklad Al(OH)₃ nastává mezi 180–200 °C a vede k uvolnění vody a tvorbě oxidu hlinitého, což znázorňuje rovnice:



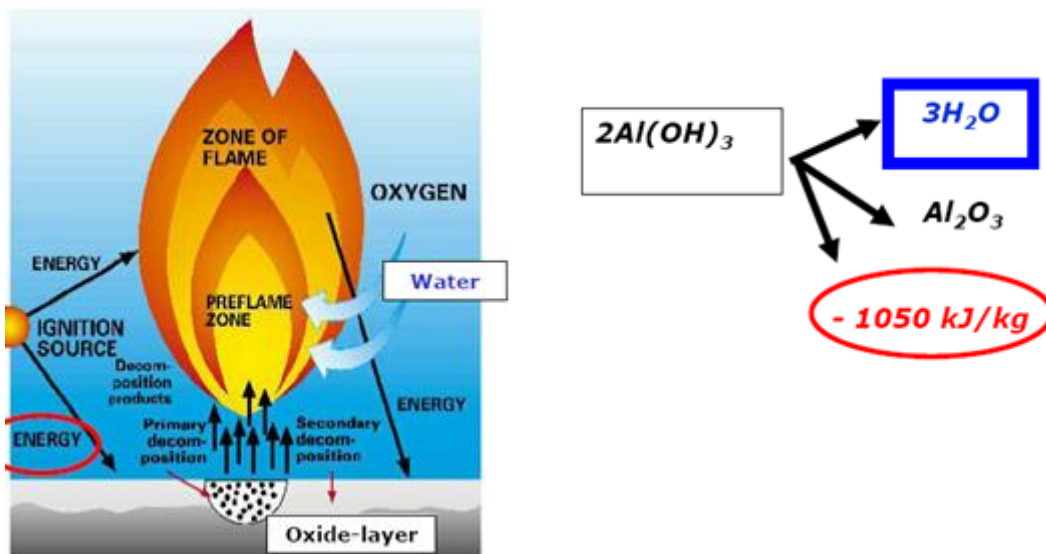
Tato reakce probíhá ve dvou stupních (Obr. 10), které odpovídají dvěma endotermickým přechodům.



Obr. 10 Endotermický rozklad Al(OH)₃, ohřev 20 °C/min, d - velikost částic [10]

Tato reakce má několik účinků při hoření polymerů (Obr. 11):

- Absorbuje 1050 KJ/kg retardéru $\text{Al}(\text{OH})_3$, to ochladí polymer;
- Al_2O_3 tvoří tepelně-izolační ochrannou vrstvu;
- Uvolněná vodní pára ochladí povrch hořícího polymeru, rozředí hořlavé plyny a tvoří vrstvu ochranného plynu. [10]



Obr. 11 Princip účinku $\text{Al}(\text{OH})_3$ [10]

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ se chová stejným způsobem jako $\text{Al}(\text{OH})_3$, ale jeho endotermická degradace nastává při vyšší teplotě ($< 300\text{ }^\circ\text{C}$), která je důležitá s ohledem na vstřikování a vytlačování polymerů. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ je jako retardér hoření velmi účinný do teploty $400\text{ }^\circ\text{C}$. [10]

Výhody použití hydroxidů kovů jsou:

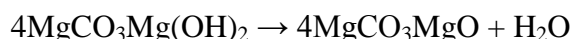
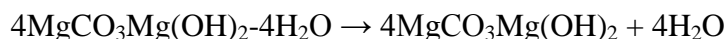
- Bezhalogenová látka;
- Výborná odolnost vůči povětrnosti;
- Nastavení vhodných vlastností výběrem distribuce velikosti částice nebo správné povrchové úpravy;
- Dobrá chemická odolnost;

- Malá náchylnost ke korozi;
- Při hoření dochází jen k malé tvorbě dýmu. [10]

2.4.4.1.2 Uhličitany

Všechny uhličitany uvolňují CO₂ při vysokých teplotách. Ale jenom uhličitán hořečnatý a vápenatý uvolňují CO₂ při teplotách nižších než 1 000 °C s tím, že hořečnaté sloučeniny uvolňování CO₂ při nejnižší teplotě tj. při 550 °C. Uhličitany patří mezi méně používané retardéry a tvoří alternativu k hydroxidům kovů. Tyto látky se rozkládají endotermicky a kromě CO₂ uvolňují i vodu.

Tepelná dekompozice hydrogenuhličitanu hořečnatého, 4MgCO₃Mg(OH)₂·4H₂O nebo 5MgO·4CO₂·5H₂O, ve vzduchu může být popsána následující reakcí:



Hydrouhličitán hořečnatý uvolňuje vodu a CO₂ v širokém teplotním rozsahu oproti hydroxidům kovů. Al(OH)₃ a Mg(OH)₂ uvolňují vodu při 180–200 °C a při 300–340 °C. Hydrogenuhličitán hořečnatý pak v rozsahu teplot 200–550 °C, což naznačuje, že mohou mít stejnou nebo větší účinnost než hydroxidy kovů. [18]

2.4.4.1.3 Boritany

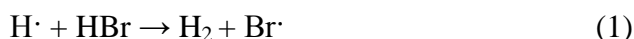
Boritany jsou další ze skupiny anorganických samozhášivých přísad. Mezi nimi boritan zinečnatý pentahydrát, 2ZnO·3B₂O₃·3.5H₂O, je nejčastěji užívaný. K jeho endotermickému rozkladu (503 KJ/kg) dochází při teplotě 290–450 °C za uvolnění vody, kyseliny borité a oxidu boritého. [10]

Oxid boritý měkne při teplotě 350 °C a teče nad 500 °C a to vede k vytvoření ochranné sklovité vrstvy. Pokud polymery obsahují atomy kyslíku, dojde díky kyselině borité k dehydrataci, které vede k vytvoření zuhelnatělé vrstvy. Tato vrstva chrání polymer proti vlivu tepla a kyslíku. A uvolňování hořlavých plynů je tímto také sníženo.

2.4.4.2 Halogenované retardéry hoření

Efektivita těchto retardérů závisí na obsaženém halogenu. Retardační účinek se zvětšuje ve směru: $F < Cl < Br < I$. [10] Fluorové a jodové báze směsí se nepoužívají, neboť nezabraňují hoření. Fluor je velmi silně vázán na uhlovodík, proto jsou jeho směsi více teplotně stabilní než většina polymerů a neuvolňují halogenový radikál ve stejném teplotním rozsahu jako polymer. Jod je naopak velmi slabě vázán na uhlovodík tzn., že jsou méně teplotně stálé než komerční polymery a proto se během polymerace uvolňují halogenované směsi dříve, než dojde k rozkladu polymeru. [19] Alifatické sloučeniny brómu jsou méně účinné než aromatické. [11]

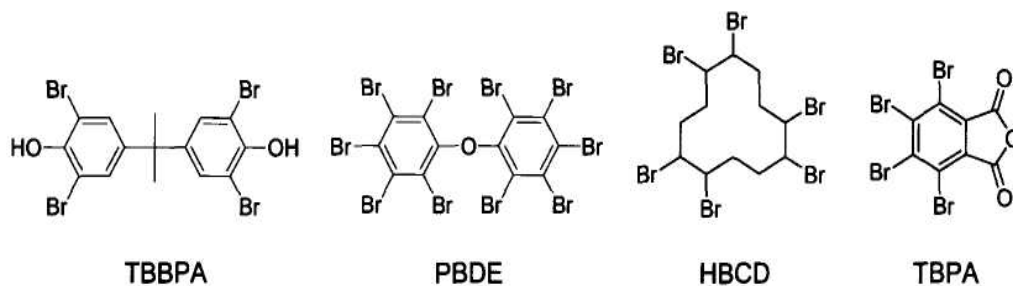
Při depolymeraci polymeru jsou uvolňované velmi reaktivní radikály $H\cdot$ a $OH\cdot$. Chlorované a bromové retardéry jsou schopné reagovat s tímto radikálem a zastavit tak proces depolymerace. [9]



Halogenované retardéry lze použít jako aditivní retardéry hoření tak jako reaktivní retardéry hoření (halogenované monomery a kopolymery). [10] Výhodou reaktivních retardérů je možnost použití v malé koncentraci. Díky tomu, že jsou zabudovány do polymerního řetězce, mohou navíc zvýšit kompatibilitu mezi polymerem a retardérem, mají menší vliv na mechanické vlastnosti, snižují migrace retardéru na povrch polymeru.

Mezi zástupce této skupiny retardérů hoření patří (Obr. 12):

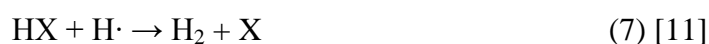
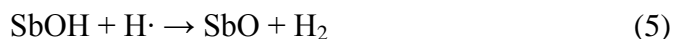
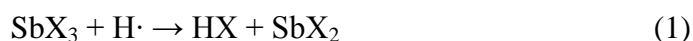
- *TBBPA (tetrabrom-bisfenol A)* – nejčastěji používaný především do polyesterových pryskyřic.
- *PDBE (polybromovaný-difenyl-ether)* – nejčastěji používaný retardér, vhodný pro PS kopolymery, polyolefiny, polyamidy.
- *HDCCD (hexabrom-cyklododekan)* – vhodný do polymerů na bázi PS
- *TBPA (Tetrabrom-anhydridkyselinyftalové)* – vhodný pro polyestery a do směsí s jinými retardéry hoření.



Obr. 12 Struktura halogenovaných retardérů [10]

Halogenované retardéry jsou relativně levné, ale nejsou biologicky odbouratelné a jsou toxické [20]. Bylo zjištěno, že bromované retardéry především polybromovaný-difenyl-ether (PBDE), nejčastější materiál používaný k retardaci hoření, uvolňuje během hoření chemické substance, které narušují funkci hormonů štítné žlázy. Je třeba si uvědomit, že v minulosti již bylo zakázáno používat řadu chemikálií, mezi něž patřily i retardéry hoření jako např. azbest, polychlorované- a polybromované-bifenyly, tris(2,3-dibromopropyl)fosfát. Z těchto důvodů se tedy hledají alternativy k halogenovaným retardérům hoření. [16]

Halogenované retardéry se často používají v systémech obsahujících současně antimon. Nejčastěji používaný je oxid antimony Sb₂O₃ v množství 3–6 %. [21] Tento materiál samostatně jako retardér neúčinkuje. Reakcí s halogenem vzniká SbX₃ (trihalogenid antimony), a tento je schopný působit retardačně na proces hoření. [11]



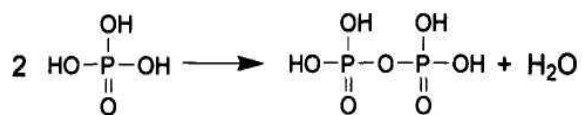
Nevýhodou těchto systémů je toxicita antimonu, zvýšená tvorba dýmu a vysoká cena.

Retardéry s přísadou bromu byly po dlouhou dobu používány do různých polymerních směsí, současně patří mezi nejčastěji používané retardační systémy pro polystyrenové kopolymery. V současnosti je tendence více používat organické sloučeniny fosforu. [22]

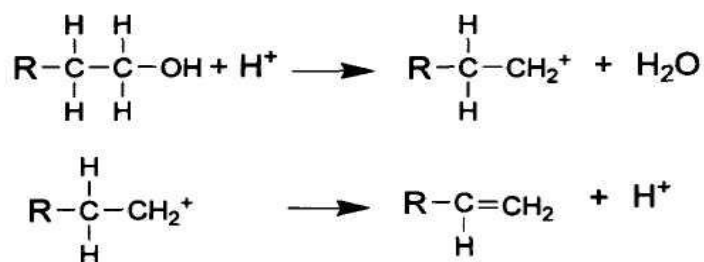
2.4.4.3 Retardéry založené na fosforové bázi

Rozsah retardérů založených na této bázi je značně široký, včetně fosfátů $(RO)_3PO$, fosfitů $(RO)_3P$, fosfinů R_3P , fosfinoxidů R_3PO a červeného fosforu (u materiálů plněných skleněnými vlákny zejména PA). Tyto látky patří mezi nejčastější retardéry hoření a jsou známy již od roku 1820 [11]. Jsou netoxické, biologicky odbouratelné. Ve srovnání s bromem a chlorem je fosfor účinnější. Tyto retardéry lze tedy použít v nižší koncentraci oproti halogenovaným typům [16]. Další nevýhodou halogenových retardérů na bázi bromu je, že způsobují degradaci polyolefinů a polyamidů. Přítomnost fosfátů ve směsi s bromovanými sloučeninami této degradaci zabraňuje. Retardéry na bázi fosforu lze použít opět jako aditivní i reaktivní retardéry.

Při rozkladu sloučenin fosforu v přítomnosti polymeru obsahujícího kyslíkový atom (PETP, PA) vzniká působením tepla kyselina fosforečná, z níž vzniká pyrofosforečnan za uvolnění vody (Obr. 13). Během procesu může docházet ke vzniku dvojných vazeb (Obr. 14), k síťování a vzniku zuhelnatělé vrstvy podobné sklu, která je stabilní i při vysokých teplotách a zabraňuje přístupu kyslíku. Retardéry na bázi fosforu se mohou dále odpařovat do plynné fáze za vzniku aktivních radikálů $PO_2\cdot$, $PO\cdot$, $HPO\cdot$, které reagují s polymerními radikály $H\cdot$, $OH\cdot$. Uvolněné radikály fosforu jsou 5x účinnější než radikály bromu a 10x účinnější než radikály chloru. [10]



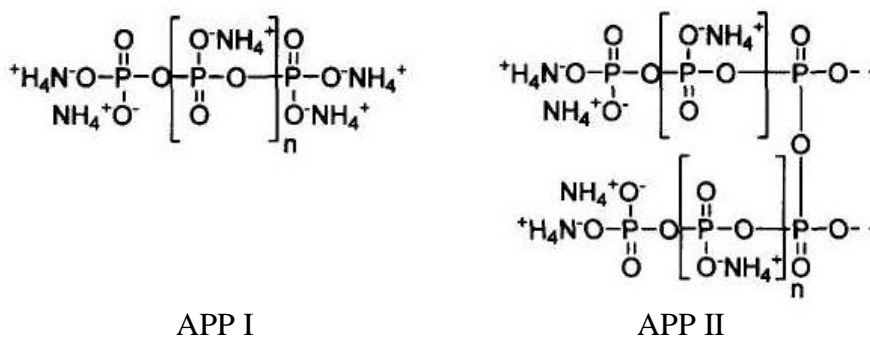
Obr. 13 Vznik pyrofosforečnanu z kyseliny fosforečné [10]



Obr. 14 Vznik dvojných vazeb [10]

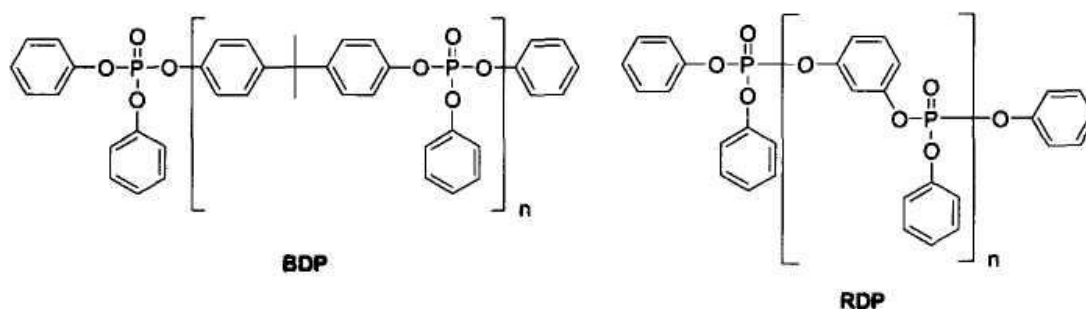
Mezi nedostatky těchto látek patří migrace na povrch výrobku, rozklad účinkem světla a snížená odolnost polymerů k vodě. Pro směsi ABS se komerčně využívá trifenyl-fosfát (TPP) a resorcinol-difosfát (RDP) [23].

Mezi zástupce této skupiny patří anorganický retardér APP, anorganická sůl kyseliny polyfosforečné a amoniového kationu (Obr. 15).



Obr. 15 Dvě krystalické formy APP: krátký řetězec APP I (méně tepelně stabilní) a dlouhý řetězec APP II.

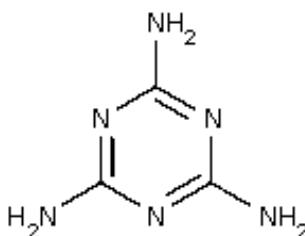
Z organických retardérů se používají triaryl-fosforečnany např. trifenyl-fosforečnan (TPP), isopropylfenyl-difenyl-fosforečnan, resorcinol-bisfenyl-fosforečnan (RDP, Obr. 16) a bisfenol A (bis-difenyl-fosforečnan, BDP, Obr. 16). Výše zmíněné retardéry se používají do směsí ABS. [24]



Obr. 16 Strukturní vzorce BDP, RDP [10]

2.4.4.4 Retardéry na bázi dusíku

Mezi retardéry této skupiny řadíme melamin (Obr. 17), který má vysoký bod tání, s obsahem 67 % dusíkatých atomů. Melamin sublimuje při teplotě 350 °C. Na jeho sublimaci se spotřebuje velké množství energie a tím se významně snižuje teplota. Za vysoké teploty uvolňuje čpavek, který zředí kyslík a hořlavé plyny. Melamin dále vytváří velmi tepelně stabilní soli např. melamin kyanurát nebo melamin fosfát, které zpětně mohou disociovat a vytvářet opět melamin. [10] Tyto retardéry se používají ve velké koncentraci a lze je kombinovat s jinými retardéry hoření. Přesný mechanismus jejich účinku není znám. [16]



Obr. 17 Struktura melaminu [25]

2.4.4.5 Retardéry na bázi křemíku

Přidáním atomů křemíku do polymerů se podstatně zlepšily schopnosti tlumení hoření materiálů.

Přestavitelem této skupiny jsou např. silikony. Jedná se o anorganicko-organické materiály s obecným vzorcem $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$, jejichž řetězec je tvořen atomy křemíku a kyslíku. Organické skupiny jsou navázány na atomy křemíku. Tyto látky mají vynikající tepelnou stálost a vy-

sokou odolnost proti žáru, s velmi omezeným uvolňováním toxických plynů během tepelné dekompozice. Mohou být užívány jako aditivní retardéry míchané přímo do polymerní matrice nebo jako reaktivní retardéry obsahující silikonové segmenty roubované na polymerní matrici. [10] Podle Iji and Serizawa [26] se jeví větvené silikony s menší molekulovou hmotností jako účinnější. Bylo zjištěno, že radikály $\text{OH}\cdot$ reagují s vazbou C-Si za vzniku zesíťovaných struktur a aromatických sloučenin.

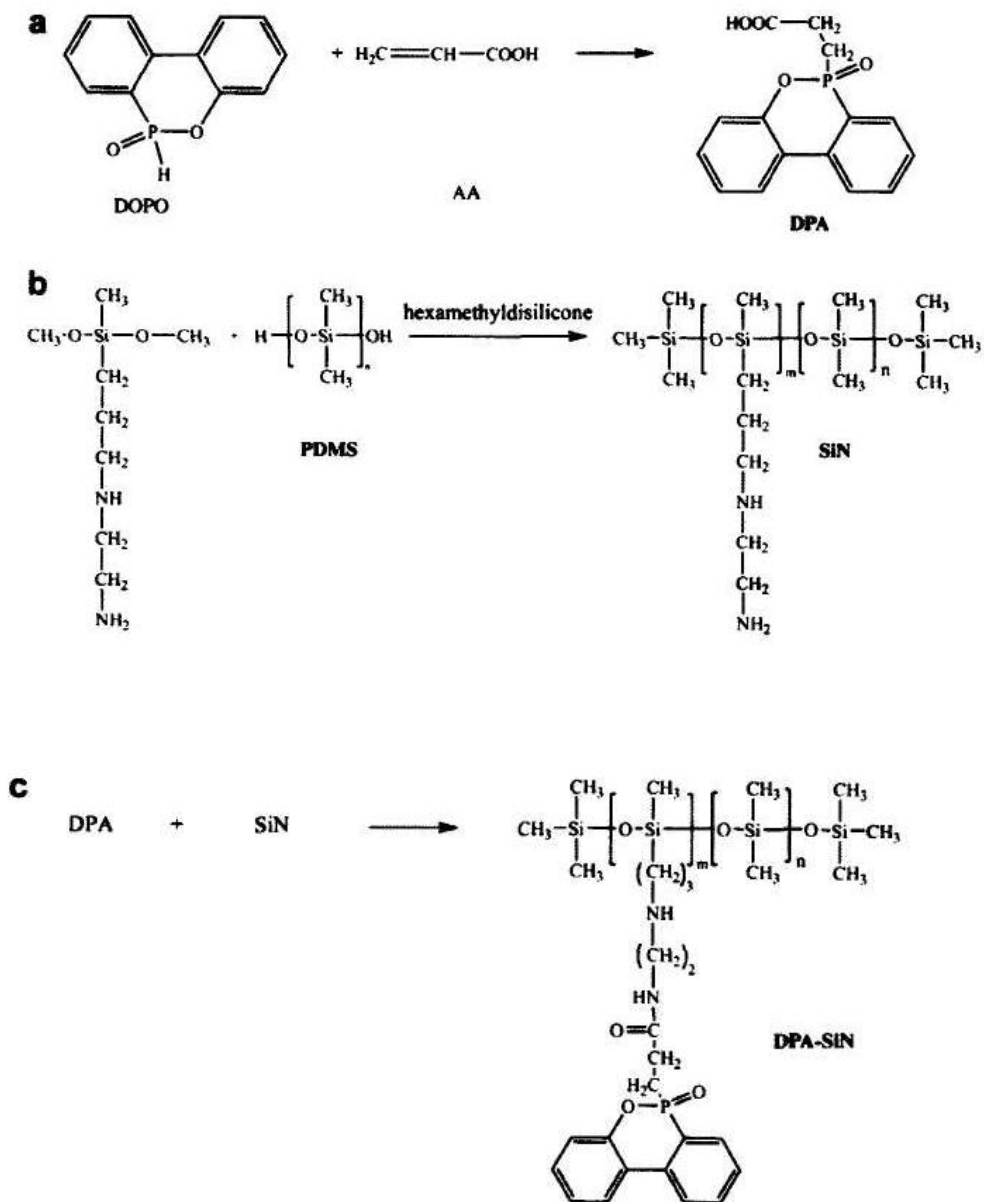
Prášek polydimethylsiloxanu a siliky byl testován jako retardér hoření v různých polymerních systémech včetně polyolefinů, polystyrenů a jejich kopolymerů, polykarbonátů, polypropylenoxidů, polyamidů. Snížení hořlavosti bylo pozorováno již při přidavku 1-5 % retardéru. Zlepšení odolnosti proti hoření bylo pozorováno i u směsi tohoto retardéru s klasickými retardéry hoření. [27]

Zhong a spol. [28] používali komplex retardérů obsahující fosforové, dusíkaté a křemičité elementy v PC/ABS směsi. Tento typ retardéru byl syntetizovaný pomocí jednoduché metody, která je zachycena na Obr. 18.

Bylo zjištěno, že přidáním 30 % DPA-SiN se změnilo tepelné chování PC/ABS vytvořením stabilnější zuhelnatělé vrstvy v průběhu teplotního rozkladu. Také se zvýšilo kyslíkové číslo – „Limited Oxygen Index“ (LOI) pro PC/ABS z 21 na 27 při obsahu P 2.2 hm. %, Si 2.4 hm. % a N 1.2 hm. %. [28]

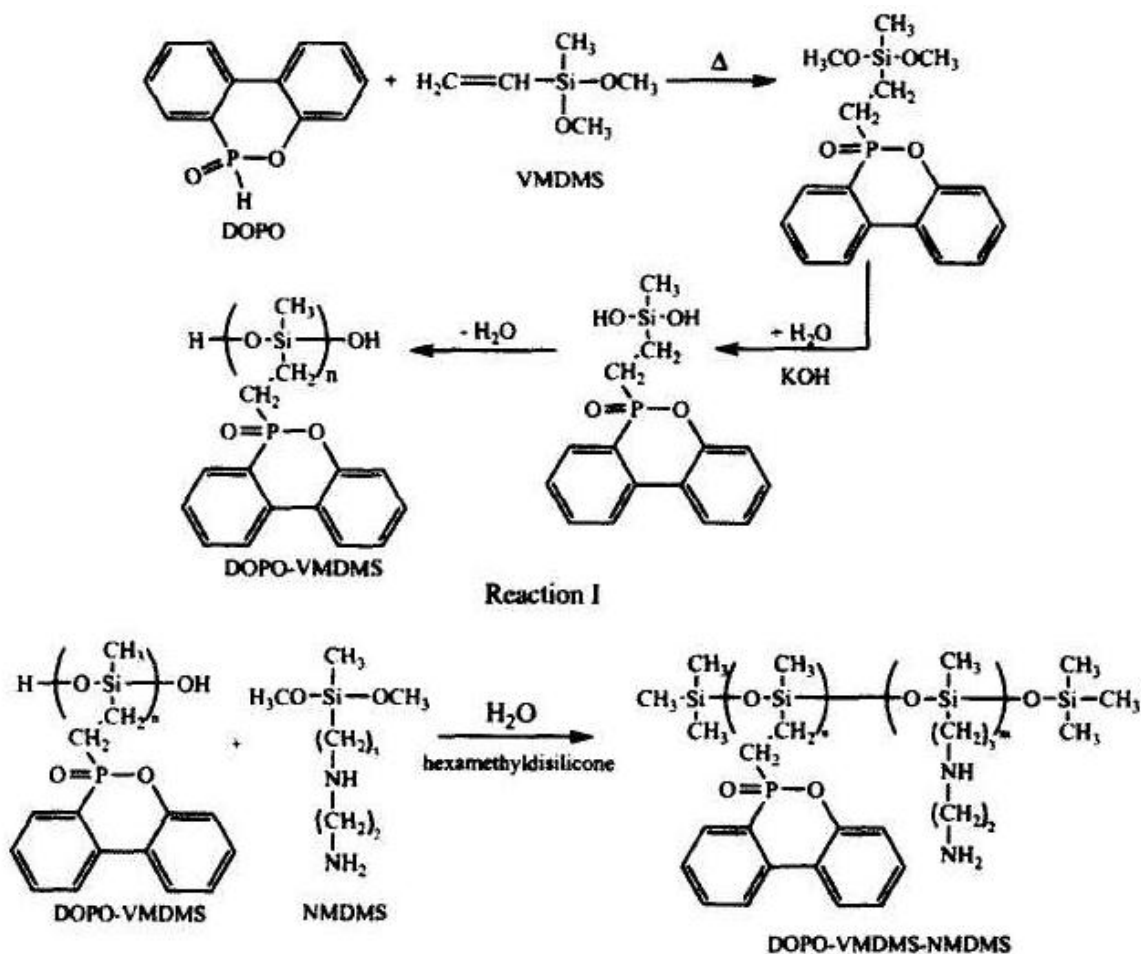
Další typ samozhášecí směsi, která obsahuje Si, P a N pro směsi PC/ABS, vyvinul také Zhong a spol. [29] Tato směs retardérů hoření byla nazvána DVN a byla syntetizovaná z reakce 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (DOPO), vinylmethyldimethoxy silanu (VMDMS) a N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyl-methyl-dimethoxy silanu (NMDMS), Obr. 19.

V PC/ABS je DVN aktivní jak v kondenzované fázi, tak také v plynné fázi. Začlenění cca 30 % DVN v PC/ABS zlepšilo tepelnou stabilitu a zvýšilo kyslíkové číslo (LOI) z 21,2 na 27,2. Největší zlepšení LOI bylo pozorováno při obsahu P 2,8 hm %, Si 3 hm% a N 0,5 hm %. Zhong a spol. pozorovali snížení LOI při snížení P a zvýšení Si a N ve směsi. Při hoření testované směsi s retardérem DVN vznikala kompaktní hladký vnější povrch, zatímco vnitřní vrstvy byly napěněné. Vnější povrch tak poskytuje dobrou zábranu pro transfer tepla a hmoty během hoření. Zuhelnatělá vrstva také zpomaluje unikání plynných zplodin z polymeru.



Obr. 18 Syntéza retardéru DPA-SiN

AA: kyselina akrylová, DOPO: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid (je velmi tepelně stabilní, odolný oxidaci a nerozpustný ve vodě), DPA: 9-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid) kyselina propionová, PDMS polydimethylsiloxan, SiN - kopolymer Nb-(aminoethyl)-c-aminopropyl-methyl-dimetoxy-silan s dimethyl siloxanem.



Obr. 19 Syntéza retardéru DVN z reakce DOPO [10]

2.4.4.6 Retardéry hoření na bázi nanočástic

Nanometrické složky rozptýlené v polymerní matrici přispívají ke zvýšení mechanické a tepelné odolnosti či ohnivzdornosti. Množství přidané nanometrické složky závisí na chemické struktuře polymeru. [30] Většinou jsou zastoupeny v množství několika %.

Podle způsobu retardačního mechanismu a efektu je můžeme rozdělit do tří skupin:

- *Plošné (vrstevnaté) nanomateriály* – např. nanojíly, jsou charakterizované jednou nanometrickou dimenzí, tzv. 2D nanočástice.
- *Vláknité nanomateriály* – uhlíkové nanoplňiva, mají podlouhlou strukturu s dvěma nanometrickými dimenzemi, označované jako 1D nanočástice.

- *Kulovité nanomateriály* – mnohostěnné polyhedrální oligosiloxany (POSS) a kulovité křemenné nanometrické složky. Jsou charakterizovány třemi dimenzemi, tzv. 0D nanosložky. [10]

Účinek nanočástic na lidský organismus je v současnosti studován.

2.4.4.6.1 Minerální nanoplňiva

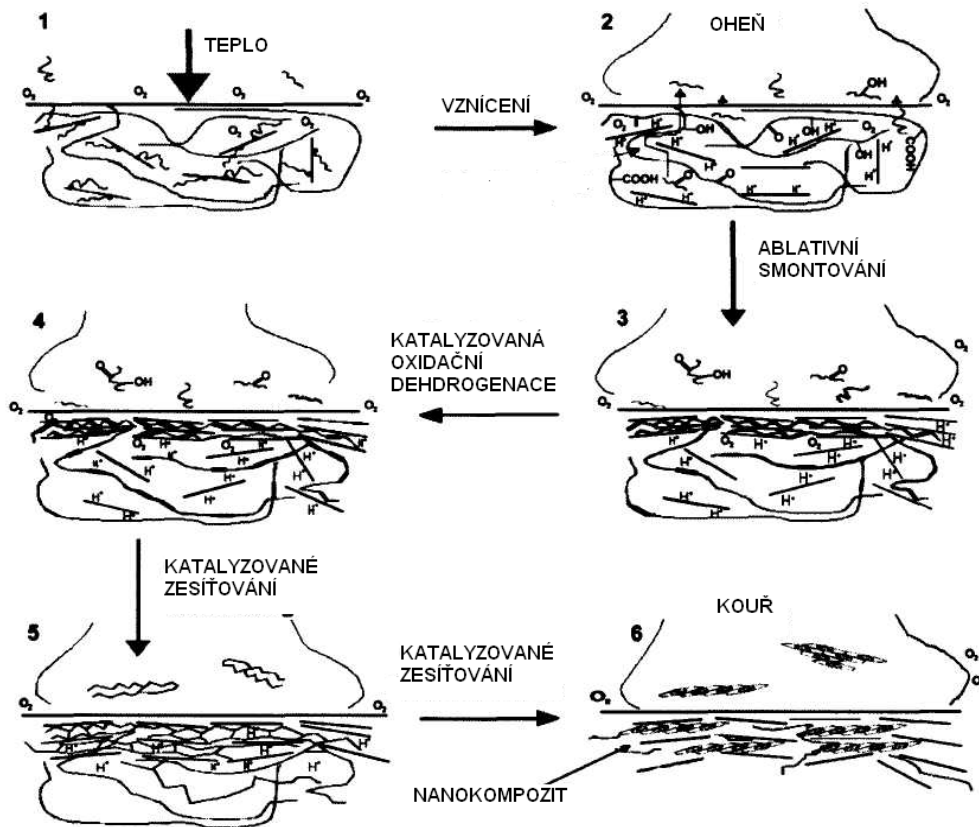
Síť nanočástic tvořená nanojíly zabraňuje uvolňování hořlavých plynů z pevné fáze [16]. Za tento jev vděčí nanokompozity velkému plošnému povrchu jílových nanočástic cca 700 m²/g (montmorillonit). [31]

Již začlenění relativně malého množství jílového nanoplňiva do matrice polymeru snižuje rychlost hoření, snižuje teplotu plamene, zabraňuje odkapávání polymeru a tím šíření požáru, a vytváří během spalování ochrannou vrstvu.



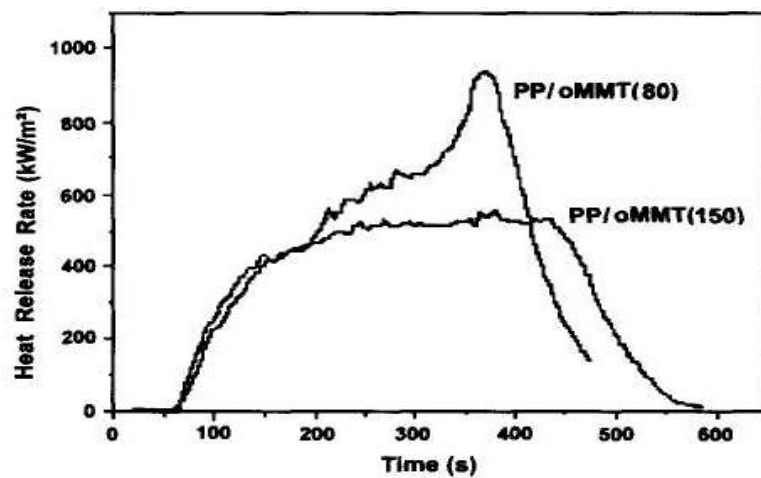
Obr. 20 Hoření nanokompozitu EVA/jíl [32]

Se stoupající teplotou hoření se snižuje účinkem nanočástic teplota roztaveného polymer/jíl nanokompozitu. A dochází k přestěhování jílového plniva na povrch. Tato vrstva jílu na povrchu materiálu zabraňuje přestupu tepla do materiálu, těkavosti hořlavých rozkladných prvků a uvolňování kyslíku v materiálu (Obr. 21). [10]



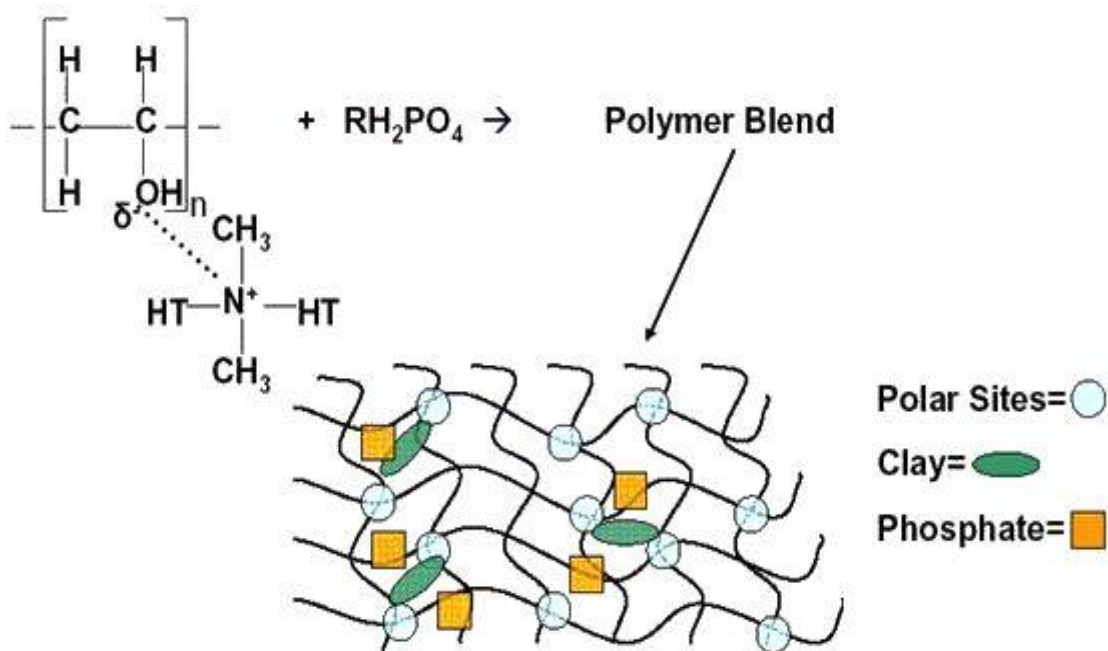
Obr. 21 Princip retardace hoření v polymer/jíl nanokompozitech [29]

Přidáním nanočástic ke kopolymerům ABS a SAN byla snížena rychlost uvolňování tepla - „Heat release rate“ (HRR), Obr. 22.



Obr. 22 Závislost HRR na čase. [10]

Byly zkoumány možnosti kombinace nanojílů s retardéry na bázi fosforu, bromu a hydroxidy kovů (Obr. 23). [32]



Obr. 23 Retardační systém na bázi nanojílu a fosforu. [32]

Jílové nanočástice lze použít jako retardéry hoření do všech typů polymerních materiálů. Větší potíže se objevují u nepolárních polymerních systémů.

Minerální nanočástice mají v kombinaci s klasickými retardéry pozitivní vliv na mechanické vlastnosti, snižují množství klasických retardérů, snižují hustotu a zabraňují migraci klasických retardérů na povrch. Pozitivně ovlivňují i zpracovatelnost.

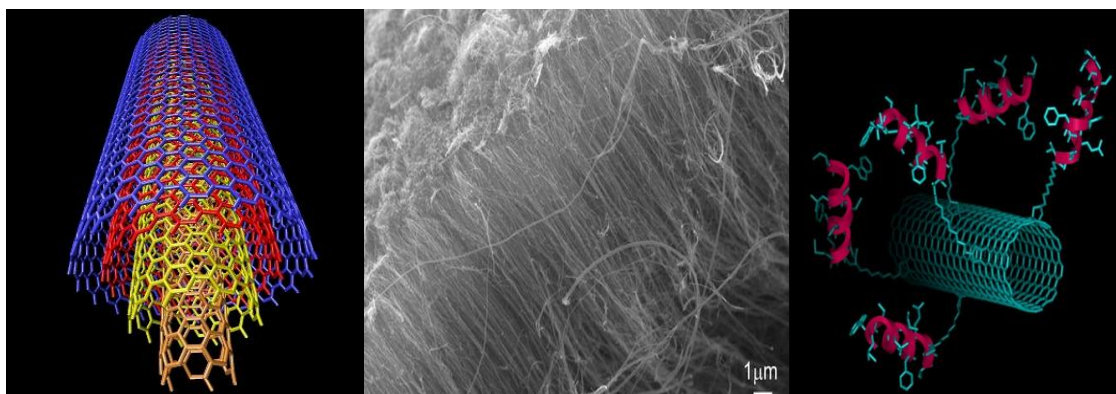
Princip účinku nanočástic jako retardéru hoření je v současnosti intenzivně zkoumán.

2.4.4.6.2 Ostatní nanočástice

Pozornost se upírá současně na další nanočástice jako jsou uhlíkové nanotrubičky (CNTS), vrstevnaté hydroxidy a polyhedrální oligomerní silsesquioxany (POSS), které obsahují křemík.

CNTS (Obr. 24) mohou být syntetizovány několika způsoby, např. obloukovým výbojem. CNTS jsou alternativou ke konvekčním samozhášecím přísadám a nanojílům. Jejich začle-

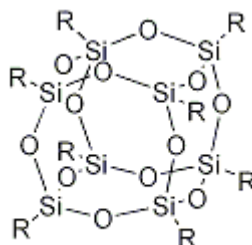
něním v malém množství (do 3 hm. %) byla zlepšená hořlavost mnoha polymerů i PS a jeho kopolymerů.



Obr. 24 Uhlíkové nanotrubičky [33,34,35]

Další alternativu k minerálním nanojílům představují polyhedrální oligomerní silsesquioxany (POSS), Obr. 25. [10]

POSS jsou tvořeny oxidy křemíku. Vyznačují se svými izometrickými rozměry a také se ukázaly být zajímavé vzhledem k retardaci hoření polymerů.



Obr. 25 Polyhedrální oligomerní silsesquioxan [36]

2.4.4.7 Pěnotvorné ochranné systémy

Základem těchto retardačních systémů je směs nadouvadec, monosacharidů či polysacharidů s katalyzátory. Tato směs se při zvýšené teplotě rozkládá a vytváří objemový uhlíkatý zbytek, který vytváří na povrchu materiálu izolační vrstvu. Ochranná funkce pěny trvá tak dlouho, dokud se pěna mechanicky či tepelně nerozruší. Používají se nadouvadla, která uvolňují při rozkladu amoniak, CO₂, HCl nebo vodní páru. Jedná se např. o melamin, glycerol, močovina a chlorovaný parafin z polysacharidů jsou to glukóza, maltóza, arabinóza.

Z polyolů pak erytritol, arabitol, sorbitol, dále lze použít škroby a polyhydroxyfenyly. Jako katalyzátory slouží soli a estery minerálních kyselin např. fosforečnan amonný, síran amonný. Lze používat i v kombinaci s halogenovanými retardéry hoření.

Zástupcem pěnotvorných retardérů je např. pentaerythritol-fosforečnan. Nejdůležitější systém je představován anorganickými sloučeninami dusíku a fosforu – fosforečnan amonný (APP), který se uplatňuje především v PUR pěnach v množství 40–50 %, nebo pentaboritan amonný (APB). Mezi další zástupce této skupiny patří melamin, guanidin a jejich soli. Vliv těchto materiálů na životní prostředí se zdá být zanedbatelný. [37]

Další typy pěnotvorných retardérů nabízí např. firma H C Materiale Ltd. pod obchodním názvem Kerafix [38]. Kerafix je na bázi grafitu, který při teplotě 150–300°C expanduje. Tento materiál je netoxický, biologicky netečný, neobsahuje žádné těžké kovy ani halogeny, nerozpustný ve vodě a jiných rozpouštědlech. Bariérová vrstva snižuje množství toxických plynů [39]. Dále Firma Delphi nabízí pěnotvorný materiál, který se dá použít buď jako samostatná součást výrobků nebo se dá mísit se směsmi ABS, PE a PP. Tento materiál je tvořen termoplastickým elastomerem, PEHD a chlorovaným PE, retardéry hoření, tepelným a oxidačním stabilizátorem, nadouvadlem a anorganickým plnivem. [40]

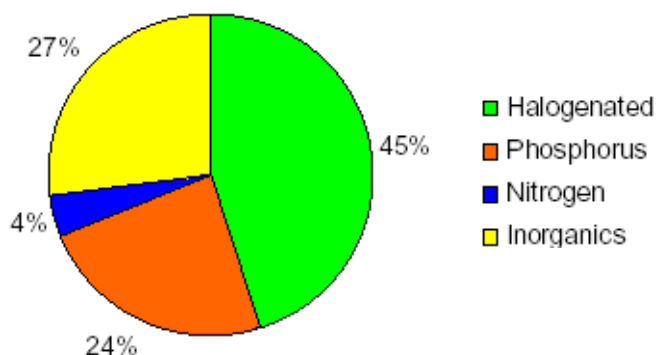
2.4.4.8 Speciální materiály

Na základě kosmického průmyslu, který využívá nehořlavé polymerní materiály, tým z Massachusetts Amherst University vyvíjí nové polymery na bázi bishydroxydeoxybenzoinu (BHDB), které jsou v podstatě nehořlavé a při jejich hoření vzniká přednostně vodní pára než toxické plyny. Jejich výhodou je, že jsou velmi odolné proti hoření a neobsahují halogenované přísady. Nyní je studován účinek tohoto materiálů v různých polymerních systémech. [28]

3 MOŽNOSTI POUŽITÍ RETARDÉRŮ HOŘENÍ

Retardéry hoření používáme tam, kde potřebujeme snížit riziko hoření a následných dějů.

- Plasty;
- Textilie;
- Dřevo a stavební dřevo;
- Elektrická, elektronická a optická zařízení;
- Nábytek a pěny;
- Koberce;
- V silniční, železniční a letecké dopravě. [41]



Obr. 26 Spotřeba retardérů hoření v roce 2006 [42]

4 FIRMY VYRÁBĚJÍCÍ RETARDÉRY HOŘENÍ

Jedním z hlavních výrobců retardérů hoření je *Albemarle Corporation*, nabízí systémy klasických retardérů hoření na bázi hydroxidů kovů v kombinaci s nanojíly. Vyrábí retardéry hoření pro termoplasty jako je ABS, HIPS a další pod obchodními jmény SAYTEX 8010, MAGNIFIN H-5 A. Tabulka produktů Viz. Příloha I. [43]

Další firmou zabývající se retardéry hoření je *ICL Industrial Products* nabízí širokou škálu retardérů od minerálních typů (uhličitan hořečnatý) po halogenované retardéry hoření. [44]

Firma *Budenheim* sídlící v Německu vyrábí retardéry hoření v širokém měřítku. Požití jednotlivých retardérů uvádí firma na internetových stránkách <http://www.cfb-budenheim.de>. Pro termoplasty, konkrétně ABS vyrábí FR CROS C40. Po chemické stránce to je polyfosfát amonný. [45]

Firma *Perrite* nabízí bezhalogenované směsi retardérů hoření bez přídavku antimonu s nízkým vývinem kouře pro směsi PC/ABS pod označením PERLEX a RONFALIN. Jedná se přesně o RONFALIN C110FR, což je směs PC/ABS. Používají se především do elektrických přístrojů. Přesné složení je obchodním tajemstvím. [46]

*SF-Nano*TM, G3 Technology Innovations (G3i), nabízí nové typy reaktivních retardérů, zabývají se možnostmi úpravy minerálních nanočástic jako retardérů hoření. [47]

Firma *Nanocor* je dceřinná společnost firmy International Corporation. Nanocor je největší světový dodavatel nanojílů speciálně pro plastové nanokompozity, současně firma nabízí i retardéry hoření na bázi minerálních nanočástic pro elektroniku, kabelářský průmysl a tapety. Své produkty nabízí pod obchodní značkou NANOMER. [32]

Firmy Hybrid Plastics na stránkách <http://www.hybridplastics.com> nabízí širokou škálu nanočásticových materiálů na bázi POSS, které se ukazují jako alternativa i jílovým nanojílovým částicím. [48]

Firma *Delphi* produkuje intumescentní (pěnotvorný) materiál, který se dá použít buď jako samostatná součást výrobků nebo se dá mísit se směsmi ABS, PE a PP. Tento materiál je tvořen termoplastickým elastomerem, PEHD a chlorovaným PE, retardéry hoření, tepelným a oxidačním stabilizátorem, nadouvadlem a anorganickým plnivem. [40]

Pěnotvornými retardéry hoření se zabývá firma *H C Materiale Ltd*, které prodává pod obchodním názvem Kerafix, viz kapitola 2.4.4.7. [38]

Další z firem zabývajících se pěnotvornými retardéry hoření je firma *ASTRO flame*, jejich produkty jsou biologicky inertní, redukuje kouř a toxické plyny, viz kapitola 2.4.4.7. [41]

PRAKTICKÁ ČÁST

5 TĚKAVOST RETARDÉRŮ

5.1 Použité retardéry hoření

ADK STAB[®] FP-2200

ADK STAB FP-2200 je nedávno vyvinutý retardér hoření na bázi fosforu, jeho složení je uvedeno v Tab. 2. Při použití má výsledná směs nízkou hustotu a dobré mechanické vlastnosti. Při zpracování vykazuje vysokou stabilitu.

Tab. 1 Charakteristiky ADK FP-2200 [49]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah dusíku	%	19-23
Obsah fosforu	%	17-21
Vlhkost (při 287°C)	%	5
Velikost částic d50	μm	5

Výhody: vynikající retardér hoření, vysoká tepelná a zpracovatelská stabilita, excelentní stálost barev, vynikající voděodolnost. [49]

Budit[®] 315

Budit je stálý retardér hoření na bázi melaminu (melamin kyanurát). Používá se běžně v kombinaci s dalšími retardéry. [50]

Tab. 2 Charakteristiky Budit 315 [50]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah dusíku	%	48
Velikost částic d50	μm	2

Duhor[®] C-041/S

Duhor je bílý prášek $Mg(OH)_2$ s velmi jemnými částicemi a speciálními morfologickými vlastnostmi. Používá se na potlačování tvorby dýmu při hoření. Obsah $Mg(OH)_2$ je minimálně 98 %. [51]

Tab. 3 Charakteristiky Duhor C-041/S [51]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah $Mg(OH)_2$	%	min. 98
Fe	ppm	max.50
Mn	ppm	max.40
Cu	ppm	max.50
Vlhkost (při 105°C)	%	max. 0,19
Velikost částic d50	μm	max. 1,5

ppm – „parts per milion“

Exolit[®] AP-766

Tento retardér hoření je na bázi polyfosfátu amonného (Tab. 5), jedná se o intumescentní typ. Proti dalším retardérům ze skupiny Exiolit je více účinný a teplotně stabilní, minimalizovaná hydrolyzovatelnost povrchu.

Tab. 4 Charakteristiky Exiolit AP-766 [52]

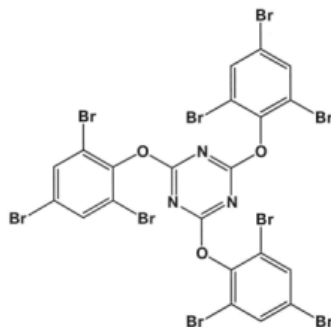
PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah fosforu(ISO 3706)	%	23-25
Obsah dusíku	%	14,4-16,4
Vlhkost	%	max. 0,5

Teplota rozkladu polymeru by neměla přesahovat 250 °C. Používá se v konstrukční a spotřební elektrotechnice.[52]

FR-245

Po chemické stránce se jedná o tri-(tri-bromfenyl)triazin - $C_{21}H_6Br_9N_3O_3$, Obr. 27, Tab 6.

Bod tání je při 230 °C.



Obr. 27 Struktura FR-245 [53]

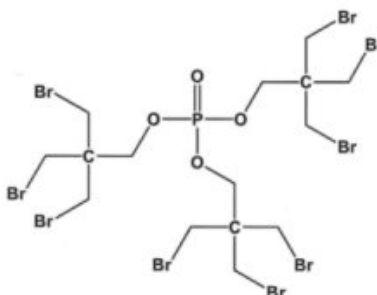
Tab. 5 Charakteristiky FR-245 [54]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah bromu	%	67
Vlhkost	%	0,1

Kombinace aromatického bromu a kyanurátu poskytne vysoce účinný retardér hoření a dobrou tepelnou stabilitu. Významné užití FR - 245 je v ABS nebo HIPS. [53]

FR-372

Po chemické stránce tri-(tri-bromneopentyl)fosfát - $C_{15}H_{24}Br_9PO_4$, Obr. 28, Tab. 7. Teplota tání je 181°C.



Obr. 28 Strukturní vzorec FR-372 [54]

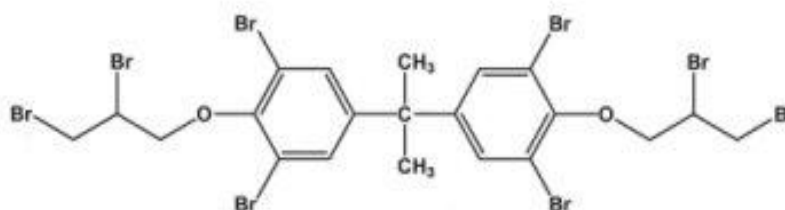
Tab. 6 Charakteristiky FR-372 [54]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah bromu	%	70
Obsah forforu	%	3
Vlhkost (při 282°C)	%	1

FR-372 aditivní retardér hoření vyvinutý k aplikaci s PP a HIPS, má vynikající stabilitu vůči UV a světelnému záření. Kombinace vysokého obsahu bromu (70 %) a fosforu (3 %) přispěla k vynikající efektivitě retardéru. Chemická struktura částí s bromem odpovídá za dobrou UV a světelnou stabilitu. [54]

FR-720

Je to retardér založený na bázi bromu (Obr. 29, Tab. 8), Jedná se o vysoce účinný retardér hoření.



Obr. 29 Strukturální vzorec FR 720 [55]

Tab. 7 Charakteristiky FR 720 [57]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah bromu	%	67,6%
Vlhkost	%	0,2

Byl používán pro elektronické vybavení, nezníčitelné vodní vedení a kuchyňské víčka. Měl i jiné další možné uplatnění, ale nedávno byl vydán zákaz jeho používání. [55]

MARTINAL® OL-104 LE

Jedná se o $\text{Al}(\text{OH})_3$, Tab. 9. Hodí se pro použití v elektronice. [56]

Tab. 8 Charakteristiky Martinal OL-104 LE [56]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah $\text{Al}(\text{OH})_3$	%	99,4
Vlhkost (při 105°C)	%	max. 0,35
Velikost částic d50	μm	1,3-2,3

R-FLAM 5

Jedná se o koncentrát Sb_2O_3 na EVA určený do směsí s halogenovanými retardéry hoření (Tab. 10). Je zvláště používán tam, kde použití práškového Sb_2O_3 by ohrožovalo zdraví zaměstnanců.

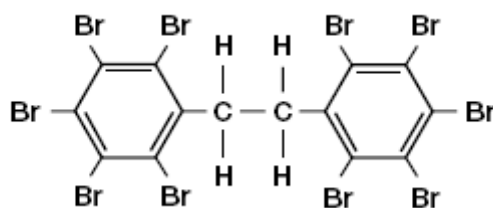
Tab. 9 Charakteristiky R-Flam 5 [57]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah Sb_2O_3	%	80
Teplota měknutí	°C	90
Zpracovatelská teplota	°C	280

Používá se do směsí HIPS nebo ABS určených k výrobě počítačových pouzder, protože zlepšuje zpracovatelnost. [57]

SAYTEX® 8010

Po chemické stránce etan-1,2-bis(5-bromfenyl), je to produkt obsahující vysokou úroveň aromatického bromu, Obr. 30, Tab. 11. Počáteční bod taní 350 °C.



Obr. 30 Strukturní vzorec Saytex 8010 [58]

Tab. 10 Charakteristiky Saytex 8010 [58]

PARAMETR	JEDNOTKA	HODNOTA
Obsah bromu	%	82,3
Vlhkost (při 314°C)	%	1
Velikost částic	μm	5,63

Díky chemické struktuře je vysoce tepelně stabilní, vykazuje dobrou odolnost vůči UV záření a z toho důvodu se používá tam, kde je potřebná vysoká stálost barev. Je vhodný k použití do výrobků určených k recyklaci. Saytex není toxický ani teratogenní a ve výsledku není škodlivý. Je používán ve velkém rozsahu, také pro styrenové polymery a elastomery. [58]

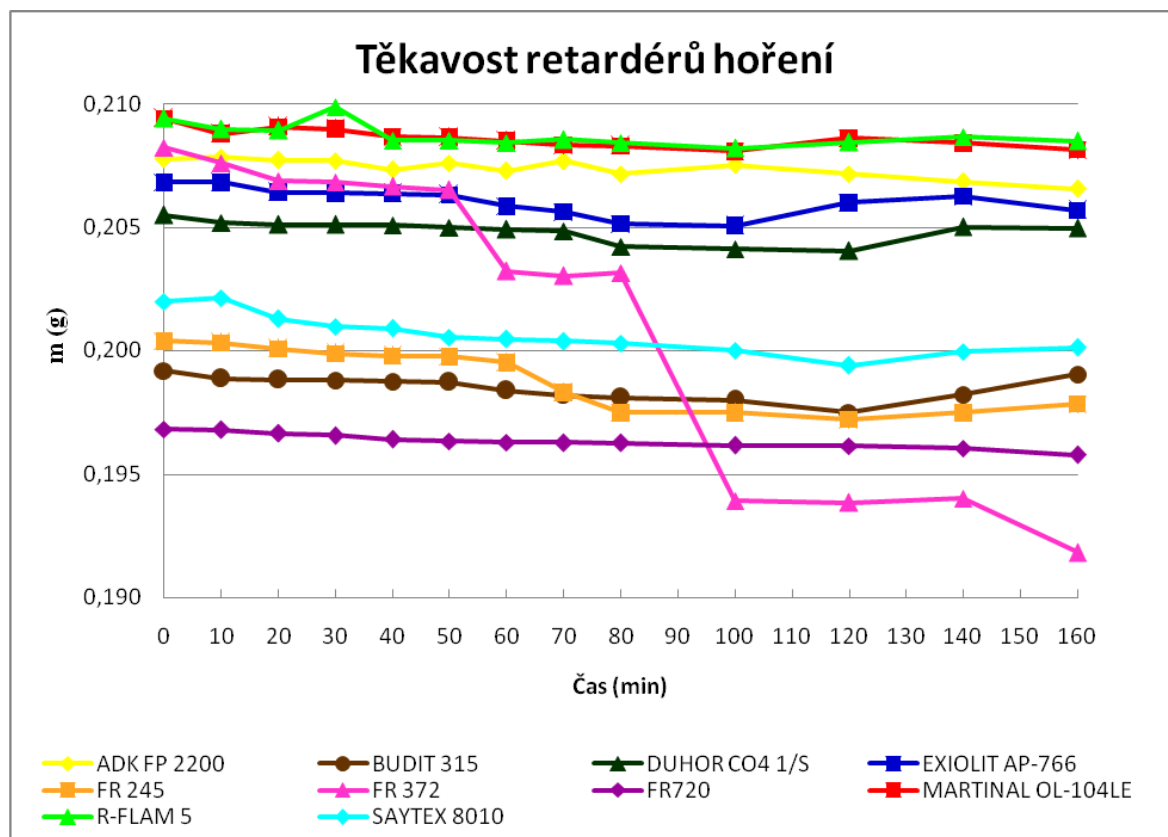
5.2 Podmínky experimentu

Na Petriho misce navážíme s přesností na 4 desetinná místa 0,2 g retardéru. Misku vložíme do sušárny vytemperované na předepsanou teplotu $T=150\text{ }^{\circ}\text{C}$. V počáteční fázi experimentu (tj. 1:20 hod) vážíme vzorky každých 10 min, další 1:20 hod po 20 minutách. Dále bylo měřeno v 3-4 denních intervalech. Po uplynutí daného časového intervalu jsme nechali misku vychladnout v exsikátoru a pak zvažili na analytických váhách.

5.3 Výsledky experimentu

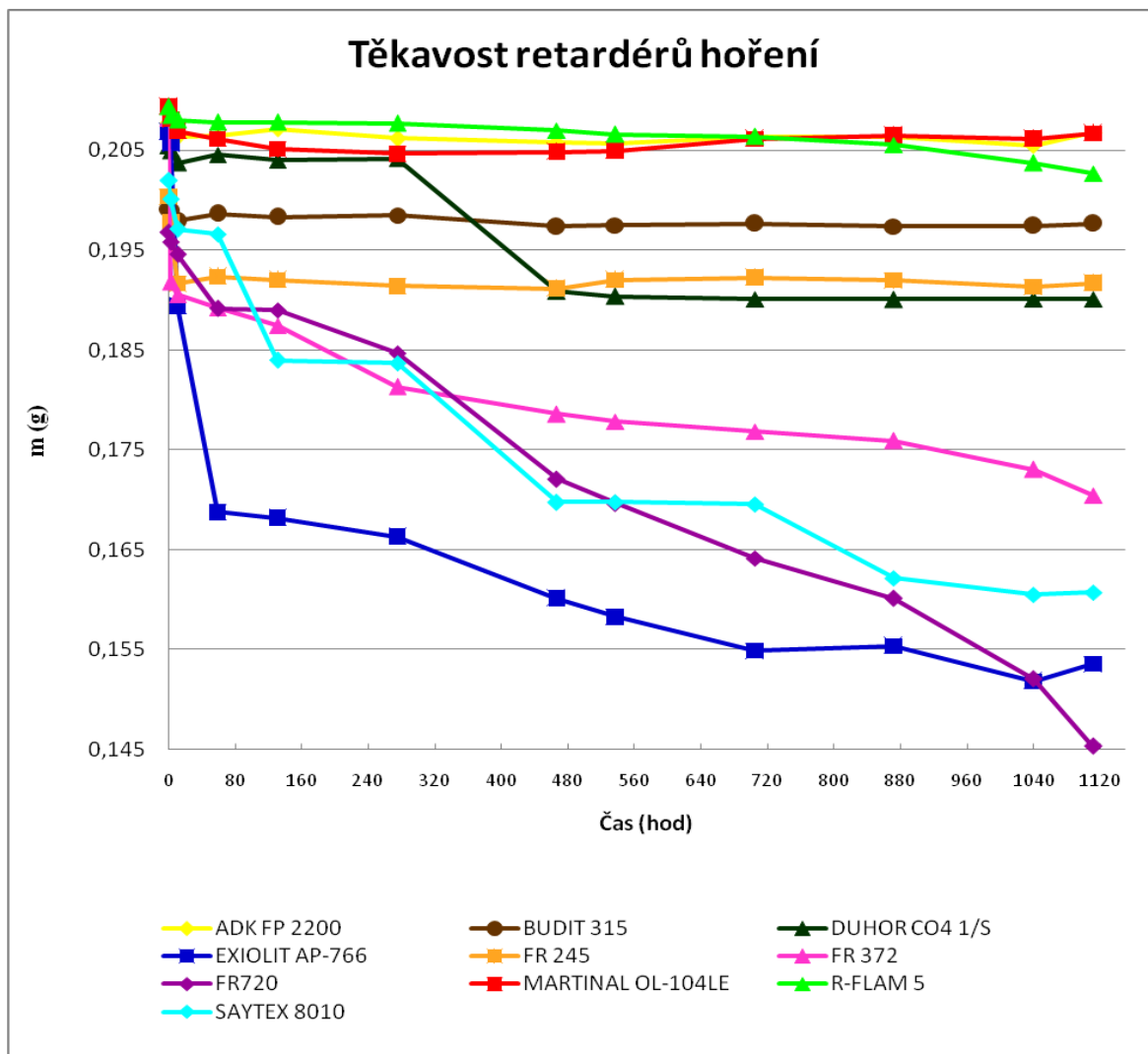
5.3.1 Hmotnostní úbytek retardéru hoření – těkavost

V grafu jsou vyneseny výsledky počáteční fáze měření. Tabulky naměřených hodnot viz. Příloha II.



Graf 1 Těkavost retardérů hoření – počáteční fáze měření

Z grafu 1 můžeme pozorovat hmotnostní úbytek jednotlivých vzorků retardérů hoření, který byl měřen v krátkých časových intervalech, dokud se významně lišily hodnoty mezi jednotlivými měřeními. Největší hmotnostní úbytek byl pozorovatelný u vzorku FR-372, 7,9 % za 160 hod. Druhý největší úbytek byl u vzorku FR 245 a to 1,3 % za 160 hod. Jednotlivé úbytky hmotnosti u ostatních vzorků byly do jednoho procenta za 160 hodin viz. Příloha II.



Graf 2 Těkavost retardérů hoření

Graf 2 znázorňuje hmotnostní úbytek jednotlivých vzorků po dobu 1 112 hodin tj. cca 46 dnů. Největší úbytek hmotnosti je patrný u vzorku FR-720 s 6,2 % po 275 hod. V průběhu dalšího měření byl zaznamenán rapidní pokles hmotnosti o 26,2 % po 1 112 hod. Podobný průběh křivky můžeme pozorovat ještě u vzorku Saytex 8010, tj. 9,1 % po 275 hod. a 20,4 % po 1 112 hod.

Po FR-720 následuje Exiolit s 19,6 % po 275 hod. a 25,8 % po 1 112 hod. FR-372 ukázal pokles hmotnosti 12,9 % po 275 hod. a 18,1 % po 1 112 hod.

U ostatních vzorků byl hmotnostní úbytek do 5 % po 275 hod. a do 8 % po 1 112 hod. Viz Příloha III.
















Lze shrnout, že nejmenší těkavost měly vzorky ADK FP 2200 s úbytkem hmotnosti 0,5% po 1 112 hod, BUDIT 315 s 0,8 % po 1 112 hod a MARTINAL OL-104 LE 1,3 % po 1 112 hod, které jsou nejstabilnější. Méně stabilní jsou vzorky R-FLAM 5 s úbytkem hmotnosti 3,2 po 1 112 hod a FR-245 s 4,3%. Na hranici stability je DUHOR CO41/S s úbytkem hmotnosti 7,5% po 1 112 hod. (viz. Tab. 11)

Tab. 11 Hmotnostní úbytky (%), v čase 2,67 hod (160 min), 275 hod a 1 112 hod







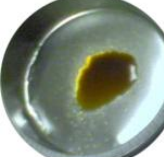








Název / Čas	Δm v %		
	2,67 hod	275 hod	1 112 hod
ADK FP 2200	0,59	0,76	0,48
BUDIT 315	0,08	0,34	0,76
DUHOR CO4 1/S	0,25	0,63	7,48
EXIOLIT AP-766	0,55	19,58	25,75
FR 245	1,28	4,47	4,32
FR 372	7,88	12,93	18,14
FR720	0,53	6,16	26,18
MARTINAL OL-104LE	0,61	2,25	1,28
R-FLAM 5	0,43	0,82	3,20
SAYTEX 8010	0,92	9,06	21,42

5.4 Stálebarevnost retardérů hoření

Tab. 12 Stálobarevnost experimentálně zkoumaných vzorků

Čas/ Vzorek	ADK FP 2200	BUDIT 315	DUHOR CO4 1/S	EXIOLIT AP-766	FR-245
t=0 hod					
t=467 hod					
t=1112 hod					

Tab. 13 Stálobarevnost experimentálně zkoumaných vzorků

Čas/ Vzorek	FR-372	FR-720	MARTINAL OL-104LE	R-FLAM 5	SAYTEX 8010
t=0 hod					
t=467 hod					
t=1112 hod					

Výsledky pozorování změny vzhledu retardérů hoření

Na počátku experimentu byly všechny zkoumané retardéry hoření kromě R-FLAM 5 v práškovém stavu. R-FLAM 5 byl tvořen malými kuličkami. Původní barva všech vzorků byla bílá. Během experimentální zkoušky těkavosti retardérů hoření většina vzorků nezměnila své původní zbarvení. Vyjma retardéru hoření EXIOLIT AP-766, který v prvních dvou hodinách postupně zhnědl, a následně zuhelnatěl. V čase 11 hodin úplně zčernal. V konečné fázi experimentu tento vzorek již tvořil táhlou zuhelnatělou hmotu. Další výrazné změny byly zaznamenány u vzorku R-FLAM 5. Jak již bylo řečeno, tak R-FLAM 5 byl na počátku tvořen bílými kuličkami. Tyto kuličky se již po prvních minutách natavily a slepily v jeden celek. Jejich povrch následně zesklivatěl a mírně zhnědl. S přibývajícím časem, jejich zbarvení tmavlo. Retardér hoření FR-720 byl nejprve bílý prášek, po dvou hodinách změnil konzistenci v nahnědlou taveninu, která na vzduchu ztuhla. Pokud bylo provedeno opětovné zahřátí, tak se stal taveninou. Po vytažení vzorků ze sušárny, bylo pozorováno, že vzorky SAYTEX 8010, FR-245, BUDIT 315 nabírají vzdušnou vlhkost a retardéry hoření EXIOLIT AP-766 a FR-720 nabíraly vlhkost velmi rychle. Tento poznatek byl patrný při vážení.

Původní zbarvení vzorků, jejich změnu po čase 467 hod a v konečném čase 1 112 hod můžeme pozorovat v Tab. 11 a Tab. 12.

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsem se zabývala retardéry hoření se zaměřením na kopolymery styrenu, s důrazem na ABS a HIPS.

Aby bylo možné uvést poznatky o retardačních systémech styrenových polymerů, bylo nejprve potřeba nastudovat problematiku zabývající se těmito oblastmi. Množství informací, které bylo potřeba předložit je obrovské. Z tohoto důvodu byla práce rozdělena do několika kapitol. První kapitola práce byla zaměřená na polymerní matici. Poté jsem se zabývala hořlavostí polymerů a jednotlivými způsoby retardace hoření. Následovala klasifikaci jednotlivých retardérů hoření a přehled firem, které je nabízí.

Retardéry hoření rozdělujeme podle účinku do dvou hlavních skupin a to na aditivní retardéry hoření, které se přidávají během hoření a na reaktivní retardéry hoření, které jsou přidány během syntézy. Retardéry dále dělíme podle chemického složení do několika skupin. Jsou to halogenované retardéry hoření, retardéry na bázi dusíku, na bázi křemíku a na bázi nanočástic. Dále zde řadíme pěnотvorné systémy a ostatní materiály. S vývojem retardérů hoření se jeví do budoucnosti jako nejperspektivnější pro použití retardéry hoření na bázi nanočástic, které dělíme do několika podskupin (plošné, vláknité, kulovité nanomateriály). Významnou skupinu tvoří také minerální nanomateriály, které již v malém množství snižují rychlost hoření a teplotu plamene, dále zabraňují odkapávání polymeru a tím zamezují šíření požáru. V posledních letech se pozornost upírá i na další nanočástice, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, vrstevnaté hydroxidy a polyhedrální oligomerní silsesquioxany. Poslední uvedená skupina retardérů hoření se ukazuje jako velmi zajímavá, díky svým retardačním účinkům.

V této bakalářské práci byla v rámci praktické části měřena těkavost vybraných vzorků retardérů hoření. Výsledky jsou znázorněny v grafech č. 1, 2. Z měření byly vyvozeny následující závěry: mezi nejstabilnější retardéry hoření patří ADK FP 2200, BUDIT 315, MARTINAL OL-104LE, neboť jejich hmotnostní úbytek za měřený čas byl nejmenší. Za relativně stále ještě považujeme retardéry R-FLAM 5, DUHOR CO4 1/S, jejichž hmotnostní rozdíl mezi počáteční a konečnou fází experimentu nebyl příliš vysoký. Podle úbytku hmotnosti považujeme FR 372, SAYTEX 8010, EXIOLIT, AP-766 FR720 za nestabilní retardéry a tudíž málo vhodné pro použití.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] P. Švec, L. Rosík, Z. Horák, F. Večerka, Polystyren a jeho modifikace, SNTL, 368 s, 1. vydání, Praha, 1985
- [2] H. Gibello, Styren a jeho polymery, Státní nakladatelství technické literatury n. p., 216 s, 1. vydání, Praha, 1960
- [3] Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Polystyren> [22. 2. 2009]
- [4] Ing. B. Filipi, Ph.D., Plasty Sdružení požárního a bezpečnostního inženýrství, 48 s, ISBN 80-86634-13-2, 1. vydání, Ostrava, 2003
- [5] M. Starý, I. Pohl, B. Kašík, B. Štekner, Terpolymery ABS, SNTL, 248 s, 1. vydání, Praha, 1977
- [6] Dostupné z: <http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM%20GPC%20092007.pdf> [22. 3. 2009]
- [7] Dostupné z: http://en.wikipedia.org/wiki/File:ABS_resin_formula.PNG [22. 2. 2009]
- [8] Ing. K. Stoklasa, CSc., přednáška z předmětu makromolekulární chemie II
- [9] Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/07.htm [22. 2. 2009]
- [10] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J. M. Lopez-Cuesta, Ph. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials, From fundamentals to nanocomposites, Materials Science and Engineering R63, 100-125 s, 2009,
- [11] P. Caucik, I. Krivosik., A. Naplava, K. Ondrejnicka a kol., Prísady do plastov, Alf Bratislava, 1985
- [12] J. Aguado, D. P. Serrano, Feedstock recycling of plastic wastes Royal Society of Chemistry, Great Britain, 1999
- [13] K. Pielichowski, J. Njuguna, Thermal degradation of polymeric materials, Rapra Technology, 2005, ISBN 185957498X, 9781859574980
- [14] Ş. Moldoveanu, Analytical pyrolysis of synthetic organic polymers, Elsevier, 2005, ISBN 0444512926, 9780444512925

- [15] J. Troitzsch, *Plastics Flammability Handbook, Principles, REgulations, Testing, and Approval*, Hanser, 3. Vydání, 1983, ISBN 1-56990-356-5
- [16] K. S. Betts, *New Thinking On Flame Retardants, Environmental Health Perspectives*, vol. 116, 5, 2008
- [17] H. S. Halim, *Handbook of Polymer Degradation*, Marcel Dekker, New York, 2. Vydání, 773 s, 2000, ISBN 0824703243
- [18] L. Haurie, A. I. Fernandez, J. I. Velasco, J. M. Chimenos, J. R. Tico-Grau, F. Espiell, *Macromol. Symp.* 221, 165, 2005
- [19] S. Levchik, in: A. B. Morgan, C. A. Wilkie (Eds.), *Flame Retardant Polymer Nanocomposites*, Vol. 1, Wiley, Hoboken, 2007
- [20] Dostupné z: <http://www.cefic-efra.com> [22. 2. 2009]
- [21] P. Dufton, *Flame Retardants for Plastics*, Rapra Technology Limited, 2003, ISBN 1859573851, 9781859573853
- [22] Dostupné z: <http://www.specialchem4polymers.com/tc/phosphorus-flame-retardants/index.aspx?id=ppo-hips> [29. 3. 2009]
- [23] A. K. Kulshreshtha, C. Vasile *Handbook of Polymer Blends and Composites*, iSmithers Rapra Publishing, 2002, ISBN 1859572782, 9781859572788
- [24] K. H. Pawlowski, B. Schartel, *Polym. Int.* 56, 1404, 2007
- [25] Dostupné z: <http://toxicology.emtrading.cz/modules.php?name=News&file=article&sid=168> [26. 5. 2009]
- [26] M. Iji, S. Serizawa, *Polym. Adv. Technol.* 9, 593, 1998
- [27] S. Hamdani, C. Longuet, Perrin D., J. M. Lopez-cuesta, F. Ganachaud: *Polymer Degradation and Stability, Flame retardancy of silicone-based materials*, 1-31, 2009
- [28] H. Zhong, Wu D., P. Q. Wei, P. Jiang, Li, J. Hao, *Synthesis, characteristic of a additive-type flame retardant containing silicon and its application in PC/ABS alloy. J Mater* 2007;42(24):10106–12
- [29] H. Zhong, P. Wei, P. Jiang, G. Wang, *Thermal degradation behaviors and flame retardancy of PC/ABS with novel silicon-containing flame retardant. Fire Mater* 2007;31:411–23

- [30] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, *Chem. Mater.* 14, 881, 2002
- [31] A. K. Kulshreshtha, C. Vasile, *Handbook of Polymer Blends and Composites*, iSmithers Rapra Publishing, 2002, ISBN 1859572782, 9781859572788
- [32] T. Lan, *Nanomer Nanoclay as Flame Retardation Additives*, Nanocor,
Dostupné z: www.nanocor.com [21.5.2009]
- [33] Dostupné z: <http://neurophilosophy.files.wordpress.com/2006/08/multiwall-large.jpg>
[21. 5. 2009]
- [34] Dostupné z: http://www.sciencelearn.org.nz/var/sciencelearn/storage/images/contexts/nanoscience/sci_media/images/carbon_nanotubes/51628-1-eng
[21. 5. 2009]
- [35] Dostupné z: http://www-ibmc.u-strasbg.fr/ict/images/CNT_Peptide.jpg [21. 5. 2009]
- [36] Dostupné z: http://comset.clemson.edu/dwsmith/index.php?option=com_content&task=task=view&id=39%0B&Itemid=83 [1. 5. 2009]
- [37] A. K. Kulshreshtha, C. Vasile, *Handbook of Polymer Blends and Composites*, iSmithers Rapra Publishing, 2002, ISBN 1859572782, 9781859572788
- [38] Dostupné z: <http://www.chmaterials.com/intumescent-materials.htm> [21. 5. 2009]
- [39] Dostupné z: <http://www.astroflame.com/intumescent.html> [22. 5. 2009]
- [40] Dostupné z: http://delphi.com/manufacturers/dti/licensing/intumescent_material
[6. 5. 2009]
- [41] Dostupné z: <http://www.plasticsadditivesandcompoundingbuyersguide.com/>
[6. 5. 2009]
- [42] I. Lerner, "FR Market Down but Not Out, Albemarle Stays the Course." *Chemical Market Reporter*. December 10, 2001 p. 12
- [43] Dostupné z: http://www.albemarle.com/Products_and_services/Polymer_additives/
[6. 5. 2009]
- [44] Dostupné z: [Flame_retardants/Flame_retardants_application_selector/Solid_thermoplastics/](http://www.albemarle.com/Products_and_services/Polymer_additives/Flame_retardants/Flame_retardants_application_selector/Solid_thermoplastics/) [20. 4. 2009]
- [45] Dostupné z: <http://www.budenheim.es/en/indexa.php?con=retardants10> [20. 4. 2009]
- [46] Dostupné z: <http://www.perrite.com> [22. 5. 2009]

- [47] Dostupné z: <http://www.sfnano.com/index.html> [22. 5. 2009]
- [48] Dostupné z: <http://www.hybridplastics.com> [24. 5. 2009]
- [49] Firemní materiály ADEKA PALMAROLE: materiálový list ADK STAB FP-2200
- [50] Firemní materiály BUDENHEIM: materiálový list BUDIT 315 Flame retardant
- [51] Firemní materiály Duslo: materiálový list DUHOR C-O41/S
- [52] Firemní materiály Clariant: materiálový list EXIOLIT AP 766(TP)
- [53] Firemní materiály DSBG: materiálový list FR-245
- [54] Firemní materiály DSBG: materiálový list FR-370,372
- [55] Firemní materiály ICL INDUSTRIAL PRODUCTS: materiálový list FR-720
- [56] Firemní materiál ALBEMARLE: materiálový list Martinal OL-104 LE
- [57] Firemní materiály: <http://www.areton.com/products.asp?id=71> (24. 5. 2009)
- [58] Firemní materiál ABERMARLE: materiálový list SAYTEX 8010 Flame retardant

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AA	Kyselina akrylová
ABS	Akrylonitril-butadien-styren
APB	Pentaboritan ammoný
APP	Fosforečnan amonný
ATH	Hydroxid hlinitý - obchodní název
BHDB	Bis(hydroxyldeoxy)benzoin
BDP	Bis(bifenyl)fosforečnan
CNTS	Uhlíkové nanotrubičky
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid
DPA	9-(9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthren-10-oxid) kyselina propionová
EVA	Kopolymery etylénu s vinylacetátem
HDCCD	Hexabrom-cyklododekan
HIPS	Houževnatý polystyren
HRR	Rychlost uvolňování tepla
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LOI	Kyslíkové číslo
MDH	Hydroxid hořečnatý - obchodní název
NMDMS	N- β -(aminoethyl)- γ -aminopropyl methyl dimethoxy silan
PA	Polyamid
PC	Polykarbonát
PDBE	Polybromovaný-diphenyl-ether
PDMS	Polydimetylsiloxan

PE	Polyetylén
PE-HD	Vysokohustotní polyetylén
PET	Polyetylentereftalát
PMMA	Polymetylmetakrylát
PP	Polypropylen
POSS	Polyhedrální oligomerní silsesquioxany
PS	Polystyren.
PUR	Polyuretan
RDP	Resorcinol-difosfát
SAN	Styren-akrylonitril
SiN	Kopolymer N-b-(aminoetyl)-c-aminopropylmetyldometyloxysilan dimethoxyl siloxanu
TBBPA	Tetrabrom-bisfenol A
TBPA	Tetrabrom-anhydridkyselinyftalové
TPP	Trifenyl-fosforečnan
VMDMS	Vinylmethyldimethoxy silanu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Strukturní vzorec styrenu [3]	11
Obr. 2	Mikrofázová struktura houževnatých polystyrenových plastů	13
Obr. 3	Průběh inverze fází při přípravě houževnatého polystyrenu [1]	15
Obr. 4	Strukturní vzorce složek ABS [7].....	16
Obr. 5	Schéma vztahu mechanických vlastností ABS k obsahovým složkám.	17
Obr. 6	Strukturní vzorec SAN [9].....	18
Obr. 7	Zápalný trojúhelník – základní schéma principu hoření [10]	21
Obr. 8	Termo-oxidační degradace PS s přidavkem bromovaného retardéru hoření. [13]	23
Obr. 9	Funkce retardérů hoření [16]	24
Obr. 10	Endotermický rozklad $\text{Al}(\text{OH})_3$, ohřev $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, d - velikost částic [10]	27
Obr. 11	Princip účinku $\text{Al}(\text{OH})_3$ [10]	28
Obr. 12	Struktura halogenovaných retardérů [10]	31
Obr. 13	Vznik pyrofosforečnanu z kyseliny fosforečné [10]	32
Obr. 14	Vznik dvojných vazeb [10]	33
Obr. 15	Dvě krystalické formy APP: krátký řetězec APP I (méně tepelně stabilní) a dlouhý řetězec APP II	33
Obr. 16	Strukturní vzorce BDP, RDP [10]	34
Obr. 17	Struktura melaminu [25].....	34
Obr. 18	Syntéza retardéru DPA-SiN.....	36
Obr. 19	Syntéza retardéru DVN z reakce DOPO [10].....	37
Obr. 20	Hoření nanokompozitu EVA/jíl [32].....	38
Obr. 21	Princip retardace hoření v polymer/jíl nanokompozitech [29]	39
Obr. 22	Závislost HRR na čase. [10]	39
Obr. 23	Retardační systém na bázi nanojílů a fosforu. [32]	40
Obr. 24	Uhlíkové nanotrubičky [33,34,35].....	41
Obr. 25	Polyhedrální oligomerní silsesquioxan [36]	41
Obr. 26	Spotřeba retardérů hoření v roce 2006 [42].....	43
Obr. 27	Struktura FR-245 [53]	49
Obr. 28	Strukturní vzorec FR-372 [54]	49

Obr. 29 Strukturní vzorec FR 720 [55].....	50
Obr. 30 Strukturní vzorec Saytex 8010 [58].....	52

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Charakteristiky ADK FP-2200 [49].....	47
Tab. 2 Charakteristiky Budít 315 [50]	47
Tab. 3 Charakteristiky Duhor C-041/S [51]	48
Tab. 4 Charakteristiky Exiolit AP-766 [52].....	48
Tab. 5 Charakteristiky FR-245 [54].....	49
Tab. 6 Charakteristiky FR-372 [54].....	50
Tab. 7 Charakteristiky FR 720 [57]	50
Tab. 8 Charakteristiky Martinal OL-104 LE [56].....	51
Tab. 9 Charakteristiky R-Flam 5 [57].....	51
Tab. 10 Charakteristiky Saytex 8010 [58]	52
Tab. 11 Hmotnostní úbytky (%), v čase 2,67 hod (160 min), 275 hod a 1 112 hod.....	55
Tab. 12 Stálobarevnost experimentálně zkoumaných vzorků	56
Tab. 13 Stálobarevnost experimentálně zkoumaných vzorků	56

SEZNAM GRAFŮ

Graf 1 Těkavost retardérů hoření – počáteční fáze měření	53
Graf 2 Těkavost retardérů hoření	54

SEZNAM PŘÍLOH

PI: TABULKA PRODUKTŮ FIRMA ABEMARLE COMPORATION

PII: TABULKY NAMĚŘENÝCH HODNOT – POČÁTEČNÍ FÁZE

PIII: TABULKY NAMĚŘENÝCH HODNOT

PŘÍLOHA P I: TABULKA PRODUKTŮ FIRMA ALBEMARLE CORPORATION.

Tab. 1 Produkty firmy Albemarle Corporation

ABS			
Product	Chemical Name	Form	% Br (theoretical)
NcendX P-30	Bisphenol A Bis-(Diphenyl Phosphate)	Colorless Liquid	n/a (8.9% Phosphorus)
SAYTEX 102E	Decabromodiphenyl oxide	White Powder	83
SAYTEX 120	Tetradecabromodiphenoxy benzene	White Powder	82
SAYTEX 8010	Ethane-1,2-bis(pentabromophenyl)	White Powder	82
SAYTEX BT-93	Ethylene bis-tetrabromophthalimide	Yellow Powder	67
SAYTEX BT-93W	Ethylene bis-tetrabromophthalimide	White Powder	67
SAYTEX CP-2000	Tetrabromobisphenol A Improved SAYTEX RB-100 designed for 6-sigma quality	White Powder	59

Tab. 2 Produkty firmy Albemarle Corporation

HIPS				
Product	Chemical Name	Form	% Br (theoretical)	Median Particle Size (µm)
NcendX P-30	Bisphenol A Bis-(Diphenyl Phosphate)	Colorless Liquid	n/a (8.9% Phosphorus)	n/a
SAYTEX 102E	Decabromodiphenyl Oxide	White Powder	83	n/a
SAYTEX 120	Tetradecabromo- diphenoxybenzene	White Powder	82	n/a
SAYTEX 8010	Ethane-1,2-bis(pentabromophenyl)	White Powder	82	n/a
SAYTEX BT-93	Ethylene bis- tetrabromophthalimide	Yellow Powder	67	n/a
SAYTEX BT-93W	Ethylene bis- tetrabromophthalimide	White Powder	67	n/a
SAYTEX HP-900	Hexabromocyclo- dodecane	White Powder or Granules	75	n/a
SAYTEX HP-900S	Hexabromocyclo- dodecane	White Powder	70.2	n/a
SAYTEX CP-2000	Tetrabromobisphenol A Improved SAYTEX RB-100 designed for 6-sigma quality	White Powder	59	n/a
MAGNIFIN H-5 A	Magnesium Hydroxide	Surface-Treated White Powder	n/a	1.25-1.65
MAGNIFIN H-10 A	Magnesium Hydroxide	Surface-Treated White Powder	n/a	.65-.95
SAYTEX HP900SG	stabilized hexabromocyclododecane	White Granules	70.22	n/a

PŘÍLOHA P II: TĚKAVOST – POČÁTEČNÍ FÁZE MĚŘENÍ

Tab. 1 Těkavost – počáteční fáze měření, t_{\max} = 160 min.

Vzorek/Čas(min)	m(g)													Δm v %
	0	10	20	30	40	50	60	70	80	100	120	140	160	
ADK FP 2200	0,20777	0,20783	0,20771	0,20770	0,20734	0,20759	0,20727	0,20768	0,20717	0,20752	0,20716	0,20685	0,20655	0,59
BUDIT 315	0,19918	0,19887	0,19883	0,19880	0,19875	0,19873	0,19839	0,19819	0,19810	0,19800	0,19750	0,19821	0,19903	0,08
DUHOR CO4 1/S	0,20548	0,20518	0,20511	0,20510	0,20509	0,20499	0,20490	0,20484	0,20422	0,20411	0,20404	0,20500	0,20496	0,25
EXIOLIT AP-766	0,20682	0,20681	0,20642	0,20638	0,20636	0,20631	0,20585	0,20562	0,20514	0,20506	0,20600	0,20625	0,20568	0,55
FR 245	0,20039	0,20031	0,20007	0,19987	0,19978	0,19976	0,19951	0,19830	0,19749	0,19748	0,19721	0,19749	0,19783	1,28
FR 372	0,20823	0,20760	0,20688	0,20683	0,20664	0,20651	0,20322	0,20303	0,20314	0,19391	0,19383	0,19400	0,19182	7,88
FR720	0,19682	0,19679	0,19664	0,19656	0,19641	0,19632	0,19629	0,19627	0,19626	0,19615	0,19614	0,19605	0,19577	0,53
MARTINALOL-104LE	0,20940	0,20878	0,20906	0,20898	0,20866	0,20864	0,20849	0,20833	0,20829	0,20807	0,20861	0,20841	0,20813	0,61
R-FLAM 5	0,20941	0,20896	0,20892	0,20987	0,20852	0,20851	0,20842	0,20855	0,20842	0,20821	0,20843	0,20866	0,20850	0,43
SAYTEX 8010	0,20199	0,20213	0,20128	0,20098	0,20090	0,20054	0,20046	0,20038	0,20029	0,20000	0,19939	0,19996	0,20013	0,92

PŘÍLOHA III:TĚKAVOST

Tab. 1 Těkavost, $t_{\max} = 275$ hod.

Vzorek/Čas (hod)	m (g)						Δm v %
	0	2,67 (160min)	11	59	131	275	
ADK FP 2200	0,20777	0,20655	0,20640	0,20645	0,20717	0,20620	0,76
BUDIT 315	0,19918	0,19903	0,19792	0,19864	0,19831	0,19850	0,34
DUHOR CO4 1/S	0,20548	0,20496	0,20372	0,20457	0,20403	0,20418	0,63
EXIOLIT AP-766	0,20682	0,20568	0,18940	0,16878	0,16818	0,16632	19,58
FR 245	0,20039	0,19783	0,19167	0,19235	0,19203	0,19143	4,47
FR 372	0,20823	0,19182	0,19057	0,18922	0,18744	0,18131	12,93
FR720	0,19682	0,19577	0,19456	0,18919	0,18898	0,18469	6,16
MARTINAL OL-104LE	0,20940	0,20813	0,20695	0,20615	0,20514	0,20468	2,25
R-FLAM 5	0,20941	0,20850	0,20806	0,20785	0,20785	0,20770	0,82
SAYTEX 8010	0,20199	0,20013	0,19711	0,19662	0,18399	0,18369	9,06

Tab. 2 Těkavost, $t_{\max} = 1\ 112$ hod.

Vzorek/Čas(hod)	Δm (g)						Δm v %
	467	537	705	872	1 040	1 112	
ADK FP 2200	0,20580	0,20566	0,20631	0,20635	0,20551	0,20677	0,48
BUDIT 315	0,19737	0,19752	0,19764	0,19741	0,19744	0,19767	0,76
DUHOR CO4 1/S	0,19089	0,19039	0,19009	0,19008	0,19009	0,19010	7,48
EXIOLIT AP-766	0,16012	0,15829	0,15489	0,15536	0,15182	0,15356	25,75
FR 245	0,19116	0,19202	0,19228	0,19200	0,19133	0,19173	4,32
FR 372	0,17859	0,17786	0,17687	0,17590	0,17302	0,17046	18,14
FR720	0,17208	0,16965	0,16414	0,16014	0,15203	0,14530	26,18
MARTINAL OL-104LE	0,20486	0,20496	0,20616	0,20651	0,20619	0,20671	1,28
R-FLAM 5	0,20699	0,20660	0,20638	0,20559	0,20374	0,20272	3,20
SAYTEX 8010	0,16976	0,16979	0,16957	0,16218	0,16051	0,16075	20,42